



**Synthese und Eigenschaften von Phenothiazinyl-
Merocyaninen mit konjugierten und nichtkonjugierten
Donoren für neuartige DSSC-Farbstoffe**

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

Lucilla Levi

aus Mailand

Düsseldorf, Dezember 2015

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 Müller
Korreferent: PD Dr. Klaus Schaper
Tag der mündlichen Prüfung: 19. Januar 2016

Dedicata alla mia famiglia

Die vorliegende 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 01.12.2015

Lucilla Levi

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2012 bis Dezember 2015 am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf unter der Anleitung von Prof. Dr. Thomas J. J. Müller angefertigt.

Danksagung

Zunächst gilt mein Dank Prof. Dr. Thomas J.J. Müller für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die interessante und herausfordernde Aufgabenstellung. Ganz besonders möchte ich mich für die hervorragende fachliche Betreuung während meiner Arbeit bedanken.

Bei Herrn PD Dr. Klaus Schaper bedanke ich mich für die Begutachtung dieser Arbeit und die Hilfestellungen bei der Aufnahme und der Auswertung einiger NMR-Spektren.

Allen aktuellen und vielen ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die freundschaftliche und tolle Atmosphäre während und auch neben der Arbeitszeit. Besonders hervorheben möchte ich hierbei meine Büronachbarin Dr. Ella Damke und meinen Laborpartner Dr. Tim Meyer für ihre Unterstützung und Ideen, die zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben. Außerdem bedanke ich mich für deren intensive Korrektur dieses Manuskripts. Weiterhin danke ich meinen Laborkollegen Janis Dohe und Tobias Deden für die tolle Arbeitsatmosphäre im Labor, die Unterstützung im Laboralltag, die gute Musik und das Nachfüllen des Papierspenders.

Bei meinen Bachelorstudenten Sven Scheuren, Lars May und Jonas Niedballa bedanke ich mich für ihr Engagement.

Ein großer Dank geht auch an Frau Maria Beuer für die stetige Hilfsbereitschaft bei der nicht trivialen und besonders zeitaufwändigen Aufnahme vieler NMR-Spektren. Weiterhin danke ich auch allen technischen Assistenten/innen, insbesondere Heidi Webers, Dagmar Koschel, Dagmar Riedl und Eric Schönstein, die zu einem glatten Verlauf meiner experimentellen Arbeiten beigetragen haben. Weiterhin möchte ich mich für die Aufnahme der Massenspektren bei den Mitgliedern der Massenspektrometrischen Abteilung bedanken.

Mein besonderer Dank geht an Dr. Bernhard Mayer für die Hilfeleistung in den technischen Angelegenheiten und vor allem für die grenzenlose Hilfe bei der Durchführung und der Auswertung von quantenchemischen Berechnungen.

Meiner Familie danke ich für ihre Unterstützung, die mein Studium im Ausland und damit die vorliegende Arbeit in dieser kurzen Zeitspanne ermöglicht hat.

Zu guter Letzt danke ich meinem Lebenspartner Herrn Sascha Fröbel nicht nur für die Korrektur dieser Arbeit und der Hilfe bei photophysikalischen Problemen, sondern besonders für seine Geduld und sein Verständnis während dieser intensiven Zeit.

Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert oder in Form von Vorträgen oder Postern auf Fachtagungen präsentiert.

Publikationen in Fachzeitschriften

- L. Levi, S. Scheuren, T.J.J. Müller
„A Novel *N*-Benzylation of Phenothiazine with Benzyl Alcohols Activated by *n*-Propylphosphonic Acid Anhydride (T3P®)”
Synthesis **2014**, *46*, 3059-3066.

Im Zeitraum meiner Promotionsstudien erschienen zusätzlich folgende Publikationen, die jedoch nicht Teil der vorliegenden Arbeit sind:

- L. Levi, T. J. J. Müller
„Multicomponent Syntheses of Functional Chromophores”
Chem. Soc. Rev. – *Manuscript accepted*
- S. Fröbel, L. Levi, S. Ulamec, P. Gilch
„Photoinduced Electron Transfer between Psoralens and DNA: Influence of DNA Sequence and Substitution”
ChemPhysChem **2015**, DOI: 10.1002/cphc.201500889.

Mündliche Präsentation

„A Novel Approach to Dyes for DSSC - Synthesis and Properties of Non-Conjugated Phenothiazine Based Chromophores“ *Conjugated Oligomers and Polymers* **2015**, Würzburg.

Poster Präsentationen

- „Non-Conjugated Diphenothiazine Based Merocyanine Chromophores“ *24. Lecture Conference on Photochemistry* **2014**, Köln.
- „Novel T3P® Mediated Condensation Reaction of Alcohols with Secondary Amines” *ORCHEM* **2014**, Weimar.
- „Phenothiazine Based Merocyanine Chromophores for DSSC” *Central European Conference on Photochemistry* **2014**, Bad Hofgastein (Österreich).
- „Synthesis and Electronic Properties of Non-Conjugated Oligophenothiazines” *Conjugated Oligomers and Polymers* **2013**, Würzburg.

Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung	1
1.1 Abstract	4
2. Einleitung und Aufgabenstellung	7
3. Allgemeiner Teil	13
3.1 Literaturübersicht zu Phenothiazin	13
3.1.1 Struktur und elektronische Eigenschaften	13
3.1.2 Synthese des Phenothiazins	15
3.1.3 Anwendungsgebiete	17
3.2 Literaturübersicht zu Propylphosphonsäureanhydrid (T3P®)	21
3.3 Literaturübersicht zu Synthesestrategien und -methoden	24
3.3.1 Multikomponentensynthesen	24
3.3.2 Suzuki-Kupplung	26
3.3.3 Knoevenagel-Kondensation	28
3.4 Literaturübersicht zu Solarzellen	31
3.4.1 Allgemein	31
3.4.2 Farbstoffsensibilisierte Solarzellen	34
3.4.2.1 Aufbau	34
3.4.2.2 Metallhaltige Chromophore	38
3.4.2.3 Metallfreie organische Chromophore	40
3.5 Methoden	46
3.5.1 Cyclovoltammetrie	46
3.5.2 Absorptionsspektroskopie	50
3.5.3 Fluoreszenzspektroskopie	51
3.5.4 Farbstoffsensibilisierte Solarzellen (DSSC)	52
3.5.4.1 Aufbau	52
3.5.4.2 Wellenlängenabhängige Photon-zu-Elektron Umwandlungseffizienz	54
3.5.4.3 Gesamteffizienz und Füllfaktor	55
3.6 Ergebnisse und Diskussion	57
3.6.1 Arbeiten zur T3P-aktivierten Kondensationsreaktion	57

3.6.1.1	Charakterisierung der Kondensationsprodukte 2	66
3.6.2	Synthese der Vorstufen	69
3.6.3	Synthese nichtkonjugierter Diphenothiazine	73
3.6.3.1	Strukturaufklärung der donorsubstituierten Diphenothiazine 9e,f	79
3.6.3.2	Elektrochemische und photophysikalische Eigenschaften der nichtkonjugierten Diphenothiazine 9	83
3.6.3.3	Geometrieoptimierungen und quantenchemische Betrachtungen	86
3.6.4	Synthese der Diphenothiazin-Merocyanin-Chromophore	88
3.6.4.1	Strukturaufklärung der Chromophore 12	99
3.6.4.2	Elektrochemische und photophysikalische Eigenschaften der Merocyanin-Chromophore 12	106
3.6.4.3	Geometrieoptimierung und quantenchemische Betrachtungen	116
3.6.4.4	Farbstoffsensibilisierte Solarzellen der Chromophore 12	121
3.7	Ausblick	128
4.	Anhang	131
4.1	Versuche zur Darstellung von nichtkonjugierten Triphenothiazinen	131
4.2	Versuche zur Cyclisierung	133
5.	Experimenteller Teil	137
5.1	Angaben zu allgemeinen Versuchsbedingungen und Analytik	137
5.2	Allgemeine Vorschrift (AV1) zur Kondensation von Alkoholen mit sekundären Aminen	139
5.2.1	Spektroskopische Daten der Verbindungen 2a-q	141
5.3	Darstellung von 10-Hexyl-7-(<i>p</i> -tolyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin-3-carbaldehyd ¹⁹⁴ (5e) ...	153
5.4	Allgemeine Vorschrift (AV2) zur Reduktion von Aldehyden 5 zu den entsprechenden Alkoholen 6	154
5.4.1	Spektroskopische Daten der Phenothiazinalkohole 6a-e	154
5.5	Darstellung der 10 <i>H</i> -Phenothiazin-carbaldehyde 8a-b	158
5.5.1	Methode 1: Direkte Transformation	158
5.5.1.1	Allgemeine Vorschrift (AV3) zur direkten Darstellung <i>N</i> -unsubstituierter Carbaldehyde 9a-b	158
5.5.1.2	Spektroskopische Daten der <i>N</i> -unsubstituierter Carbaldehyde 8a-b	159
5.5.2	Methode 2: Über die Schützung des Amins	160

5.5.2.1 Allgemeine Vorschrift (AV4) zur Einführung der Boc-Schutzgruppe an 10 <i>H</i> -Phenothiazinen.....	160
5.5.2.2 Spektroskopische Daten der Boc-geschützten Phenothiazine 7c-d	160
5.5.2.3 Allgemeine Vorschrift (AV5) zur Herstellung von Aldehyden aus den entsprechenden Bromiden	162
5.5.2.4 Allgemeine Synthesevorschrift (AV6) zur Entfernung der Boc-Schutzgruppe	164
5.6 Darstellung nichtkonjugierter Diphenothiazine 9.....	165
5.6.1 Darstellung mittels der T3P-aktivierten Kondensation	165
5.6.1.1 Allgemeine Vorschrift (AV7) zur Kondensation zweier Phenothiazine	165
5.6.1.1 Spektroskopische Date der nichtkonjugierten Diphenothiazine 9a-e,g	166
5.6.2 Darstellung mittels der Ein-Topf-Synthese.....	171
5.6.2.1 10-Hexyl-3-[[3-(<i>p</i> -tolyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin-10-yl]methyl]-10 <i>H</i> -phenothiazin (9f)	171
5.6.2.2 10-Benzyl-3-(<i>p</i> -tolyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin (10)	173
5.7 Darstellung von 3[10-Benzyl-7-(<i>p</i>-tolyl)-10<i>H</i>-phenothiazin-3-yl]-2-(4-nitrophenyl)acrylnitril (11)	174
5.8 Allgemeine Vorschrift (AV8) zur Darstellung der Merocyanin-Chromophore 12 .	175
5.8.1 Spektroskopische Daten der Chromophore 12a-n	177
5.9 {10-[(10-Hexyl-10<i>H</i>-phenothiazin-3-yl)methyl]-10<i>H</i>-phenothiazin-3-yl}methanol (15)	191
6. Molekülverzeichnis	193
7. Literaturverzeichnis.....	203

Abkürzungsverzeichnis

[]	Katalytische Mengen
a.u.	<i>Arbitrary units</i> ; Beliebige Einheit
Alkyl	Alkylrest
Ar	Arylrest
Äq.	Äquivalente
AM	<i>Air Mass</i> ; Luftmasse
B3LYP	Becke drei Parameter Hybridfunktional, Korrelationsfunktional von <i>Lee, Yang</i> und <i>Parr</i>
ber.	berechnet
Boc	<i>tert</i> -Butoxycarbonyl (Schutzgruppe)
^t Bu	<i>tert</i> -Butylrest
ⁿ BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
C _{14,10}	Schematische Abkürzung des Schwalbenschwanzsubstituenten: -CH ₂ CH(C ₁₀ H ₂₁)C ₁₂ H ₂₅
CIR	<i>Coupling-isomerization reaction</i> ; Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion
CoConS	<i>Coupling-condensation sequence</i> ; Kupplungs-Kondensationssequenz
COSY	<i>Correlated spectroscopy</i> (2D-NMR-Experiment)
CT	<i>Charge-Transfer</i> ; Ladungstransfer
CV	Cyclovoltammetrie
dba	Dibenzylidenaceton
DEPT	<i>distorsionsless enhancement by polarization transfer</i> (NMR-Experiment)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMAP	Dimethylaminopyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMFc	Decamethylferrocen
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSSC	<i>Dye sensitized solar cell</i> ; Farbstoffsensibilisierte Solarzelle
EA	Elementaranalyse
EI	Elektronenstoßionisation
eq.	<i>equivalent</i>
ESI	Elektronensprayionisation
ESR	Elektronenspinresonanz
<i>et al.</i>	und andere
Ex	<i>Excitation</i> ; Anregung

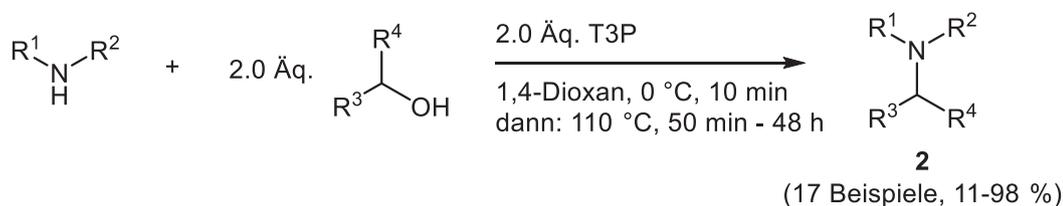
Fc	Ferrocen
FF	Füllfaktor
FTO	<i>Fluorine doped tin oxide</i> ; Fluordotiertes Zinnoxid
gef.	gefunden
ⁿ Hex	<i>n</i> -Hexyl
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i> : höchstes bestztes Molekülorbital
HR	<i>High resolution</i> ; hochaufgelöst
IPCE	<i>Incident Photon-to-Current Efficiency</i> ; Wellenlängenabhängige Photon zu Elektron Umwandlungseffizienz
IR	Infrarot
ITO	<i>Indium tin oxide</i> ; Indiumzinnoxid
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> ; Internationale Union für reine und angewandte Chemie
ⁿ J	Kopplungskonstante über n Bindungen
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i> ; niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
MALDI	<i>Matrix-assisted Laser Desorption/Ionisation</i> ; Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation
MCR	<i>Multicomponent reaction</i> ; Multikomponentenreaktion
Me	Methyl
MLCT	<i>Metall-to-Ligand-Charge-Transfer</i> ; Metall zu Ligand Ladungstransfer
MS	Massenspektrometrie
MW	Mikrowellenbestrahlung
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NHE	<i>Normal hydrogen electrode</i> ; Standardwasserstoffelektrode
n.i.	nicht isoliert
NIR	Nahinfrarot
NMP	<i>N</i> -Methylpyrrolidon
NMR	<i>Nuclear magnetic resonanz</i> ; Kernspinresonanz
OFET	<i>Organi field effect transistor</i> ; Organischer Feldeffekttransistor
ⁿ Okt	<i>n</i> -Oktyl
OLED	<i>Oganic light emitting diode</i> ; Organische Leuchtdiode
OPV	<i>Organic photovoltaics</i> ; Organische Photovoltaik
PCE	<i>Photo-Conversion-Efficiency</i> ; Photoumwandlungseffizienz oder auch Gesamteffizienz
PET	<i>Photoinduced Electron Transfer</i> ; Photoinduziertes Elektronentransfer
ⁿ Pr	<i>n</i> -Propyl
R	Rest
RK	Rekombination

RT	Raumtemperatur
S _N 2	Nucleophile Substitution 2. Ordnung
Smp.(-Bereich)	Schmelzpunkt(-Bereich)
T3P	Propylphosphonsäureanhydrid
T	Temperatur
t	Zeit
TBA	Tetrabutylammonium
TBP	4- <i>tert</i> -Butylpyridin
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethyldiamin
TMS	Trimethylsilyl (Schutzgruppe)
TOF	<i>Time of flight</i> ; Flugzeit
UV	Ultraviolettes Licht (190-380 nm)
Vis	<i>Visible light</i> ; sichtbares Licht (380-800 nm)

1. Zusammenfassung

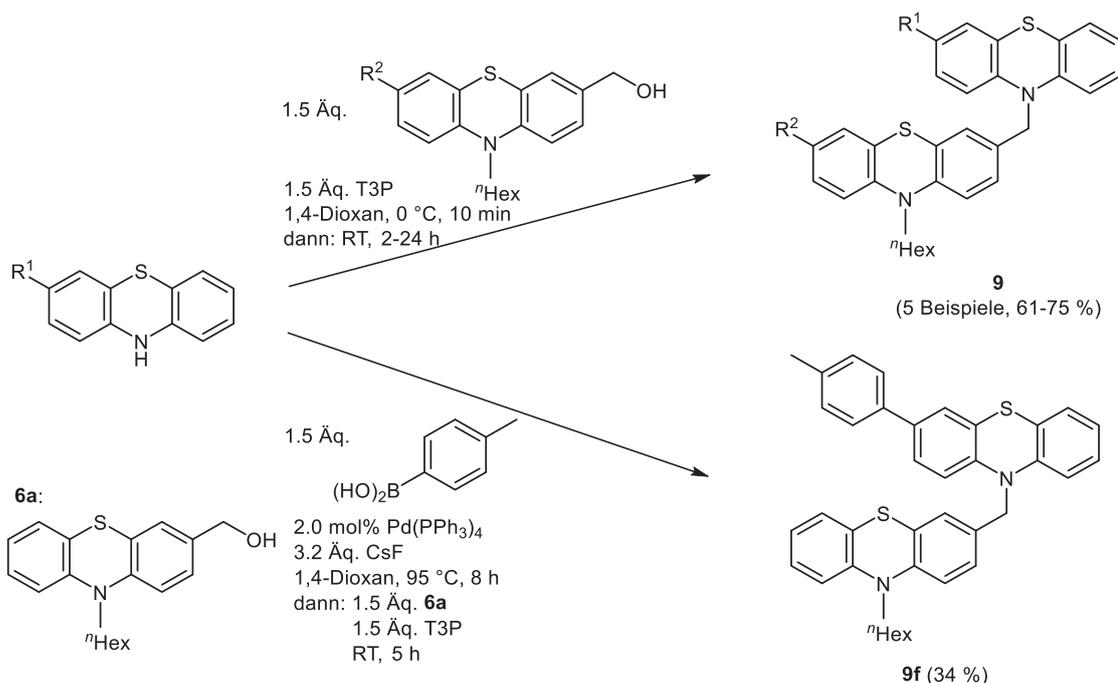
Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung einer Synthese zur Darstellung funktionaler nichtkonjugierter Chromophore auf Phenothiazinbasis für den Einsatz in farbstoffsensibilisierten Solarzellen. Mit der systematischen Veränderung der Substituenten und der Untersuchung der resultierenden Eigenschaften, konnte die Effizienz der selbstgefertigten Solarzellen auf bis zu 90 % der Performance der klassischen rutheniumbasierten Grätzel-Zelle optimiert werden.

Während der synthetischen Arbeiten ist es gelungen die Kondensation von benzylichen Alkoholen mit sekundären Aminen mithilfe des Aktivierungsreagenz T3P zu optimieren und etablieren. Die *in situ* Erzeugung einer guten Austrittsgruppe mit T3P führte meist nach nur wenigen Stunden Reaktionszeit zum gewünschten Kondensationsprodukt **2** (Schema 1.1).



Schema 1.1: T3P-aktivierte Kondensationsreaktion von Alkoholen mit sekundären Aminen.

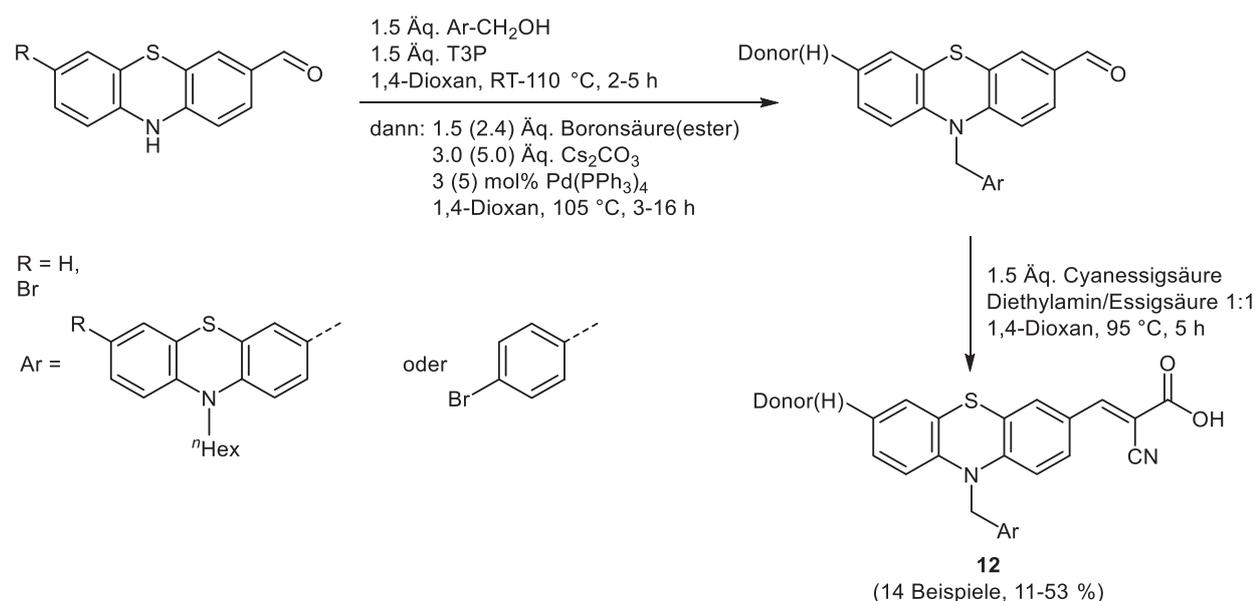
Die optimierte Reaktion konnte erfolgreich zur Darstellung nichtkonjugierter Diphenothiazine **9** eingesetzt werden. Eine anschließende Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion ermöglichte die Einführung eines Donorsubstituenten im Ein-Topf-Verfahren (Schema 1.2).



Schema 1.2: Darstellung der nichtkonjugierten Diphenothiazine (oben) und der donorsubstituierten Systeme **9** über eine Ein-Topf-Reaktion (unten).

Die Untersuchungen der photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften, sowie quantenchemische Betrachtungen der nichtkonjugierten Diphenothiazine lieferten erste Eindrücke der strukturabhängigen Charakteristik dieser Systeme. Durch die kovalente, aber nichtkonjugierte Verbindung der beiden Phenothiazineinheiten sollten sich die zwei π -Systeme unabhängig voneinander verhalten. Dies wurde mithilfe der Absorptionsspektren bestätigt.

Die Erweiterung der Sequenz aus T3P-aktivierter Kondensation und Suzuki-Kupplung um die Knoevenagel-Kondensation mit Cyanessigsäure als CH-acide Komponente lieferte die gewünschten nichtkonjugierten Diphenothiazin-Merocyanin-Chromophore **12** (Schema 1.3). Nach der Suzuki-Kupplung muss das Reaktionsgemisch extrahiert werden und kann ohne weitere Aufarbeitung in der Knoevenagel-Kondensation eingesetzt werden, sodass ausschließlich über die ersten zwei Stufen von einer Ein-Topf-Synthese die Rede sein kann. Mit dieser Reaktionssequenz konnten 14 Beispiele dargestellt werden, wobei besonders die Art, die Lage und die Anzahl der konjugierten Donorsubstituenten variiert wurde.



Schema 1.3: Darstellung der nichtkonjugierten Diphenothiazin-Merocyanin-Chromophore **12** über die T3P-aktivierte Kondensation und Suzuki-Kupplung im Ein-Topf-Verfahren und die anschließende Knoevenagel-Kondensation.

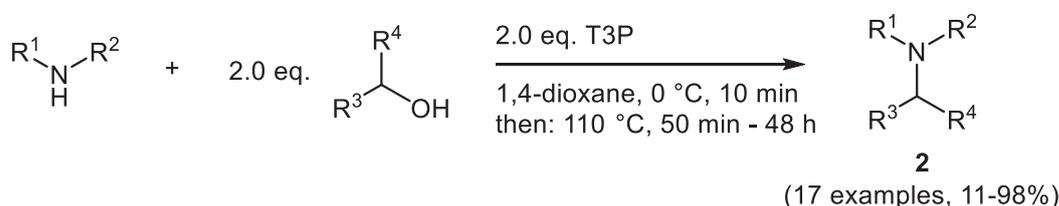
Die Isolierung und die Strukturaufklärung der synthetisierten Chromophore erwiesen sich als nicht trivial. Besonders die Aufnahme der NMR-Spektren erforderte eine Optimierungsstudie, die erfolgreich abgeschlossen werden konnte. Die photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften wurden mittels Absorptions- und Emissionsspektroskopie sowie Cyclovoltammetrie untersucht. Die Auswertung der Spektren ergab keine eindeutige Systematik der Einflüsse der unterschiedlichen Donoren auf die Eigenschaften der Farbstoffe. Quantenchemische Rechnungen eröffneten erste theoretische Voraussagen der Gesamteffizienzen entsprechender Solarzellen.

Insgesamt konnten hohe Effizienzen der selbstgefertigten Solarzellen mit den synthetisierten Diphenothiazin-Merocyaninen erzielt werden (0.7-3.7 %). Der beste Farbstoff erreichte 90 % der Performance klassischer Grätzel-Zellen auf Basis von Ruthenium-Tripyridyl-Komplexen.

1.1 Abstract

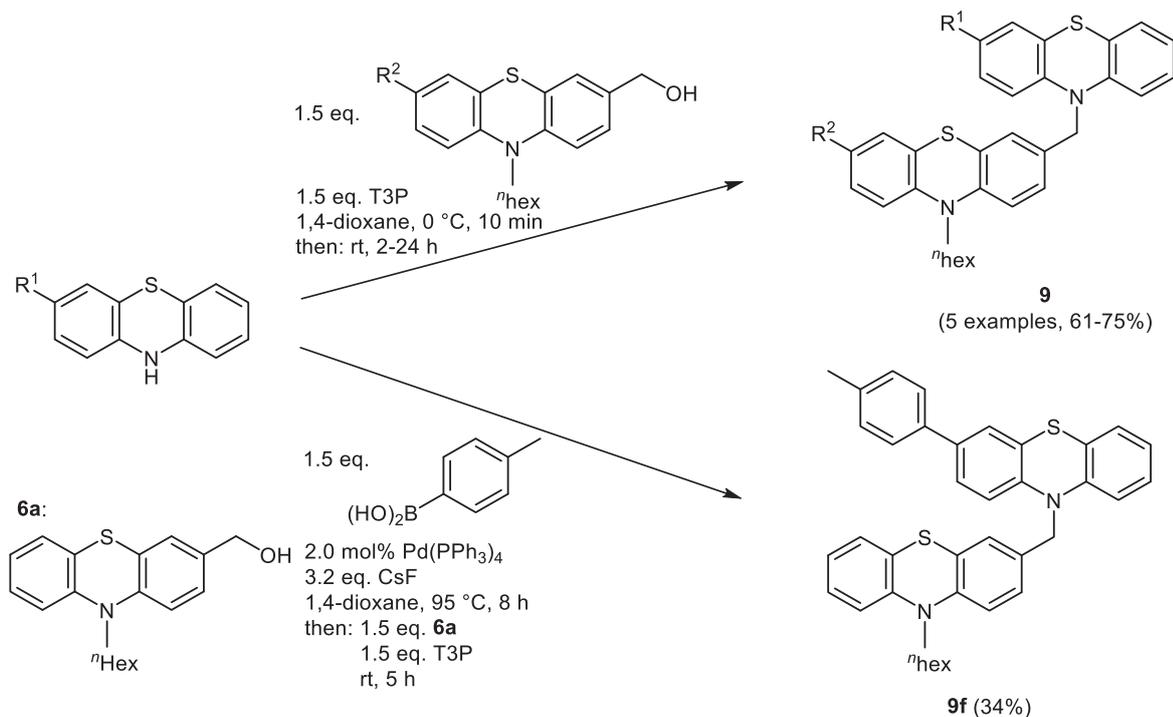
The present work deals with the development of a synthetic route to functional non-conjugated phenothiazine-based chromophores for use in dye sensitized solar cells. Systematic variation of substituents and investigation of the resulting properties allowed for the optimization of the efficiency of self-made solar cells to up to 90% of the classical ruthenium-based Grätzel-cell.

During the synthetic work a condensation reaction between benzylic alcohols and secondary amines with T3P as activating agent was successfully optimized and established. The desired condensation products were mostly generated after a few hours reaction time via *in situ* generation of a good leaving group with T3P (scheme 1.1).



Scheme 1.1: T3P-mediated condensation reaction of alcohols with secondary amines.

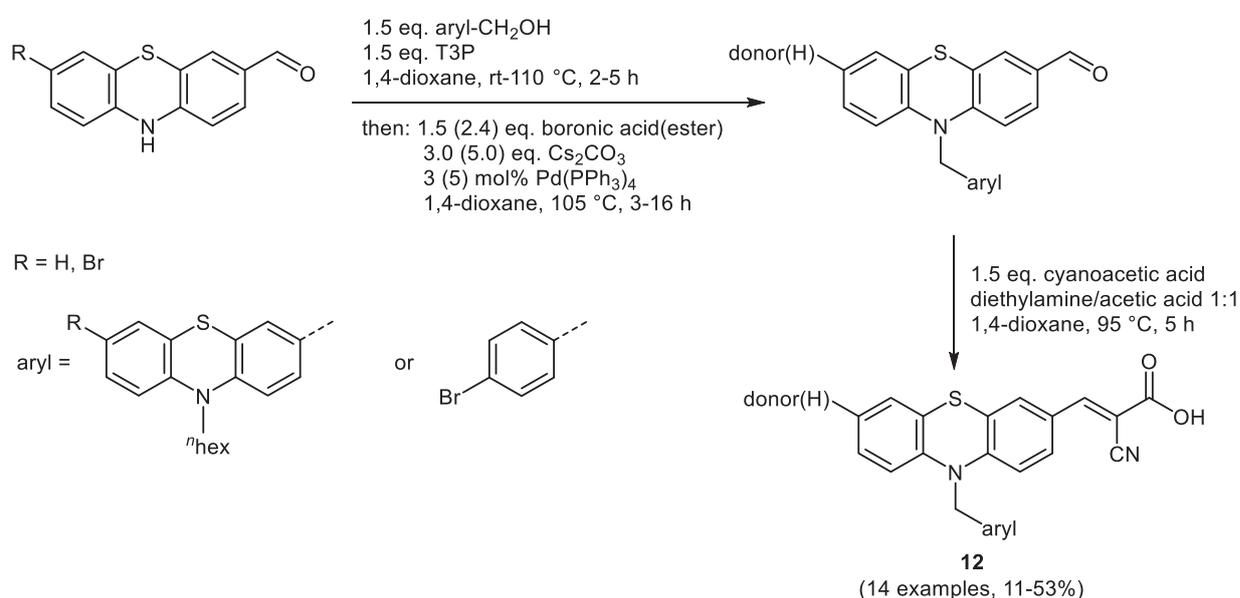
Non-conjugated diphenothiazines **9** could then be synthesized under these optimized reaction conditions. A subsequent Suzuki-cross-coupling allow for the straightforward introduction of a donor substituent in a one-pot fashion (scheme 1.2).



Scheme 1.2: Synthesis of the non-conjugated diphenothiazines (top) and of the donor substituted systems **9** via a one-pot reaction (bottom).

First impressions of structure dependent characteristics were gained by the investigation of the photophysical and electrochemical properties of these systems. The predicted additive characteristics of the two individual covalently but non-conjugatively bound phenothiazine units were confirmed with the aid of absorption spectra.

The desired non-conjugated diphenothiazine-merocyanine-chromophores **12** were synthesized by the extension of the T3P-activated condensation and Suzuki-coupling sequence comprising a Knoevenagel-condensation with cyanoacetic acid as a CH-acidic component (scheme 1.3). The reaction mixture only has to be extracted after the Suzuki-coupling, before the Knoevenagel-condensation can be performed. Therefore, strictly speaking, only two steps of the sequence are performed in a one-pot fashion. Synthesis of 14 examples was achieved with this reaction sequence, by varying the type, the position and the number of the introduced conjugated donor substituents.



Scheme 1.3: Synthesis of the non-conjugated diphenothiazine-merocyanine-chromophores **12** via the T3P-activated condensation and Suzuki-coupling in a one-pot reaction and subsequent Knoevenagel-condensation.

The synthesis was followed by a challenging isolation of the products and the identification of the corresponding structures. An optimization study had to be performed to reach an acceptable resolution of the NMR-spectra. The photophysical and electrochemical properties of the chromophores were studied by measuring absorption and emission spectra and by cyclic voltammetry. Altering the conjugated donor did not lead to a systematic change in the spectra. Quantum chemical computations allowed for a first theoretical prediction of the overall efficiency of solar cells with the diphenothiazine-merocyanines as chromophores.

Self-made solar cells of the diphenothiazine-merocyanines reached satisfying overall efficiencies (0.7-3.7%). The best chromophore showed 90% of the performance of classical Grätzel-cells based on ruthenium-tripiryridyl-complexes.

2. Einleitung und Aufgabenstellung

Der technische Fortschritt spielt in diesem Zeitalter eine stetig wachsende Rolle. Dabei wird neben der Entwicklung neuer und leistungsstärkerer Devices für den privaten Nutzen, wie z.B. Laptops, Smartphones und Tablets, besonders im Bereich der Energiegewinnung geforscht. Durch das stetige Wachsen der Population und vor allem der Industrialisierung der Entwicklungsländer steigt die Nachfrage nach ökologischer und erschwinglicher Stromerzeugung sowie der Darstellung günstiger Brennstoffe. Das Augenmerk richtet sich dabei besonders auf die Nutzung und Weiterentwicklung umweltverträglicher Systeme. Der bereits begonnene Klimawandel wird durch die stetig wachsenden Treibhausgasemissionen und die darausfolgende Erderwärmung nicht ohne Eingreifen seitens der Menschheit enden. Das genaue Ausmaß der entstehenden Probleme, wie Extremwetterlagen, Übersäuerung der Ozeane und die Eisschmelze wird erst langsam erkennbar.

Die Natur nutzt seit vielen Jahrillionen die Photosynthese zur Erzeugung chemischer Energie aus Lichtenergie. Die moderne Forschung versucht seit Jahrzehnten diesen natürlichen Prozess nachzuahmen um sowohl elektrischen Strom als auch weitere Brennstoffe ökologisch zu erzeugen.¹ In der natürlichen Photosynthese wird das Sonnenlicht absorbiert um viele verschiedene für die Pflanzen lebenswichtige Prozesse einzuleiten. Für die Umwelt ist besonders die Wasserspaltung zur Erzeugung von Sauerstoff und Wasserstoff interessant, ein Prozess der bereits seit Jahren untersucht wird und in einer künstlichen Variante stets optimiert werden soll.² Hierbei wird nicht nur die Bildung von Wasserstoff untersucht, sondern auch der Versuch unternommen weitere Brennstoffe darzustellen.

Die Stromerzeugung durch Sonnenlichtabsorption basiert ursprünglich auf der Idee die Photosynthese nachzuahmen. Es werden jedoch nicht unmittelbar die chemischen Prozesse wie die oxidative Spaltung von Wasser und die weiteren lichtunabhängigen Dunkelreaktionen genutzt, sondern eher allgemein die Lichtabsorption mittels bestimmter chemischer Strukturen und die folgenden Elektronentransferreaktionen. In der Natur nimmt das Chlorophyll als Lichtsammelkomplex die Lichtenergie auf und leitet diese innerhalb von 100 ps zum photochemischen Reaktionszentrum. Der resultierende ladungsgetrennte Zustand im Zentrum führt zu einer transmembranen Potentialdifferenz, die die Energie für die anschließenden Prozesse liefert.³ Die Komplexität der natürlichen Photosynthese lässt einen genauen Nachbau dieses Systems nicht zu, sodass sich die Forschung besonders auf die Darstellung einiger Teilprozesse konzentriert. Die Photovoltaik beschäftigt sich mit der Erzeugung von elektrischem Strom aus Sonnenlicht. Hierbei müssen die eingesetzten Materialien eine lichtinduzierte Ladungsseparation eingehen um einen Elektronenfluss zu ermöglichen.⁴

Einzelne Studien beschäftigen sich mit dem direkten Einsatz von Pflanzen zur Stromerzeugung, um die Suche nach geeigneten Modellsystemen der elektronischen

Reaktionskaskaden der Photosynthese zu umgehen. Besonders effizient zeigten sich hier Reispflanzen, sodass sogar zwei wichtige Aufgaben in einem Zug vollendet werden können, die Produktion von Strom und von Biomasse.⁵ Die Pflanzen sammeln Licht und Kohlendioxid über ihre Blätter (Abbildung 2.1). Die für ihr Überleben nötige Energie wird chemisch gespeichert und zum Teil während der Photosynthese zu Sauerstoff umgewandelt. Die überschüssige Energie wird als *Rhizodeposite* (pflanzliche Absonderungen) in die Erde gegeben, wo sie von Mikroorganismen weiterverarbeitet werden kann. Die Abgabe der Elektronen an die Anode schafft neue metabolische Energie in den betroffenen Mikroorganismen. Durch die entstehende Potentialdifferenz fließen die Elektronen von der Anode durch einen Stromkreis zur Kathode und erzeugen somit den gewünschten Strom.^{5a}

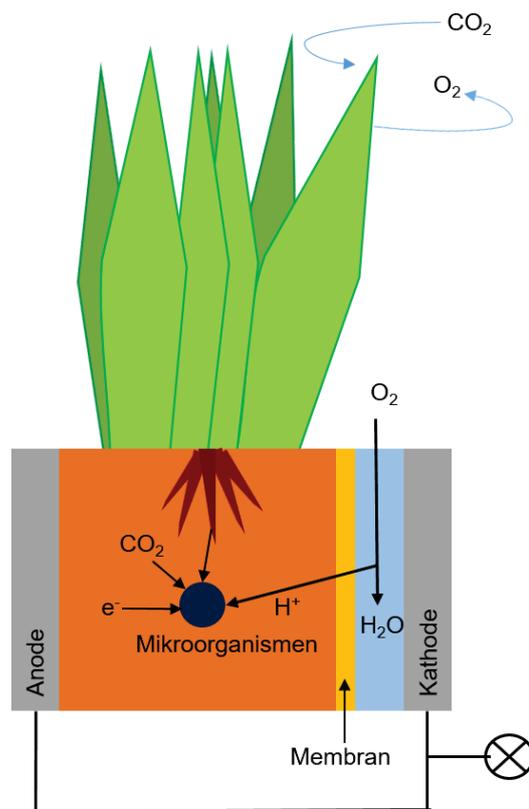


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Funktionsweise der Erzeugung von Strom durch Mikroorganismen in der Erde.

Diese Methode garantiert die *in situ* Ernte von Bioenergie, sowie die Möglichkeit der Anpflanzung in Feuchtgebieten sowie nichttragfähigen Böden ohne eine Konkurrenz konventioneller Bioenergieproduktion darzustellen. Außerdem entstehen hiermit keine Treibhausgasemissionen. Ein Nachteil ist die geringe Menge an maximaler Stromerzeugung mittels der Pflanzen, die nicht die Effizienz der Wind- und Wasserkraft oder der Photovoltaik erreichen kann. Nichtsdestotrotz kann diese neuartige Entwicklung im kleinen Maßstab eingesetzt werden um bei der ökologischen Stromerzeugung zu helfen.

Der Großteil aller Transistoren und Photovoltaikanlagen ist nach wie vor auf Basis des anorganischen Halbleiters Silizium gefertigt. Die Bearbeitung der Silicate und des Quarzes um das Silizium in reiner und hochkristalliner Form zu erhalten, sind aufwändig und kostspielig.⁶ Die große Menge an Abfallprodukten und die dadurch niedrige Ausbeute des gewünschten Produktes tragen weiterhin nicht zu einer einfachen Präparation von siliziumbasierten Systemen bei. Die Optimierung dieser Verfahren in den letzten 60 Jahren konnte zwar die Kosten reduzieren und die Effizienz steigern, ein preiswertes Element ist das hochreine Silizium dennoch nicht. Ein weiterer Nachteil des Siliziums als halbleitendes Element für die moderne Elektronik ist dessen geringe Flexibilität und dessen Grenzen der Miniaturisierung. Um die beständige Mobilität der Menschen zu erhöhen werden für den privaten Nutzen immer kleinere Geräte hergestellt, mit jedoch immer größerer Speicherkapazität. Moore kündigte bereits 1965 das absehbare Ende der Siliziumtechnologie an, mit der Theorie einer stetigen Verdoppelung der Transistorendichte auf Siliziummikrochips für Computer jede zwei Jahre.⁷ Besonders das Auftreten von Tunneleffekten bei zu kleinen Ausmaßen der elektrischen Halbleiter stellt eine Miniaturisierungsgrenze dar, sodass die Suche nach alternativen Materialien zur Realisierung von elektronischen Devices einen bedeutenden Zweig der Forschung und Entwicklung darstellt.

Die molekulare Elektronik ist eine Alternative zur klassischen Silizium-basierten Elektronik. Dabei werden organische Verbindungen mit bestimmten Eigenschaften als Halbleiter eingesetzt. Diese Systeme fanden ihren Anfang mit der Entdeckung eines leitfähigen organischen Polymers, des Polyacetylens.⁸ Ein Nachteil der Polymere liegt in der teilweise amorphen Struktur, die zu Einschränkungen des Ladungstransports führt. Die Erkenntnis, dass kleine konjugierte Moleküle ebenfalls eine elektrische Leitfähigkeit mit einer hohen Ladungsträgermobilität aufweisen, eröffnete einen neuen Durchbruch in der molekularen Elektronik. Bei organischen Halbleitern handelt es sich meist um p-Typ Halbleiter, das heißt es werden Löcher und nicht Elektronen, wie bei n-Halbleitern, transportiert. Die bekanntesten Vertreter sind dabei Acene und Thiophenderivate.

Die Aufgabe der Wissenschaftler liegt außer in der Entwicklung und Kombination geeigneter Materialien auch in der Gestaltung der optimalen Verarbeitung um großtechnische Prozesse zur günstigen Massenproduktion solcher Devices zu ermöglichen. Diesen Herausforderungen stellen sich Forscher aller Welt. Verschiedene organische Materialien finden bereits Einsatz in modernen elektrooptischen Systemen. Die Technologie organischer Leuchtdioden (OLED, *Organic Light Emitting Diodes*)⁹ gehört seit mehreren Jahren zum Standard moderner Bildschirme, da sie eine besonders hohe Energieeffizienz und Qualität der Darstellung aufweist. Dagegen liegt der Gebrauch organischer Feldeffekttransistoren (OFET, *Organic Field-Effect Transistor*)¹⁰ und der organischen Photovoltaik (OPV, *Organic Photovoltaics*)¹¹ noch in den Kinderschuhen, da die Massenproduktion solcher Systeme noch mit essentiellen Problemen verknüpft ist.¹²

Die spezifische Aufgabe der organischen Chemiker liegt in der Darstellung funktionaler π -Systeme für den Einsatz in der molekularen Elektronik. Dabei sollen möglichst rasche und selektive Synthesemethoden entwickelt werden. Außerdem sollen bestenfalls kostengünstige und umweltverträgliche Startmaterialien in diesen Prozessen eingesetzt werden. Die Synthese geeigneter Strukturen zum effizienten Ladungstransport ist die erste Herausforderung für die Synthesechemiker, während die Optimierung der Reaktionssequenz oft erst nach der Bestätigung eines elektronisch effizienten Leitmotivs stattfindet (vgl. Kapitel 3.3.1).

Durch ihre besonderen Redox Eigenschaften (vgl. Kapitel 3.1) sind Phenothiazine interessante Kandidaten für den Einsatz in elektrisch leitfähigen Charge-Transfer-Kompositen. Dieser Heterocyclus zeichnet sich durch ein niedriges Oxidationspotential aus, was zu Donor-Eigenschaften in Donor-Akzeptor-Chromophoren führt. Außerdem weisen dessen Derivate teilweise intensive Fluoreszenz auf, womit sie sich als Emitter in OLEDs eignen.¹³ Die Arbeitsgruppe Müller beschäftigt sich seit einigen Jahren mit der Synthese und der Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften von linearen Oligophenothiazinen und cyclischen Phenothiazinophanen (Abbildung 2.2).¹⁴ Die redoxaktiven Oligomere wurden als Modelle für molekulare Schalter und Drähte synthetisiert. Die Anzahl der verknüpften Phenothiazin-Einheiten zeigte einen starken Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der Systeme.¹⁵ Die in einer Raumrichtung hoch geordneten Phenothiazinophane finden Anwendung als Lochtransportmaterialien in OFETs.¹⁶

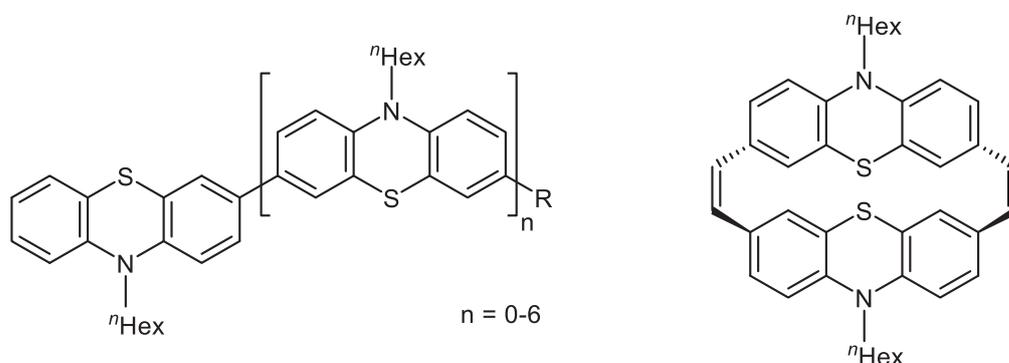


Abbildung 2.2: Beispielstrukturen der linearen Oligophenothiazine (links) und der cyclischen Phenothiazinophane (rechts) nach Müller.

Weiterhin gelang die Synthese und systematische Charakterisierung (nicht)konjugiert verknüpfter Phenothiazin-Fulleren-Diaden¹⁷ mittels einer von Prato¹⁸ entwickelten Reaktion (Abbildung 2.3, links). Cyclovoltammetrische Messungen offenbaren separierte reversible Redoxprozesse. Dabei können die Einelektronenoxidation der Phenothiazineinheit und drei Einelektronenreduktionen dem Fullerenzentrum zugewiesen werden. Die Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften zeigte die Löschung der Fluoreszenz der jeweiligen Phenothiazin-Einheit. Dieses Verhalten deutet auf einen photoinduzierten Elektronentransfer hin. Die Einführung einer Merocyanin-Struktur in dieses System sorgte für eine bathochrome

Verschiebung des Absorptionsmaximums der Verbindungen (Abbildung 2.3, rechts).¹⁹ Mit dieser Veränderung konnte außerdem die Fluoreszenzlöschung weiter verstärkt werden, da nun auch ein PET vom Phenothiazin zum Akzeptor innerhalb des Merocyanin-Systems stattfinden kann.

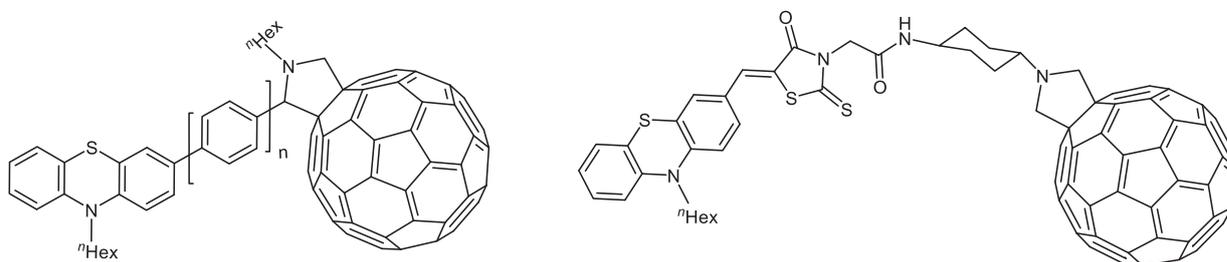


Abbildung 2.3: Strukturen der Phenothiazin-Fulleren-Diade (links) und Phenothiazin-Merocyanin-Fulleren-Diade (rechts) nach Müller.

Die Phenothiazin-Merocyanin-Fulleren-Diaden stellen die Grundlage zur Synthese neuartiger Phenothiazinbasierter Chromophore für den Einsatz in farbstoffsensibilisierten Solarzellen dar. Da durch die Akzeptorsubstitution eine Erweiterung des Absorptionsspektrums sowie eine modulare Abstimmbarkeit der Redoxeigenschaften erhalten wird, stellen Phenothiazinderivate günstige Kandidaten für farbstoffsensibilisierte Solarzellen (DSSC, *dye sensitized solar cell*) dar. Meyer verknüpfte die Phenothiazine mit der Rhodaninessigsäure als Akzeptor und untersuchte deren photophysikalische und elektrochemische Eigenschaften, sowie die Effizienzen in organischen Solarzellen (Abbildung 2.4, vgl. Abbildung 3.14, Kapitel 3.4.2).²⁰ Die Phenothiazin-Rhodaninessigsäure-Chromophore erreichen eine Gesamteffizienz von 0.4-1.9 %. Diese Effizienzen konnten durch den Einsatz von Cyanessigsäure als Akzeptor weiter verbessert werden.¹⁶⁷

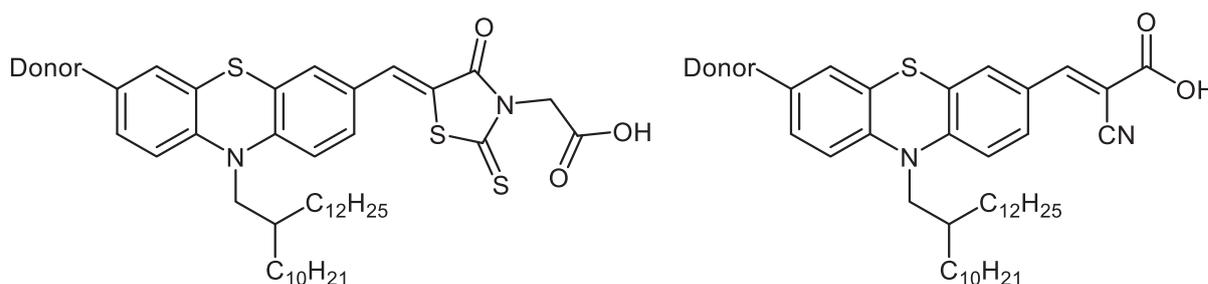


Abbildung 2.4: Struktur eines Phenothiazin-Rhodaninessigsäure- (links) und eines Phenothiazin-Cyanessigsäure-Chromophors (rechts zur Anwendung in DSSC nach Müller).

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Darstellung neuartiger nichtkonjugierter Diphenothiazin-Merocyanin-Chromophore für den Einsatz in farbstoffsensibilisierten Solarzellen. Die Substitutionsmuster sollten basierend auf den von Meyer erzielten Ergebnissen gewählt werden.¹⁶⁷ Die kovalente, nichtkonjugierte Verknüpfung sollte zwei unterschiedlich einstellbare Oxidationspotentiale für die zwei Phenothiazinsysteme in einem Molekül ermöglichen.

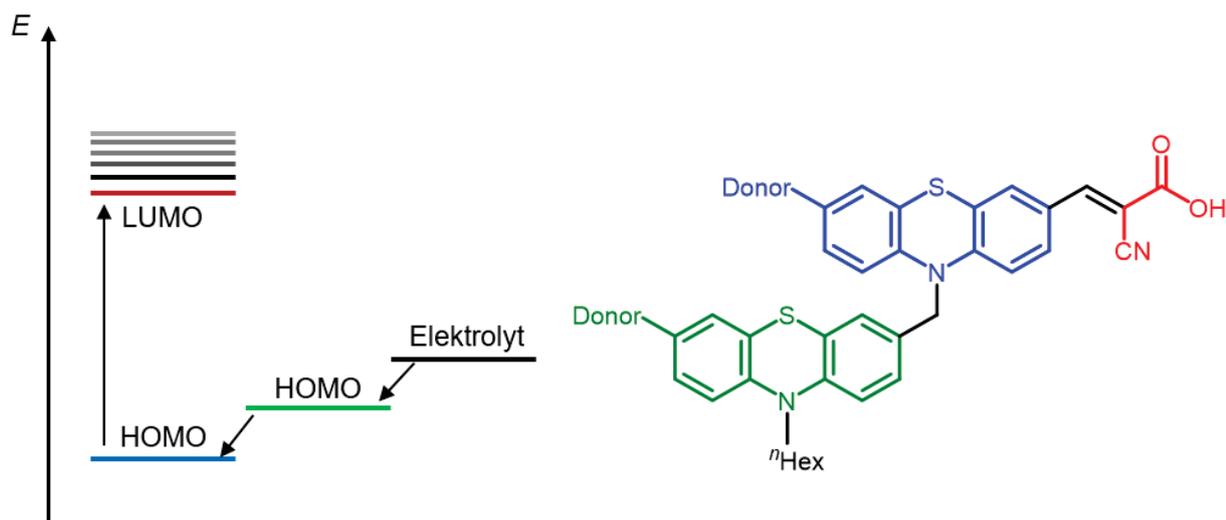


Abbildung 2.5: Struktur der geplanten nichtkonjugierten Diphenothiazin-Merocyanine und schematisches Energiediagramm der Prozesse in einer organischen Solarzelle.

In einer organischen Solarzelle wird die Phenothiazin-Merocyanin-Struktur als eigentliches Chromophor durch Lichtabsorption oxidiert (Abbildung 2.5). Die darauffolgende Regeneration sollte durch das zweite Phenothiazinsystem als intramolekulare Reaktion schneller und effizienter stattfinden, als bei der intermolekularen Reaktion mit dem Elektrolyten. Damit diese Reduktion erfolgen kann, muss das Oxidationspotential des zweiten Heterocyclus niederenergetischer vorliegen. Das Elektrolytsystem der Solarzelle kann anschließend das zweite oxidierte System regenerieren.

Die Verknüpfung der zwei Phenothiazineinheiten sollte mittels einer T3P-aktivierten Kondensationsreaktion erzeugt werden. Diese Reaktion sollte basierend auf den Ergebnissen meiner Masterarbeit weiterentwickelt und optimiert werden. Anschließend sollten eine Suzuki-Kupplung zur Einführung eines konjugierten Donors und eine Knoevenagel-Kondensation für die Akzeptorverknüpfung den Syntheseweg zu den nichtkonjugierten Diphenothiazin-Merocyanin-Chromophore eröffnen.

Nach der erfolgreichen Entwicklung und Optimierung der Synthese solcher Chromophore sollten mittels Absorptions- und Emissionspektroskopie die photophysikalischen Eigenschaften sowie mittels Cyclovoltammetrie die elektrochemischen Eigenschaften dieser Verbindungen untersucht werden. Diese Studien sollten erste grundlegende Erkenntnisse über die elektronische Struktur der Systeme liefern und mögliche Einflüsse der Donorsubstituenten auf die Effizienzen der Solarzellen veranlassen. Dabei sollten unterschiedliche Strukturen sowie die Anzahl der Donoren variiert werden. Zu guter Letzt sollten die hergestellten Merocyanin-Chromophore in selbstgefertigte DSSC eingesetzt werden und deren Photoumwandlungseffizienzen bestimmt werden.

3. Allgemeiner Teil

3.1 Literaturübersicht zu Phenothiazin

3.1.1 Struktur und elektronische Eigenschaften

10*H*-Phenothiazin (**1**), dessen ursprünglicher Name Thiodiphenylamin war,²¹ ist ein elektronenreicher Tricyclus bestehend aus zwei Benzolringen anelliert an einen zentralen Thiazinheterocyclus. Nach der *IUPAC*-konformen Nummerierung können die Substituenten am Stickstoffatom als 10-Substituenten definiert werden (Abbildung 3.1).²²

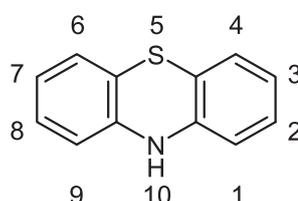


Abbildung 3.1: Struktur und *IUPAC*-konforme, systematische Nummerierung des 10*H*-Phenothiazins (**1**).

Die ersten Kristallstrukturen zeigten, dass das andernfalls antiaromatische System in einer gewinkelten Schmetterlingsstruktur (*butterfly structure*) vorliegt, wodurch der nicht-aromatische Charakter definiert ist. Unterschiedliche Methoden der Messungen ergaben auch unterschiedliche Werte für den Diederwinkel bezüglich der S-N-Achse im Molekül, die im Bereich von 153.3° und 158.5° liegen.²³ Die Art des Substituenten am Stickstoffatom hat durch sterische und elektronische Eigenschaften einen Einfluss auf den Faltwinkel. Dabei können elektronenschiebende Alkyl- und Arylreste den Winkel verkleinern, während sperrige und elektronenziehende Substituenten am aromatischen Rest eine Ausweitung bewirken.²⁴ Durch diese Faltung ergibt sich in der elektronischen Grundstruktur des Moleküls eine sp^3 -Hybridisierung der Heteroatome. Der Substituent am Stickstoffatom kann demzufolge zwei unterschiedliche Konfigurationen einnehmen, was in zwei verschiedenen Konfigurationen des Phenothiazins resultiert. Bei der energetisch günstigeren *H-intra* Konfiguration liegt der Substituent zwischen den zwei Benzolringen, während es bei der *H-extra* Konfiguration in einer axialen Position über der gewinkelten Struktur steht (Abbildung 3.2).²⁵

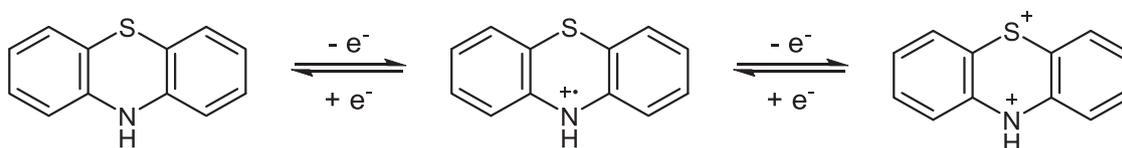


Abbildung 3.2: H-*Extra* (links) und H-*intra* (rechts) Konfiguration des 10*H*-Phenothiazins (**1**) in der Schmetterlingsstruktur.

Die niedrigere energetische Lage der *H-intra* Konfiguration ergibt sich durch die Überlappung des freien Orbitals des Stickstoffatoms mit den π -Systemen der Benzolringe. Diese

Stabilisierung hat jedoch nur bei unsubstituierten Phenothiazinen eine Wirkung auf die Konfiguration des Systems, denn die sterische Hinderung eines größeren Substituenten führt zur Inversion des Heteroatoms und dadurch zur *quasi*-äquatorialen Lage des freien Elektronenpaares. Zunächst durch quantenchemische Rechnungen, später auch mittels experimenteller Messungen, wurden bei *N*-substituierten Phenothiazinen sowohl höhere Oxidationspotentiale als auch höhere Übergangsenergien für die Ladungsübertragung (CT, *Charge-Transfer*) in Komplexen mit Akzeptormolekülen bestimmt. Dieser Effekt kann durch die fehlende Beteiligung des Stickstoffatoms am delokalisierten π -System des Moleküls erklärt werden, denn durch die Konjugation wird die Energie des HOMO herabgesetzt.^{25,26} Im Gegensatz dazu, aber dem positiven induktiven Effekt entsprechend, erfahren Phenothiazinderivate mit Alkylsubstituenten an den Benzolringen eine Senkung des ursprünglichen Oxidationspotentials.

Bereits bei den ersten Forschungsarbeiten zur Phenothiazinchemie wurde die leichte Oxidierbarkeit der Moleküle durch Sauerstoff oder durch längere Lichteinwirkung beobachtet.²⁷ Hierbei wurden verschiedene Oxidationsprodukte, die durch sukzessiven Elektronenverlust entstehen, erfasst und charakterisiert (Schema 3.1). Mithilfe von Kristallstrukturen²⁸ und ESR-Spektroskopie²⁹ konnte eine planare Struktur für das Radikalkation des Phenothiazins, das durch Abgabe eines Elektrons entsteht, nachgewiesen werden. Cyclovoltammetrische Messungen bestätigten zwei aufeinanderfolgende Einelektronenübergänge. Die erste reversible Oxidation findet in Acetonitril mit Tetraethylammoniumperchlorat als Leitsalz bei einem Halbstufenpotential von $E_{1/2}^{0/+1} = 270$ mV statt, während die zweite unter gleichen Bedingungen bei $E_{1/2}^{+1/+2} = 770$ mV zu finden ist.³⁰ Mittels Photoelektronenspektroskopie (PES) wurde die Erstoxidation dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms zugewiesen, während die zweite am freien Elektronenpaar des Schwefelatoms vorzufinden ist.³¹ Durch die Planarisierung des Ringes ist die positive Ladung des Radikals über das komplette π -System delokalisiert, da eine Überlappung der N-C- und S-C- π -Orbitale ermöglicht wird.



Schema 3.1: Reversible zweistufige Oxidation des 10*H*-Phenothiazins (1).

Diese Eigenschaften deuten auf einen elektronendonierenden Charakter dieser Moleküle hin, was durch Untersuchungen von Brown und Aftergut bezüglich halbleitender Eigenschaften bewiesen werden konnte.³² Hierbei ergab sich für das unsubstituierte Phenothiazin **1** eine Aktivierungsenergie von 1.6 eV im Festkörper bei Temperaturen zwischen 50-150 °C. Im Laufe der Zeit wurden verschiedene Struktur-Reaktivitätsstudien durchgeführt und damit weitere Eigenschaften aufgeklärt.³³

3.1.2 Synthese des Phenothiazins

Der Ursprung der organischen Forschung liegt in der Synthese von Farbstoffen. Mit der Industrialisierung am Ende des neunzehnten Jahrhunderts spielte die Synthese effizient färbender Substanzen eine wichtige Rolle. Vorwiegend aromatische Amine wurden in diesem Zusammenhang studiert, wodurch auch die ersten Phenothiazinfarbstoffe entdeckt wurden. Im Jahr 1876 fanden Lauth³⁴ und Caro³⁵ unabhängig voneinander einen violetten und einen blauen Farbstoff mit diesem Strukturelement, ohne dabei die chemische Konstitution des Moleküls genauer zu untersuchen (Abbildung 3.3).

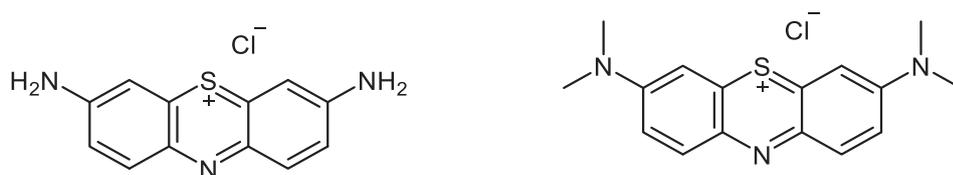
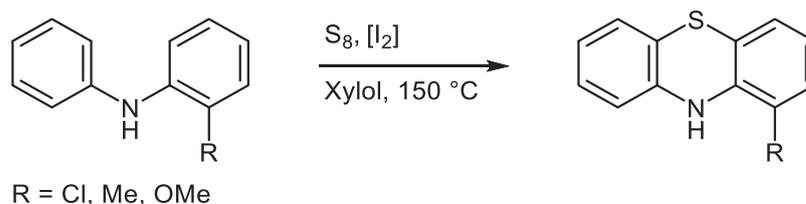


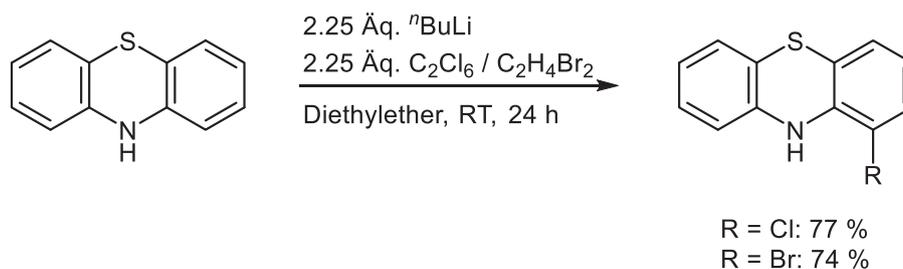
Abbildung 3.3: Struktur des sogenannten Lauth's Violett (links) und des Methyleneblaus (rechts).

Die erste gezielte Synthese des Phenothiazins **1** gelang Bernthsen durch die Reaktion von Diphenylamin mit elementarem Schwefel bei jedoch drastischen Temperaturen von bis zu 250 °C.²¹ Die Reaktionsbedingungen konnten durch die Zugabe von katalytischen Mengen Iod oder Aluminiumchlorid stark optimiert werden. Durch diese Aktivierung konnte die Cyclisierung bereits bei 150 °C mit kürzeren Reaktionszeiten durchgeführt werden.³⁶ Diese Bedingungen stellen eine effiziente Methode dar, um 1-chlor-, 1-methyl- und 1-methoxysubstituierte Derivate zu erzeugen (Schema 3.2).



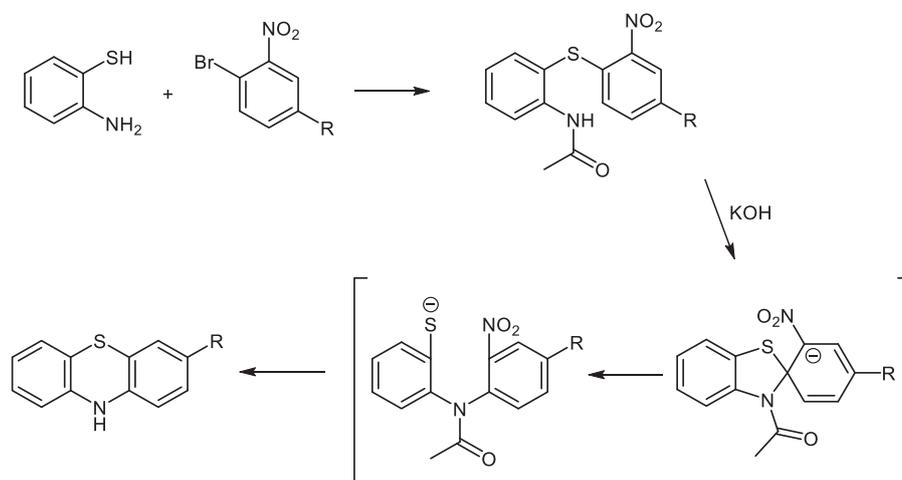
Schema 3.2: Iodkatalysierte Synthese von 1-substituierten 10H-Phenothiazinen.

1-Chlorsubstituierte Phenothiazine mit unterschiedlichen basischen Substituenten am Stickstoffatom erweckten durch ihre biologische Aktivität bereits in den Anfängen dieser Stoffklasse das Interesse medizinischer Chemiker.³⁷ Synthesen dieser Derivate über mehrere Stufen, von der Präparation der Edukte bis zur Bildung des Heterocyclus, sind lange bekannt.^{36,38} Eine effiziente einstufige Reaktion wurde jedoch erst im Jahr 1983 von Hallberg *et al.* vorgestellt. Das unsubstituierte 10H-Phenothiazin kann mithilfe von *n*-Butyllithium deprotoniert werden. Ein anschließendes Abfangen mit Hexachlorethan oder 1,2-Dibromethan liefert das gewünschte halogenierte Produkt (Schema 3.3).



Schema 3.3: Einstufige Synthese des 1-Chlor- und 1-Brom-10H-phenothiazins nach Hallberg.

Die gezielte Darstellung substituierter Phenothiazine unter Bildung des Ringsystems kann ausgehend von 2-Aminothiophenol erreicht werden. Die sogenannte Smiles-Umlagerung ist der Schlüsselschritt dieser Reaktion (Schema 3.4).³⁹ Durch die Auswahl der Edukte können hierbei unterschiedliche Substitutionsmuster realisiert werden.⁴⁰

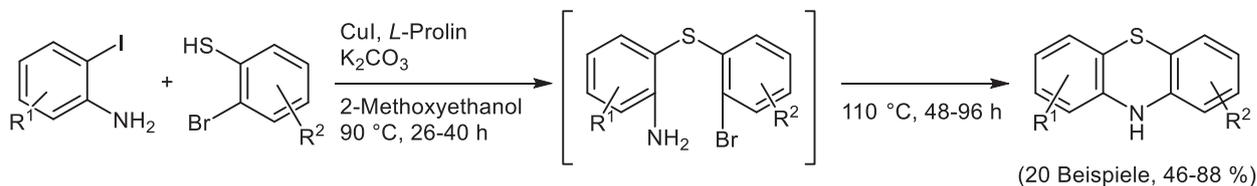


Schema 3.4: Mechanismus der intramolekularen Umlagerung nach Smiles.

Nach der Knüpfung der zwei Aromaten mittels elektrophiler aromatischer Substitution des Broms durch das Schwefelatom und anschließender Acetylierung der freien Aminogruppe, findet die intramolekulare Reaktion statt. Die Deprotonierung des Amidstickstoffes erhöht dessen Nucleophilie, sodass eine nucleophile aromatische Substitution an der *ipso*-Position des Schwefelatoms erfolgt. Die entstehende spirocyclische Zwischenstufe weist eine negative Ladung auf, die durch elektronenziehende Substituenten in *ortho*- und *para*-Stellung stabilisiert werden kann. Dies stellt einen weiteren Grund für die Aktivierung dieser sonst unüblichen Substitutionsreaktionsklasse dar. Durch den nucleophilen Angriff des Schwefels wird die Nitrogruppe substituiert und das tricyclische System aufgebaut.

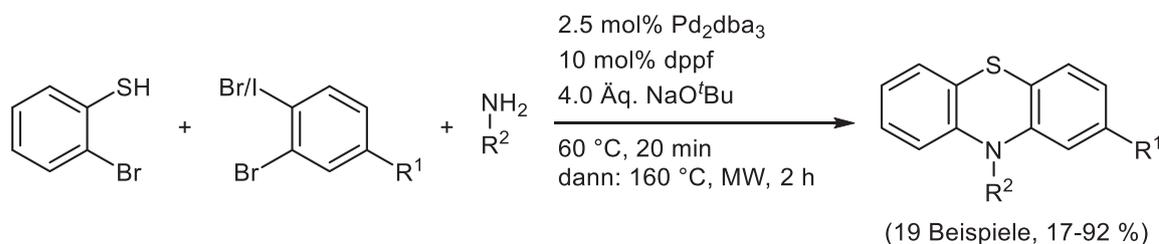
Neben der nucleophilen Substitution bietet die kupferkatalysierte Ullmann-Kupplung die Möglichkeit zur Knüpfung eines Heteroatoms an einen Aromaten.⁴¹ Auch diese Methode konnte zur Synthese von Phenothiazinen genutzt werden und ermöglichte durch die hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen den Zugang zu vielfältigen Substitutionsmustern am Grundgerüst. Hierbei führen die zwei aufeinander folgenden intermolekularen und zum

Ringschluss führenden intramolekularen Ullmann-Reaktionen zum gewünschten Heterocyclus.⁴² Die Knüpfung erfolgt zwischen unterschiedlich substituierten 2-Iodanilinen und 2-Bromthiophenolen. Mit Kupferiodid als Katalysator und *L*-Prolin als Ligand wurden verschiedene Phenothiazinderivate in guten Ausbeuten isoliert (Schema 3.5).



Schema 3.5: Aufeinanderfolgende Ullmann-Kupplungen zur Synthese substituierter Phenothiazine.

Da nucleophile Substitutionen an aromatischen Systemen nur bei aktivierten Molekülen möglich sind und Ullmann-Kupplungen hohe Temperaturen und lange Reaktionszeiten mit teilweise großen Kupfersalzmengen benötigen, war die Suche nach neuen Möglichkeiten zur aromatischen C-N-Bindungsknüpfung weiterhin von Bedeutung. Zeitgleich, jedoch unabhängig voneinander, entwickelten Buchwald und Hartwig eine Palladium-katalysierte Reaktion zur aromatischen Aminierung.⁴³ Mithilfe der sogenannten Buchwald-Hartwig-Kupplung, jedoch erst nach Optimierung hinsichtlich der aromatischen C-S-Bindungsbildung, wurden 2,10-disubstituierte Phenothiazine dargestellt (Schema 3.6).⁴⁴ Die Reaktion zwischen 2-Bromthiophenol, 2-Bromiodbenzol und einem Amin wird mit einem Palladiumkatalysator und Mikrowellenstrahlung aktiviert.



Schema 3.6: Synthese von 2,10-disubstituierte Phenothiazinen mittels palladiumkatalysierter Buchwald-Hartwig-Kupplung.

3.1.3 Anwendungsgebiete

Wie bereits erwähnt liegt der Ursprung der Phenothiazinchemie und deren anfängliches Anwendungsgebiet in der Farbstoffsynthese. Die meisten Phenothiazinderivate sind farblose bis gelbe Substanzen. Die charakteristischen und sehr intensiven Farben des Lauth's Violett und des Methylenblaus ergeben sich jeweils durch eine chinoide Struktur des Tricyclus, die durch das Substitutionsmuster bestimmt ist (s. Abbildung 3.3).^{34,35} Die Entdeckung des Methylenblaus eröffnete zudem die Tore zur modernen Pharmaforschung. Abgesehen von den bakteriziden

Eigenschaften dieser Verbindung erkannte Ehrlich die Möglichkeit der selektiven Färbung bestimmter Gewebearten und Bestandteilen des Blutes. Damit war der Grundstein zur Entwicklung der Zellfärbung (*biological imaging*) gelegt.⁴⁵

Unterschiedliche Phenothiazinderivate zeigten weitere pharmakologische Aktivitäten, womit sich Phenothiazin als Leitstruktur in der medizinisch-chemischen Forschung etablierte.⁴⁶ Besonders bei der Behandlung psychischer Störungen und zur Verwendung als Beruhigungsmittel wurde diese Verbindungsklasse eingesetzt. Das ursprüngliche Interesse lag in der sedativen Wirkung dieser Stoffe. Sowohl Promethazin als auch dessen Nachfolger Chlorpromazin wurden mit diesen Absichten bei Operationen und Entbindungen eingesetzt (Abbildung 3.4).⁴⁷ Weitere Studien diskutierten die hohe Anzahl der Nebenwirkungen verursacht durch Chlorpromazin, sodass dessen Anwendung, vor allem bei schwangeren Frauen, zunächst eingestellt wurde.⁴⁸ Die starke Wirkung der chlorhaltigen Verbindung als Psychopharmakon, die zu lebensverbessernden Zuständen für geistig kranke Patienten führte, ermöglichte die Rückkehr des Medikaments auf den Markt.⁴⁹

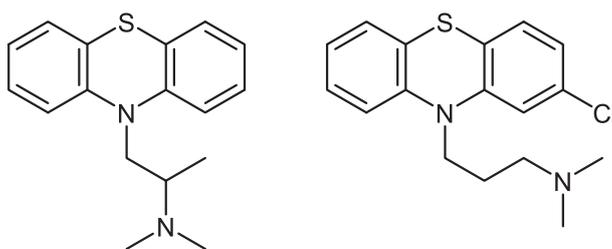


Abbildung 3.4: Struktur des Promethazins (links) und des Chlorpromazins (rechts) als Beispiele für phenothiazinderivate mit pharmakologischer Wirkung.

Noch heute spielen Phenothiazinderivate eine wichtige Rolle in der pharmakologischen Forschung, da sie je nach Substitutionsmuster unterschiedliche biologische Aktivitäten, wie beispielsweise antihistaminische, anti-Parkinson oder antischizophrene Wirkungen, zeigen.⁴⁶ Da Herz-Kreislaufkrankungen die häufigste Todesursache in den entwickelten Ländern sind, wird viel Forschung in dieser Hinsicht betrieben. Durch ihre starken antioxidativen Eigenschaften zeichnen sich Phenothiazine auch in diesem Gebiet als interessante Wirkstoffe aus.⁵⁰ In aktuellen Studien zeigten sich Phenothiazinbasierte Benzoxazine und Benzothiazine als wirksame antihyperlipidämische Mittel.⁵¹

Phenothiazine sind bekannt für ihren ausgeprägten elektronendonierenden Charakter und für ihre niedrigen und reversiblen Oxidationspotentiale, weshalb sie auch interessante Protagonisten für den Einsatz in neuartigen Kandidaten für die molekulare Elektronik sind. Die im Vergleich zu Diphenylamin und Carbazol geringeren Oxidationspotentiale sind vorwiegend der Einführung des elektronenreichen Schwefelatoms in den Heterocyclus zu verdanken.⁵² Der Einsatz von Phenothiazinderivaten als Redox-Additiva in Lithium-Ionen-Batterien bewirkt einen

Schutz vor Über- und Entladung des Systems, sodass eine höhere Lebensdauer der Batterien gewährleistet werden kann.⁵³

Im Vergleich zu anderen aromatischen Systemen führt die Schmetterlingsstruktur des Grundzustandes bei Phenothiazinderivaten zu einer deutlich geringeren Anzahl an intermolekularen Wechselwirkungen, wie Aggregat- und Excimerbildung oder starkem π -stacking. Diese Eigenschaften sind unter anderem bei der Herstellung und Verarbeitung elektrofunktionaler Materialien von Vorteil. Eine weitere nützliche Charakteristik dieses Systems sind die flexiblen photophysikalischen Merkmale. Durch direkte Substituenten am Grundgerüst können intensive Absorptions- und Emissionseigenschaften erreicht werden, die, wie auch bei den Oxidationspotentialen, durch elektronische Substituenteneffekte fast nach Belieben einstellbar sind. Bereits verschiedene Forschungsgruppen machten sich diese Eigenschaften zur Anfertigung neuer organischer Leuchtdioden (OLED) zu Nutze. Phenothiazinchinoline konnten als Donor-Akzeptor-Moleküle in solchen Devices eingesetzt werden, wobei starke Unterschiede in der Elektrolumineszenz und der Charge-Transfer Aktivität durch Auswahl der Position des Chinolin-Substituenten am Phenothiazingerüst verzeichnet wurden.⁵⁴ Das in 2-Position verknüpfte Chinolinderivat zeichnete sich durch einen stärkeren Charge-Transfer Charakter und somit einer ausgeprägten positiven Solvatochromie aus, während das in 3-Position substituierte Derivat durch eine höhere Fluoreszenzquantenausbeute, bessere Leistungen in den Devices erzielte. Auch polymere Verbindungen mit verschiedenen phenothiazinbasierten Monomereinheiten wurden synthetisiert und hinsichtlich ihrer Effizienz in OLEDs untersucht (Abbildung 3.5).⁵⁵

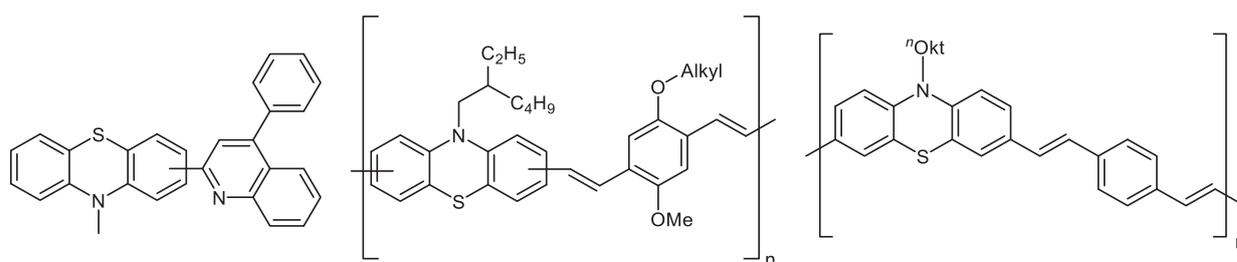


Abbildung 3.5: Strukturen der Phenothiazinchinoline (links) und verschiedener Phenothiazinbasierter Polymere nach Xu (Mitte) und Cao (rechts) für den Einsatz als Emitter in OLEDs.

Aufgrund der starken Neigung der Phenothiazinderivate ein Elektron abzugeben, wurden sie bereits mehrfach als Donoren in Donor-Akzeptor-Moleküle eingesetzt.⁵⁶ Diese Verbindungsklasse wurde besonders sowohl hinsichtlich eines intramolekularen Charge-Transfers (CT) als auch eines photoinduzierten Elektrontransfers (PET, *Photoinduced Electron Transfer*) untersucht. Während bei ersterem ein unmittelbarer Elektronentransfer nach Aufnahme eines Photons stattfindet, verzögert sich im zweiten Mechanismus die Ladungsverschiebung nach Anregung über einen angeregten Singulett- oder Triplettzustand. Zhang *et al.* präsentierten kürzlich anthracenverbrückte Oligophenothiazine, die

lösungsmittelabhängig unterschiedlich ausgeprägte CT-Zustände zeigen (Abbildung 3.6, links).⁵⁷ Erwartungsgemäß zeigt sich in polaren Lösungsmitteln eine intensivere CT-Absorptionsbande, da diese eine Stabilisierung der entstehenden Ladungstrennung bewirken. Die Vinyl-Brücken verursachen eine Verdrillung der Komponenten zueinander, sodass ein CT trotz des schwachen Akzeptorcharakters des Anthracens stattfinden kann.

Bay formulierte mittels der Ugi-Vierkomponentenreaktion verschiedene Donor-Akzeptor-Verbindungen auf Anthrachinon- und Phenothiazinbasis (Abbildung 3.6, rechts).⁵⁸ Der photoinduzierte Elektronentransfer konnte mittels transientser Absorptionsspektroskopie im Femtosekundenbereich nachgewiesen werden. Dabei zeigten die Moleküle im Grundzustand ein Absorptionsspektrum, dass sich durch die Summe der Spektren des Donor- und Akzeptorfragments beschreiben ließ, während im angeregten Zustand neue Banden entstanden und die ursprünglichen Signale erloschen. Dieses Verhalten kann mit dem Elektronentransfer im angeregten Zustand erklärt werden.

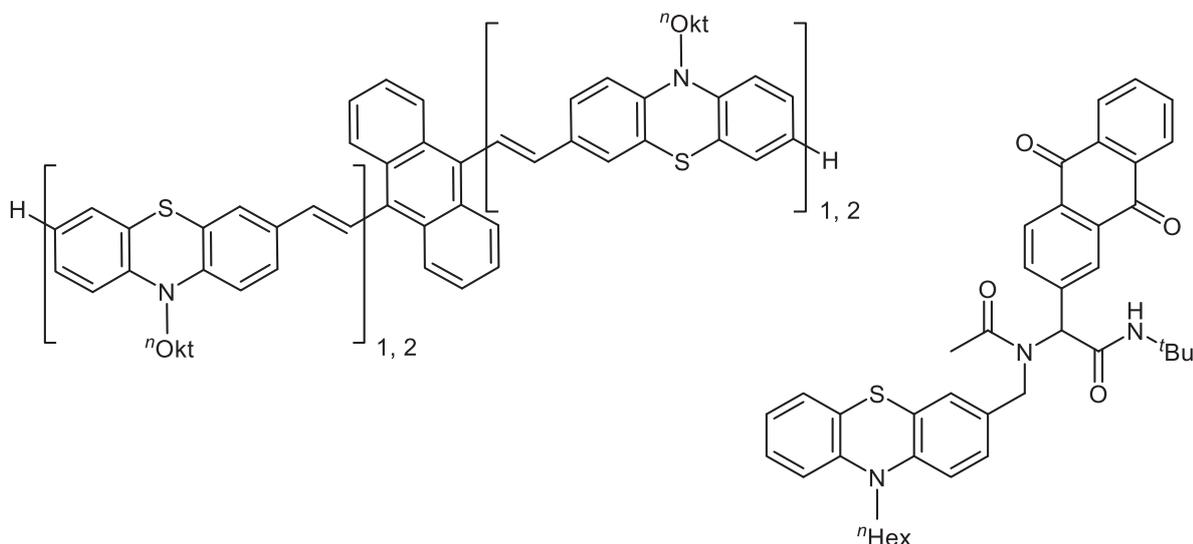
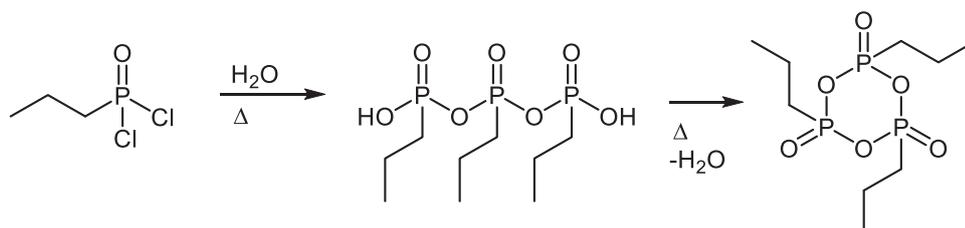


Abbildung 3.6: Oligophenothiazin mit CT-Charakter (links) und Phenothiazin-Anthrachinon-Diade mit PET-Eigenschaften (rechts).

Allgemein können Donor-Akzeptor-Systeme auch als Sensibilisatoren in organischen Solarzellen eingesetzt werden, da elektronische Folgeprozesse nach der beschriebenen Ladungstrennung durchlaufen werden können. Als natürliches Beispiel einer solchen PET-aktivierten Reaktionskaskade dient die Photosynthese. Farbstoffsensibilisierte Solarzellen versuchen diese Elektronenprozesse nachzuahmen. Dabei konnten auch phenothiazinbasierte Verbindungen erfolgreich in solchen Devices eingesetzt und deren Effizienzen untersucht werden (vgl. Kapitel 3.4.2).

3.2 Literaturübersicht zu Propylphosphonsäureanhydrid (T3P®)

Im sechsgliedrigen, cyclischen Phosphonsäureanhydrid (T3P) sind Phosphor- und Sauerstoffatome alternierend aneinander geknüpft. Diese labile Anhydridbindung ist der Grund für die hohe Reaktivität dieses Moleküls gegenüber Nucleophilen. Die Trimerisierung zum Anhydrid erfolgt beim Erhitzen von Propylphosphonsäuredichlorid mit Wasser. Nach beendeter Entweichung von Chlorwasserstoff wird durch weiteres Erhitzen unter vermindertem Druck die Kondensation zum Cyclus erzwungen (Schema 3.7).⁵⁹



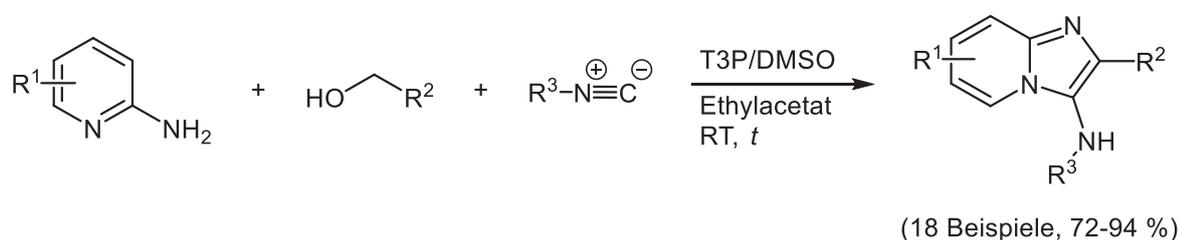
Schema 3.7: Beispielhafte Synthese und Struktur von T3P.

Trotz der Hydrolyseempfindlichkeit fand dieses Reagenz in den letzten Dekaden zunehmend Nutzen in der Organischen Synthese. Ausschlaggebend dafür sind die niedrige Toxizität, die Toleranz gegenüber einer Vielzahl funktioneller Gruppen, die Vielseitigkeit der Reaktivität innerhalb von Kupplungs- und Kondensationsreaktionen und die niedrige Epimerisierung.^{59,60} Außerdem zeichnet sich T3P durch eine vergleichsweise einfache experimentelle Handhabung aus, da eine Trennung der überschüssigen Abfallprodukte mittels wässriger Aufarbeitung möglich ist.

Durch seine stark wasserentziehende Wirkung wurde T3P zunächst als Kondensationsmittel in der Peptidsynthese genutzt.^{59,60} Dabei greift das Carboxylat-Anion nucleophil über das Sauerstoffatom an eines der Phosphoratome des T3P an und öffnet dabei den Ring. Durch das entstehende offenkettige Phosphonsäureanhydrid erfährt die Carbonylgruppe eine Aktivierung und eine Substitution durch ein freies Amin findet statt. Dabei erfahren mögliche Stereozentren an den Seitenketten der Carbonsäure und desamins keine Modifizierung. Spätere Arbeiten präsentierten die Möglichkeit von Transformationen funktioneller Gruppen.⁶¹ Dabei konnten durch direkte Umwandlung (Iso)Nitrile aus Carbonsäuren, -amiden und Aldehyde synthetisiert,⁶² aber auch Oxidationen von Alkoholen durchgeführt werden.⁶³ Besonders in den letzten Jahren ist die Suche nach neuartigen und effizienten Heterocyclensynthesen mithilfe von T3P als Aktivierungsreagenz stark angestiegen.

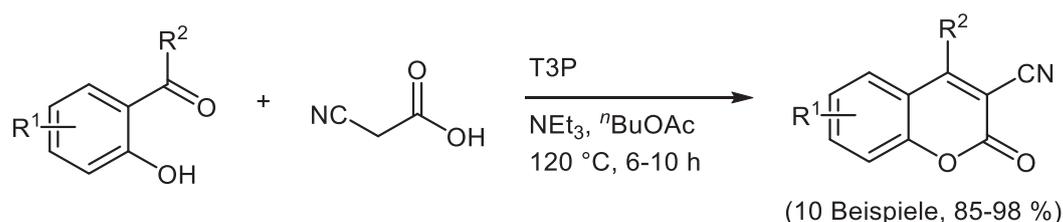
Die oft ausgeprägte biologische Aktivität und individuellen elektronischen Eigenschaften von Heterocyclen führen zu großem Interesse für solche Verbindungen als aktives Grundgerüst

sowohl in der medizinisch chemischen Forschung als auch in den Materialwissenschaften. Pyridine⁶⁴ und Chinoline⁶⁵ sind Beispiele für diese doppelte wissenschaftliche Bedeutung. Crawforth *et al.* entwickelten eine effiziente T3P-aktivierte Synthese von Imidazo[1,5- α]pyridinen und -chinolinen.⁶⁶ Die Kondensationsreaktion zwischen einem Amin-substituierten Pyridin (oder Chinolin) und einer Carbonsäure liefert das gewünschte Produkt in guten Ausbeuten unabhängig von der Natur des Substituenten. Eine neuartige Ein-Topf-Dreikomponentensynthese von Imidazo[1,2- α]pyridinen mit T3P konnte ausgehend von einem Alkohol, einem 2-Aminopyridin und einem Isocyanid entwickelt werden (Schema 3.8).⁶⁷ Nach Oxidation des Alkohols zum Aldehyd wird durch Kondensation mit dem Amin ein Imin als Zwischenprodukt gebildet. Der nucleophile Angriff des Isocyanids mit anschließender Cyclisierung und Rearomatisierung führt zum gewünschten Bicyclus in sehr guten Ausbeuten.



Schema 3.8: T3P-vermittelte Dreikomponentensynthese von Imidazo[1,2- α]pyridinen.

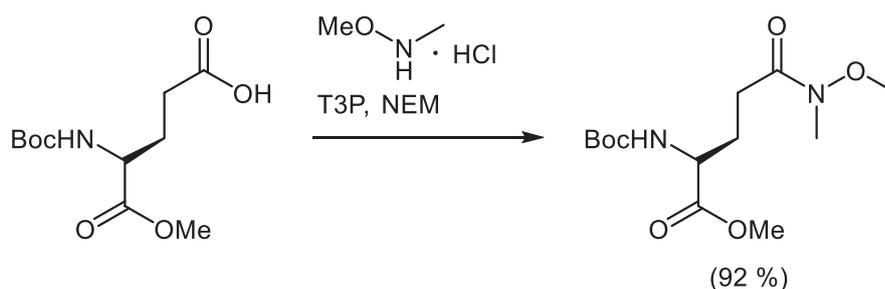
Cumarinderivate sind ein weiteres Beispiel für biologisch und photophysikalisch aktive Verbindungen, die dementsprechend eine breite Anwendung in der Industrie finden.⁶⁸ In der Literatur sind zahlreiche Methoden zur Synthese dieser Verbindungsklasse beschrieben, oft basierend auf einfachen bekannten Namensreaktionen, wie der Wittig-, Pechmann- und Knoevenagel-Reaktion.⁶⁹ Der direkte Weg zur Synthese von substituierten Cumarinen beschreibt die Perkin-Reaktion.⁷⁰ Nichtsdestotrotz bringt die Perkin-Reaktion einige Nachteile mit sich, wie den unumgänglichen Einsatz von starken Säuren und die damit limitierte Toleranz an funktionellen Gruppen sowie oft die Notwendigkeit einer Mehrstufensynthese. Augustine *et al.* konnten mithilfe von T3P und Triethylamin als Base unterschiedlich substituierte 2-Hydroxybenzaldehyde (-ketone) mit Cyanessigsäure kondensieren und damit substituierte Cumarinderivate herstellen (Schema 3.9).⁷¹ Sowohl elektronenziehende als auch elektronenschiebende Substituenten konnten mit sehr guten Ausbeuten eingeführt werden.



Schema 3.9: Einstufige Synthese von substituierten Cumarinen nach Augustine.

Weitere geläufige Namensreaktionen, wie die Fischer-Indol-Synthese oder die Biginelli-Reaktion, wurden ebenso effektiv modifiziert und unter dem Einfluss des cyclischen Phosphonsäureanhydrids ausgeführt.⁷² Bei der sogenannten Friedländer-Chinolin-Synthese gehen *o*-Aminoarylaldehyde oder -ketone mit einem weiteren Aldehyd/Keton mit einer aktiven Methylengruppe eine Reaktion ein. Eine hohe Vielfalt an Reaktionsbedingungen wurde bereits erfolgreich optimiert, wobei meist unter Lewis/Brønsted-Säure- oder Übergangsmetallkatalyse verfahren wird.⁷³ Mittels T3P-Aktivierung und lösungsmittelfreien Bedingungen wurde diese Heterocyclensynthese in einer kostengünstigen und effizienten Variante realisiert. Dabei konnte eine Vielfalt an polysubstituierten Chinolinen und Diazanaphthalinen in sehr guten Ausbeuten synthetisiert werden.⁷⁴

Weinreb-Amide sind wichtige Reagenzien in der Peptidchemie und der organischen Synthese. Sie können zur Darstellung von Ketonen aus Säurechloriden oder Estern mit Grignard- oder Organolithium-Reagenzien eingesetzt werden.⁷⁵ Bereits die erste Synthese eines chiralen Weinreb-Amids mit T3P aus der entsprechenden Säure und unter sehr milden Bedingungen zeigte eine hohe Enantiomerenreinheit (Schema 3.10).⁷⁶



Schema 3.10: Enantiomerenreine, T3P-vermittelte Synthese eines Weinreb-Amids.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurden weitere Amidsynthesen mit Hilfe des Anhydrids durchgeführt, wobei trotz hoher Komplexität der Moleküle stets hohe Ausbeuten und niedrige Epimerisierungsraten erreicht werden konnten.⁷⁷ Die damit präparierten Verbindungen konnten anschließend in weiteren Reaktionen, zum Beispiel in Kombination mit Grignard-Reagenzien, umgesetzt werden.

3.3 Literaturübersicht zu Synthesestrategien und -methoden

3.3.1 Multikomponentensynthesen

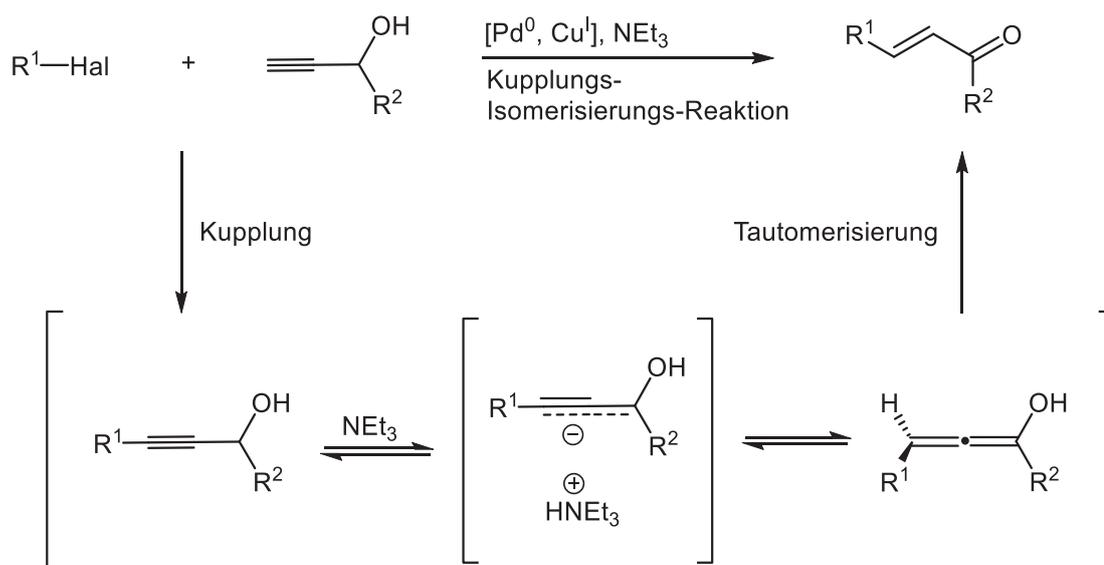
Die Entwicklung direkter und effizienter Synthesestrategien zur Herstellung neuer funktionaler organischer Moleküle mit bestimmten photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften ist eine der Herausforderungen, der sich sowohl Wissenschaftler der Organischen Chemie als auch der Materialwissenschaften widmen. Dabei stellt die Kombination aus strukturellen Effekten, wie Chemo-, Regio- und Stereoselektivität, mit den ökonomischen und ökologischen Aspekten, das Potential einer solchen Reaktion dar.⁷⁸ Multikomponentenreaktionen (MCR, *multicomponent reaction*) zeichnen sich durch hohe Atomökonomie und interessante Reaktivitätsprinzipien aus. Die Entwicklung effizienter Prozesse, wie Dominoreaktionen und sequenzielle Transformationen, gewann daher auch in der Forschung der chemischen Industrie an Bedeutung.⁷⁹

Multikomponentenreaktionen können in drei unterschiedliche Klassen unterteilt werden. Bei Dominoreaktionen liegen alle Reagenzien von Beginn an im Reaktionskolben vor, wodurch eine Reaktionskaskade eingeleitet wird. Sequentielle Ein-Topf-MCR zeichnen sich durch eine aufeinanderfolgende Zugabe der Komponenten ohne Modifikation der Reaktionsbedingungen aus. Dagegen werden bei konsekutiven Reaktionen nach Zugabe des nächsten Edukts auch die Bedingungen verändert. Hohe Diversität und beträchtliches Untersuchungspotential bezüglich Optimierungen kann jeder dieser Reaktionsklassen zugewiesen werden. Dabei zeichnen sich effiziente MCR durch den Einsatz leicht zugänglicher und variabler Ausgangsmaterialien aus.^{78,79} Während sich Multikomponentenprozesse zur Synthese von pharmazeutisch relevanten Molekülen bereits etabliert haben und sich innerhalb des letzten Jahrhunderts eine große Bandbreite unterschiedlicher Syntheserouten entwickeln konnte, steckt die Entwicklung solcher Prozesse zur Präparation von funktionellen Materialien, wie Chromophoren, Fluorophoren und redoxaktiven Molekülen, noch in den Kinderschuhen.^{78a} Nichtsdestotrotz präsentierten in den letzten Dekaden Forschungsgruppen aus aller Welt neuartige und effiziente Multikomponentenreaktionen zur Synthese photo- und elektrochemisch interessanter Verbindungen.

Im Allgemeinen werden bei Multikomponentenreaktionen reaktive Funktionalitäten ausgenutzt, um die gewünschten Produkte zu realisieren. Dabei werden meist polare Mechanismen durchlaufen bei denen reaktive Zentren wie Michael-Systeme, Carbonylgruppen, Imine, Iminiumionen und Isonitrile ausgenutzt werden. Diese funktionellen Gruppen werden schon seit über einem Jahrhundert in bekannten Multikomponentenprozessen wie der Strecker-Aminosäuresynthese⁸⁰, der Biginelli-Reaktion⁸¹ oder der Mannich-Reaktion⁸² eingesetzt. Der Durchbruch zum modernen Konzept der Multikomponentenprozesse gelang Ugi und seinen

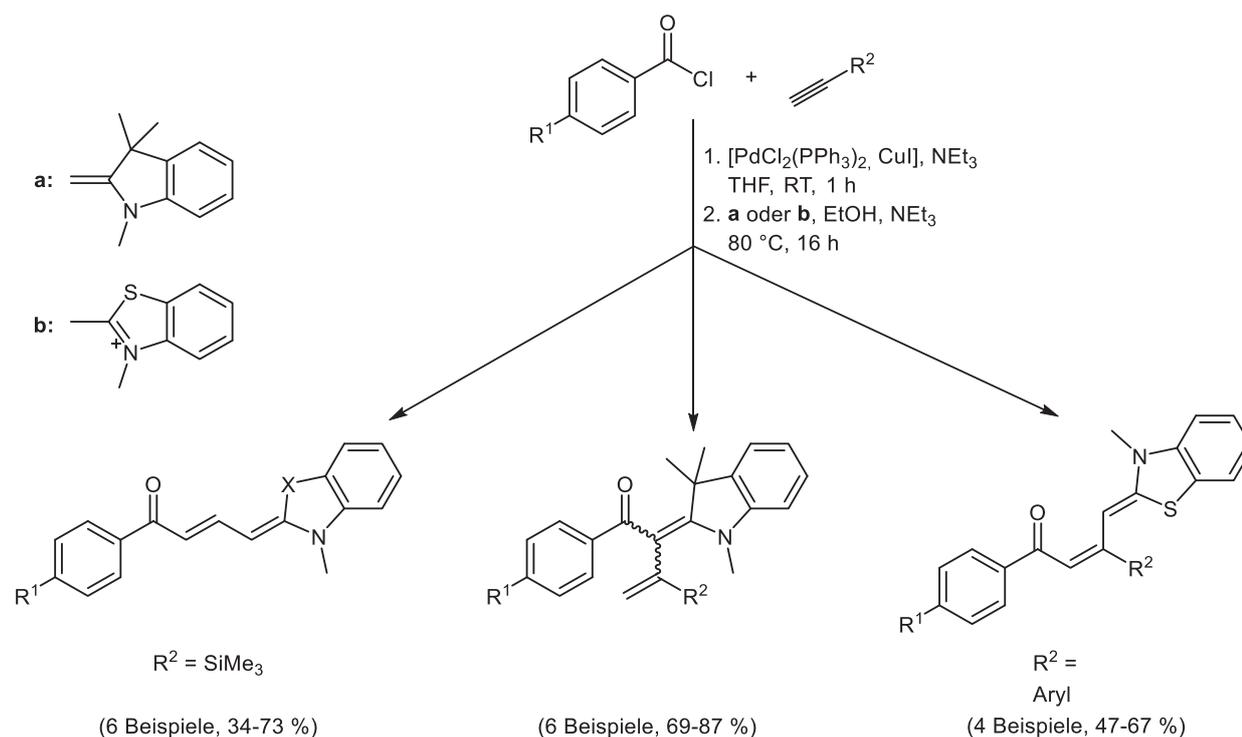
Mitarbeitern im Jahre 1959. Diese als Weiterentwicklung der Passerini-Reaktion⁸³ bekannte Vierkomponenten-Dominoreaktion ermöglicht die Synthese peptidartiger Verbindungen mithilfe der Kondensation einer Säure, eines Isonitrils, eines Aldehyds und eines Amins innerhalb einer Kaskade aufeinanderfolgender Reaktionen.⁸⁴ Diese neue Methode diente zunächst aufgrund der Bildung zweier unterschiedlicher Amidbindungen der Synthese biologisch aktiver Verbindungen.⁸⁵ Erst in jüngsten Jahren wurde die Ugi-Vierkomponentenreaktion erfolgreich für die Synthese photoaktiver Moleküle eingesetzt.^{58,86}

Im Arbeitskreis Müller eröffnete die Entwicklung der Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion (CIR, *coupling-isomerization reaction*) die Tür zur effizienten Synthese einer großen Vielfalt an Heterocyclen.⁸⁷ Mithilfe dieser Methode wurde eine umfangreiche Bibliothek aus sowohl biologisch aktiven als auch photophysikalisch relevanten Substanzen erstellt. Die Kreuzkupplungsreaktion, beispielsweise eine Sonogashira-Reaktion⁸⁸, zwischen einer Halogenverbindung und einem Propargylalkohol liefert eine *in situ* Aktivierung bezüglich Michael-Additionen. Die Einführung einer elektronenziehenden Gruppe an der Halogenverbindung ist dabei notwendig (Schema 3.11).



Schema 3.11: Mechanismus der Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion (CIR) nach Müller.

Kürzlich wurden auch Multikomponentensynthesen von Merocyaninen, Polymethinfarbstoffe, die sich durch einstellbare elektrochemische, photochemische und -physikalische Eigenschaften auszeichnen, entwickelt und etabliert. Beispielsweise wurden im Arbeitskreis Müller unterschiedliche Merocyanine mittels einer konsekutiven Dreikomponentensynthese bestehend aus Sonogashira-Kupplung und anschließender Michael-Addition erfolgreich synthetisiert (Schema 3.12).⁸⁹ Eine Cu(I)/Cu(II) -katalysierte Dreikomponentensynthese unter Einsatz von günstigen Kupfersalzen stellt eine weitere effiziente Methode zur Synthese von Merocyaninanaloga dar.⁹⁰



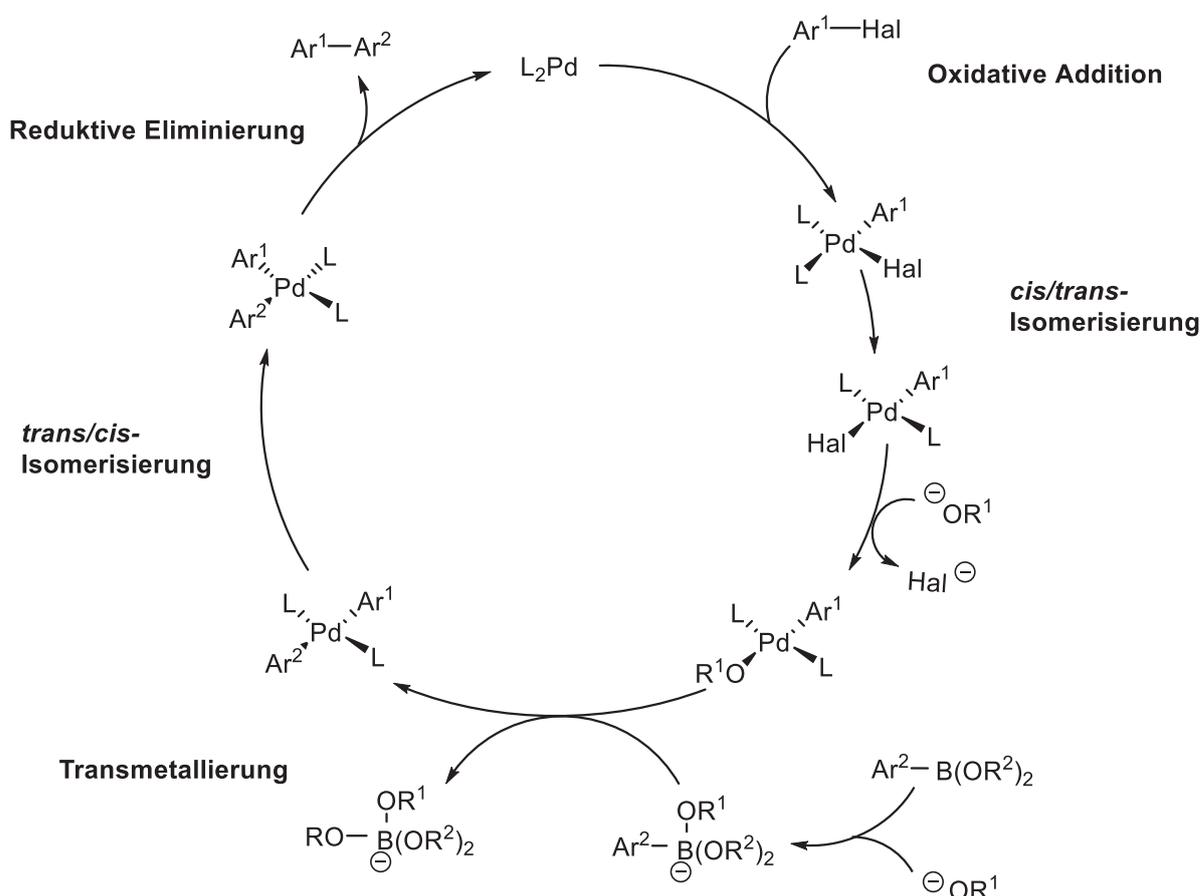
Schema 3.12: Konsekutive Dreikomponentensynthese zur Darstellung unterschiedlich geknüpfter Merocyanine nach Müller.

3.3.2 Suzuki-Kupplung

Übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen erlangten in den letzten Jahrzehnten stetig steigende Bedeutung in der Organischen Synthese, was zur Vergabe des Chemie-Nobelpreises 2010 an einen Teil ihrer Protagonisten, Heck, Negishi und Suzuki, führte. Ursprünglich wurden viele Kreuzkupplungen mit Palladiumverbindungen als Katalysatoren durchgeführt. Dieses Übergangsmetall zeigt eine sehr hohe Reaktivität bezüglich einer oxidativen Addition, der erste Schritt der meisten Kupplungsreaktionen. Weitere Übergangsmetalle zeigen jedoch ähnliche Eigenschaften und konnten bereits erfolgreich in verschiedenen Reaktionen eingesetzt werden. Hierzu zählt vor allem Kupfer, dessen interessante Reaktivität lange bekannt ist.⁹¹ Eine Herausforderung, der sich viele organische Chemiker stellen, ist die Entwicklung neuer Multikomponentensynthesen mit aufeinanderfolgenden übergangsmetallkatalysierten Reaktionen, bei denen die aktiven Spezies des Katalysators für die unterschiedlichen Stufen genutzt werden können.

Die Suzuki-Kupplung⁹² zählt zu den bedeutendsten Reaktionen für eine direkte Verknüpfung von aromatischen Systemen.⁹³ Dabei bietet sie durch die Toleranz vieler funktioneller Gruppen und der großen Bandbreite an Lösungsmitteln, in denen die Reaktion durchgeführt werden kann, eine interessante Universalität.⁹⁴ Da die palladiumkatalysierte Kreuzkupplungsreaktion zwischen Arylhalogeniden und -boronsäuren nicht unter Ausschluss von Wasser durchgeführt

werden muss und die Entstehung nicht toxischer Nebenprodukte gewährleistet, ermöglicht diese Methode ein vergleichsweise einfaches präparatives Arbeiten. Im Jahr 1979 publizierte Suzuki die erste Reaktion von Organoborverbindungen unter Übergangsmetallkatalyse. Ein interessanter Fortschritt trotz der damaligen Welle an Entwicklungen von Kreuzkupplungsreaktionen, da Bororganyle üblicherweise keine spontanen Transmetallierungsreaktionen eingehen.⁹⁵ Mithilfe unterschiedlicher Basen können Boronate, die sogenannten *at*-Komplexe, gebildet werden, die unter anderem durch die negative Ladung eine höhere Nucleophilie des Borzentrums aufweisen. Diese erhöhte Reaktivität aktiviert die Kupplungsreaktion im Sinne einer Transmetallierung. Der Mechanismus der Suzuki-Kupplung wurde bereits ausgiebig untersucht und ein Katalysezyklus postuliert. Dabei konnten viele Intermediate isoliert und durch spektroskopische Analysen charakterisiert werden, sodass eine eindeutige Aufklärung der meisten Schritte ermöglicht wurde (Schema 3.13).^{92a}



Schema 3.13: Katalysezyklus der Suzuki-Kupplung bestehend aus oxidativer Addition, *cis/trans*-Isomerisierung, Transmetallierung, *trans/cis*-Isomerisierung und reduktiver Eliminierung.

Bei diesem Mechanismus findet, wie in den meisten Kreuzkupplungsreaktionen, zunächst eine oxidative Addition des Arylhalogenids an den Palladium(0)-Komplex statt. Nach *cis/trans*-Isomerisierung der neuen Liganden am Metallzentrum kann das Halogenid von einem der vorliegenden Basenanionen substituiert werden, wodurch eine erhöhte Reaktivität des

Palladiumzentrums bezüglich der darauffolgenden Transmetallierung gegeben ist. Durch diese Aktivierung und die erhöhte Nucleophilie des Borzentrums im σ -Komplex kann durch Substitution des Hydroxyligands ein zweiter Arylrest vom Boronat auf den Palladium(II)-Komplex übertragen werden. Nach anschließender *trans/cis*-Isomerisierung der Liganden und reduktiver Eliminierung der Arylreste entsteht das gewünschte Produkt und die ursprüngliche Palladium(0)-Spezies wird regeneriert.

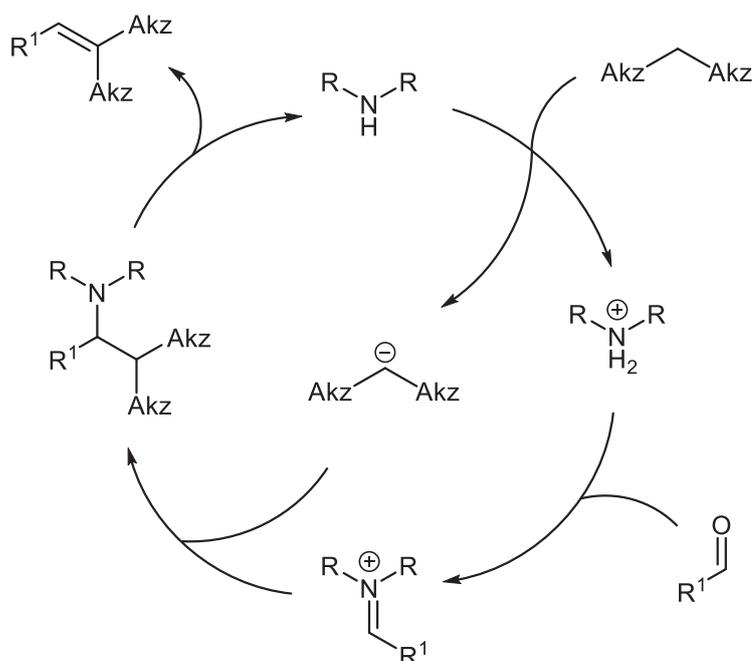
Die für die Suzuki-Kupplung benötigten Arylboronsäuren können über die Reaktion eines Kohlenstoffnucleophils mit Trimethylborat und anschließender Hydrolyse sehr einfach hergestellt werden.⁹⁶ Oft werden Boronsäurepinakolyester⁹⁷ verwendet, da diese auch im Falle elektronenreicher Aromaten nicht zur Deborylierung⁹⁸ neigen. Dabei ist kein Verlust der guten Löslichkeitseigenschaften in organischen Lösungsmitteln und der hohen Stabilität zu verzeichnen.

Die Suzuki-Kupplung zeichnet sich meist durch hohe Ausbeuten und eine weite Bandbreite an einsetzbaren funktionellen Gruppen aus. Die dazukommende hohe Regio- und Stereoselektivität sind ausschlaggebende Vorzüge, die zu hohem industriellem Nutzen dieser Reaktion führten.⁹⁹ Viele Modifikationen der Reaktionsbedingungen wurden in den letzten Jahrzehnten entwickelt, was eine größere Vielfalt der anwendbaren Edukte bewirkte. Die ursprüngliche Synthese von Biarylsystemen¹⁰⁰ konnte bald mit dem Einsatz von Heteroaromaten erweitert werden, wodurch pharmazeutisch interessante Systeme synthetisiert werden konnten.⁹⁹ Mithilfe des Ligandensystems nach Fu¹⁰¹ und stärkerer Basen wie Bariumhydroxid¹⁰² konnten sogar Chloride und sterisch anspruchsvolle Arylboronsäuren erfolgreich in der Suzuki-Kupplung eingesetzt werden.

3.3.3 Knoevenagel-Kondensation

Schon seit geraumer Zeit wird asymmetrische Katalyse zur stereoselektiven Synthese organischer Verbindungen genutzt. Man unterscheidet zwischen Metall-, Bio- und Organokatalyse. Letztere erfuhr eine starke Entwicklung im letzten Jahrzehnt, sodass die ursprüngliche Beschränkung auf wenige, mechanistisch kaum verstandene Reaktionen effizient aufgehoben wurde.¹⁰³ Beispielsweise kann die chirale Aminosäure Prolin Mannich-¹⁰⁴ und Michael-Reaktionen¹⁰⁵ enantioselektiv katalysieren. Die Aminokatalyse spielt in diesem Bereich eine bedeutende Rolle, wobei meist reaktive Zwischenstufen wie Enamine und Iminium-Ionen gebildet werden.¹⁰⁶ Den Grundstein für diese Chemie legte Knoevenagel mit der Entdeckung einer Amin-katalysierten Aldolkondensation.¹⁰⁷ Dabei konnte er Aldehyde oder Ketone mit α -Ketoestern kondensieren. Knoevenagel selbst erkannte durch höhere Reaktionsgeschwindigkeiten die katalytische Wirkung primärer und

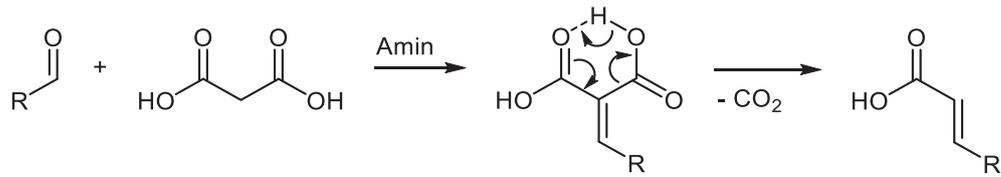
sekundärer Amine auf diese Reaktion und schlug bereits zu seiner Zeit Zwischenstufen in Form von Iminen und Enaminen vor. Der heute anerkannte Katalysezyklus wurde jedoch erst in späteren Jahren postuliert, bestätigte aber die ersten Strukturvorschläge des Entdeckers (Schema 3.14).¹⁰⁸ Das Amin kann somit zum einen die CH-acide Verbindung durch Deprotonierung aktivieren und zum anderen die Elektrophilie der Carbonylgruppe durch Bildung des Iminiumions steigern.



Schema 3.14: Vereinfachter Katalysezyklus der Knoevenagel-Kondensation mit Bildung der reaktiven Iminiumion-Zwischenstufe.

Ein bis heute noch in der Industrie verbreitetes Verfahren nutzt die katalytische Wirkung sekundärer Amine, besonders in Form der entsprechenden Carbonsäuresalze, zur Aktivierung gekreuzter Aldolkondensationen von Aldehyden.¹⁰⁹

Mit seiner Variante der Knoevenagel-Kondensation eröffnete Doebner den Zugang zu α,β -ungesättigten Carbonsäuren.¹¹⁰ Die Umsetzung von freier Malonsäure mit einem Aldehyd oder Keton und einem Amin als Katalysator resultiert zunächst in dem typischen Kondensationsprodukt. Nach anschließender Decarboxylierung über einen sechsgliedrigen Übergangszustand wird die α,β -ungesättigte Carbonsäure erhalten (Schema 3.15).



Schema 3.15: Doebner-Variante der Knoevenagel-Kondensation zur Herstellung α,β -ungesättigter Carbonsäuren.

Unter den Repräsentanten der Kohlenstoff-Kohlenstoff-bindungsbildenden Reaktionen stellt die Knoevenagel-Kondensation eine stets verlässliche Methode dar, sodass sie bis heute von großem industriellem Nutzen ist.

3.4 Literaturübersicht zu Solarzellen

3.4.1 Allgemein

Mit der Entdeckung des Photoeffekts schaffte Becquerel bereits Anfang des 19. Jahrhunderts die Voraussetzung zur Entwicklung einer modernen Energiegewinnung. Er konnte beweisen, dass unter Lichteinstrahlung in einem Festkörper freie Ladungsträger freigesetzt werden können und, unter der Voraussetzung, dass die Energie des Lichtquants ähnlich der Bindungsenergie des Elektrons im Festkörper ist, ein Stromfluss entstehen kann.¹¹¹ Die Bändertheorie lieferte ein Modell für die Leitfähigkeitseigenschaften von Halbleitermaterialien. Hierbei kann ein gebundenes Elektron des Valenzbandes nach der Absorption eines Photons in das unbesetzte Leitungsband angeregt werden. Mithilfe eines Potentialfelds können die entstandenen freien Ladungsträger senkrecht zur Richtung der Löcher des Elektron/Loch-Paares bewegt werden, sodass ein bedeutender Stromfluss generiert werden kann. Dieses Verhalten wurde auch in Silizium bestätigt, womit der Grundstein für die konventionellen Solarzellen gelegt wurde.¹¹² Der Stromfluss kann jedoch nur durch Photonen mit mindestens der gleichen Energie der Bandlücke des Halbleiters erzeugt werden. Im Falle des Siliziums beträgt die Energie der Bandlücke 1.1 eV, wodurch 77 % der Photonen des Sonnenspektrums, also bis zu einer Wellenlänge von 1100 nm, für die Stromerzeugung in konventionellen siliziumhaltigen Solarzellen genutzt werden kann.¹¹³

In der modernen chemischen und physikalischen Forschung wurden bereits vielversprechende Kandidaten als Ersatz für die teuren siliziumbasierten Solarzellen entwickelt. Hierzu werden vor allem die organischen farbstoffsensibilisierten Solarzellen und als jüngste Neueinsteiger die anorganisch-organischen Perovskit-Solarzellen,¹¹⁴ die schon in ihren jungen Jahren eine dramatische Steigerung in den Gesamteffizienzen erlangen konnten, gezählt. Ihre Effizienzen reichen jedoch noch nicht an Siliziumzellen heran. Die zu überwindende Energiedifferenz ist in diesen Solarzellen durch den Abstand des HOMO- und LUMO-Energieniveaus des organischen Farbstoffes definiert. Die hohen Energiedifferenzen von 1.2-2.0 eV organischer Moleküle stellen die größte Hürde für hohe Effizienzen der Devices dar. Ein weiterer Nachteil von organischen Solarzellen liegt in den definierten Absorptionsbanden der Farbstoffmoleküle. Hiermit können je nach Bandlücke nur Photonen mit einer sehr hohen Energie zur Stromerzeugung genutzt werden was oft nur 20 % des Sonnenspektrums entspricht. Materialien mit einem bathochromen und panchromatisch ausgedehnten Absorptionsspektrum und daher niedrigeren Anregungsenergien sorgen für eine größere Lichtquantenausbeute.

Verschiedene Parameter wurden festgelegt, um Solarzellen jeglicher Art zu beschreiben. Die Gesamteffizienz η , oft auch als Photoumwandlungseffizienz (PCE, *Photo-Conversion-Efficiency*) bekannt, ist hierbei die entscheidende Größe mit der die Leistungsfähigkeit eines

Devices wiedergegeben wird. Dieser Wirkungsgrad entspricht der gemittelten Effizienz über das gesamte Sonnenspektrum. Die Effizienz entspricht somit dem prozentualen Verhältnis der tatsächlich erreichten maximalen Leistung P_{\max} des Systems und der eingestrahlten Leistung P_{in} der Lichtquelle (Gleichung 1).¹¹⁵

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{\text{in}}} * 100 \% = \frac{J_{\text{SC}} * U_{\text{OC}} * FF}{I_0} * 100 \% \quad (1)$$

Die maximale Nutzleistung setzt sich aus der Kurzschlussstromdichte J_{SC} , der maximalen Leerlaufspannung U_{OC} und dem Füllfaktor FF zusammen. Die Eingangsleistung gleicht der Intensität des einfallenden Lichts I_0 .^{116, 6b} Die meisten dieser Parameter lassen sich durch die experimentell ermittelte Strom-Spannungs-Kurve (*UI*-Kennlinie) herleiten (Abbildung 3.7). Die Grenzen dieser Kurve sind durch die Kurzschlussstromdichte, also den maximal erreichbaren Stromfluss der Zelle ohne externen Widerstand, und die Leerlaufspannung, die Spannung bei „unendlichem“ Widerstand, festgelegt. Die Stärke des Stromflusses ist abhängig von der Zahl der absorbierten Photonen, der Effizienz des Ladungstransfers und der Beweglichkeit der Ladungsträger. Die maximale Spannung wird durch die Bandlücke des Halbleiters oder den HOMO-LUMO-Abstand der photoaktiven Materialien beeinflusst. Durch eine hohe Rate unerwünschter Rekombinationsprozesse der Ladungsträger wird U_{OC} maßgeblich niedriger.¹¹⁷ Der Füllfaktor ist das Verhältnis der maximalen Leistung der Zelle P_{\max} zum Produkt aus Kurzschlussstromdichte und Leerlaufspannung. Die maximale Leistung ist durch die Fläche des Rechtecks unter der *UI*-Kennlinie, die durch die Stromdichte und Spannung am maximalen Leistungspunkt der Solarzelle (*MPP*, *Maximal Power Point*) gebildet wird, gegeben. Der Füllfaktor gibt die Höhe der Abweichung von einem idealen Strom-Spannungs-Verlauf an (Gleichung 2).

$$FF = \frac{P_{\max}}{J_{\text{SC}} * U_{\text{OC}}} = \frac{MPP}{J_{\text{SC}} * U_{\text{OC}}} \quad (2)$$

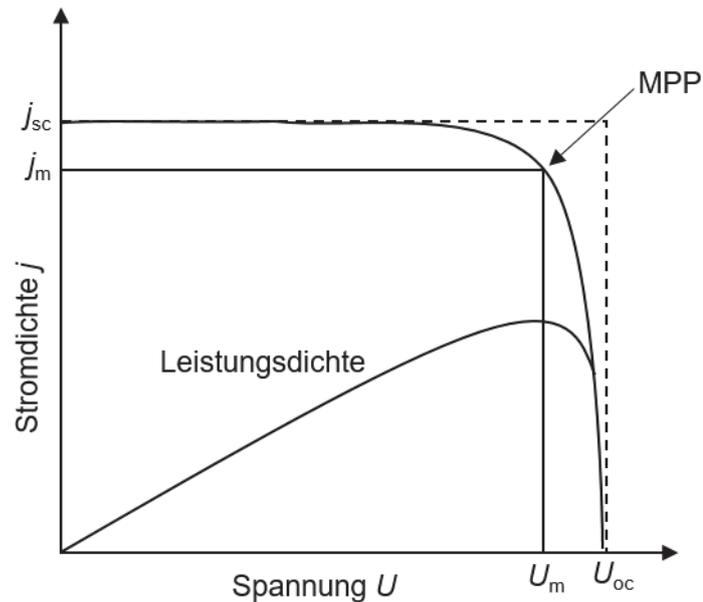


Abbildung 3.7: Charakteristische, schematische Strom-Spannungskurve (UI -Kennlinie) mit der entsprechenden Leistungsdichte der Zelle und dem MPP.

Um vergleichbare Ergebnisse bezüglich dieser interessanten Kenngrößen zu erhalten, werden Messungen von Solarzellen unter standardisierten Bedingungen unternommen. Hierbei wurde auch die Strahlungsleistung einer künstlichen Sonne festgelegt, da sich das einfallende Sonnenlicht je nach Position auf der Erde stark unterscheidet. Unter Standard-Bedingungen werden eine Einstrahlstärke von 100 mW cm^{-2} , eine Temperatur von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ und ein sogenanntes AM 1.5G-Strahlenspektrum genutzt.¹¹⁸ Das *Air Mass 1.5 global* (AM 1.5G) entspricht einem Spektrum, das nach dem Durchlaufen einer 1.5-fachen Atmosphärenhöhe und einem Sonnenzenitwinkel von 48.2° entsteht.

Zusätzlich zu dem Wirkungsgrad einer Solarzelle wird meist auch die Effizienz der Stromgewinnung in Abhängigkeit der Wellenlänge bestimmt. Die Effizienz der Photonen-Elektronen-Umwandlung (IPCE, *Incident Photon-to-Current Efficiency*) ist über das Verhältnis der Anzahl der erzeugten Elektronen N_e zu der Anzahl der eintreffenden Photonen N_p pro Sekunde und Fläche definiert (Gleichung 3).

$$\text{IPCE} = \frac{N_e}{N_p} * 100 \% \quad (3)$$

Da die Elektronen die Ladungsträger des elektrischen Stroms mit der Elementarladung e darstellen, kann ihre Anzahl aus der Stromstärke J bestimmt werden. Diese ist definiert als Quotient aus Ladung Q und Zeit t (Gleichung 4).

$$J = \frac{Q}{t} = \frac{N_e * e}{t} \leftrightarrow N_e = \frac{J * t}{e} \quad (4)$$

Die Anzahl der einfallenden Photonen ist durch die Energie E_p eines Photons definiert und kann in Bezug zur Gesamtleistung des einfallenden Lichtes P_{inc} bestimmt werden (Gleichung 5).

$$N_p = \frac{P_{\text{inc}} \cdot t}{E_p} \quad \text{mit} \quad E_p = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (5)$$

Für die IPCE ergibt sich somit:

$$\text{IPCE} = \frac{N_e}{N_p} = \frac{h \cdot c \cdot t \cdot J}{e \cdot P_{\text{inc}} \cdot t \cdot \lambda} = \frac{1240 \text{ Vnm} \cdot J}{P_{\text{inc}} \cdot \lambda} \quad (6)$$

3.4.2 Farbstoffsensibilisierte Solarzellen

3.4.2.1 Aufbau¹¹⁹

Farbstoffsensibilisierte Solarzellen (DSSC, *dye-sensitized solar cell*), oder auch nach dem Erfinder als Grätzel-Zellen benannt, wurden zunächst 1991 von dem deutschen Chemiker Michael Grätzel vorgestellt (Abbildung 3.8). Schon die ersten Versuche lieferten vielversprechende Ergebnisse, da bereits nach wenigen Optimierungen eine Gesamteffizienz von 7.9 % mit simuliertem Sonnenlicht erreicht wurde.¹²⁰ Im Vergleich dazu erreichen monokristalline Siliziumsolarzellen bis zu 20 % Umwandlungseffizienz.

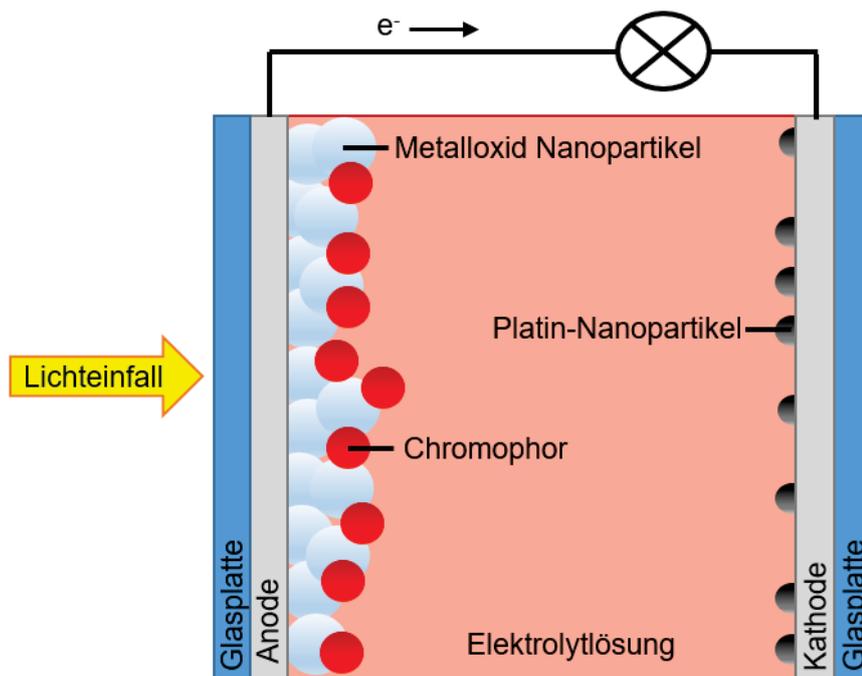


Abbildung 3.8: Schematischer Aufbau einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle.

Die Anode und die Kathode, zwei Platten aus Glas oder flexiblem Polymermaterial mit einer elektronenleitenden Beschichtung, stellen die Grenzen einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle dar. Als leitfähige Materialien werden vorzugsweise transparente Metalloxide wie fluordotiertes Zinnoxid (FTO, *fluorine doped tin oxide*) oder Indium-Zinnoxid (ITO, *indium tin oxide*) eingesetzt.¹²¹ Die Voraussetzung für den Elektronenfluss wird durch die Funktionalisierung der Kathode mit Platin-Nanopartikeln und der Anode mit einer 8-20 μm ¹²² dicken Schicht eines mesoporösen Halbleiters geschaffen. Als Halbleitermaterialien werden bevorzugt Metalloxide

wie Zinnoxid- (SnO_2), Aluminiumoxid und insbesondere Titandioxid-Nanopartikel mit der Anatas Kristallstruktur (TiO_2) eingesetzt.¹²³ Nichtsdestotrotz bemühen sich aktuelle Forschungsarbeiten alternative Morphologien wie Nanotubes für den Einsatz in effizienteren farbstoffsensibilisierten Solarzellen zu optimieren.¹²⁴ Die organischen Farbstoffe werden mithilfe geeigneter Linkerfunktionalitäten, wie terminalen Carbonsäuren oder Phosphonsäuren,^{123a} durch chemisch stabile Bindungen an die hochporöse, dreidimensionale Struktur des Titandioxids gebunden. Durch längeres Eintauchen des Halbleiters in eine farbstoffhaltige Lösung kann der entsprechende Chromophor bis tief in die Porenstruktur adsorbiert werden, wobei die Oberfläche des mesoporösen Materials vollständig abgedeckt wird. Diese Farbstoffschicht bewirkt eine Abschirmung des n-halbleitenden Metalloxids vom redoxaktiven Elektrolytsystem, das als p-Halbleiter aktiv ist. Die Elektrolytlösung bildet den Kontakt zur platinbeschichteten Kathode und schließt den elektrochemischen Aufbau der Zelle.

Die Fähigkeit des Chromophors eine elektronische Anregung mit relativ niederenergetischem, sichtbarem Licht einzugehen, macht ihn zum Ausgangspunkt der Sonnenlicht-Stromumwandlung. Dieser Sensibilisator ermöglicht die Überwindung der relativ großen Bandlücke von 3.2 eV¹²⁵ des Titandioxids, für dessen Aktivierung noch deutlich höhere Energien benötigt werden. Mit den photosyntheseähnlichen Vorgängen entstehen durch die Anregung des Farbstoffes gekoppelte Elektronen- und Kationenbewegungen, die den Stromfluss der Solarzelle in Gang setzen.

Die Voraussetzung für effiziente Ladungsträgerübergänge und -bewegungen ist die Kombination geeigneter Energieniveaus zwischen den verschiedenen elektroaktiven Bestandteilen, die in einem Energiediagramm nach dem Bändermodell veranschaulicht werden können (Abbildung 3.9). Die Aufgabe der Forscher liegt nicht nur in der Entwicklung der Designs neuer Farbstoffe mit geeigneten energetischen Zuständen und breiten Absorptionsspektren, sondern auch das Zusammenspiel passender Materialien und Zelldesigns zu optimieren um die Performance der präparierten Solarzelle zu steigern.

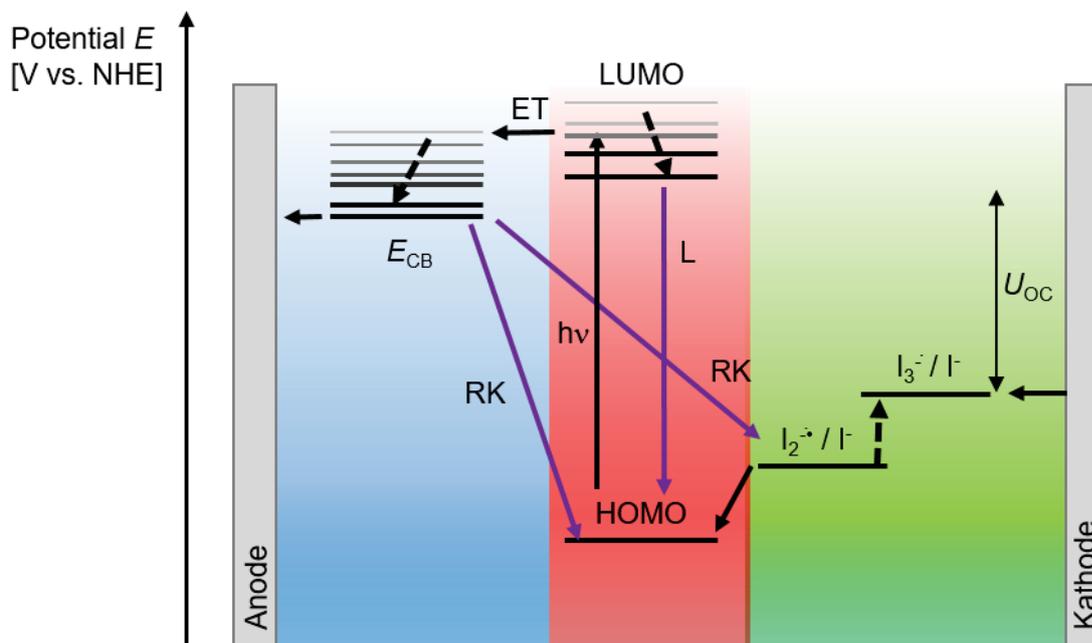


Abbildung 3.9: Schematisches Energiediagramm nach dem Bändermodell.¹²⁶ Energetische Übergänge relevant für eine Solarzelle. In schwarz sind die erwünschten Übergänge gezeigt: Anregung $h\nu$; Relaxation und Elektronentransfer ET zum Valenzband des Metalloxids und Diffusion zur Anode; Reduktion von I_3^- zu I^- an der Kathode; Regeneration des Farbstoffes durch I^- . In violett sind die unerwünschten Rekombinationsreaktionen gezeigt: Lumineszenz L, Elektronentransfer vom Metalloxid zum Farbstoff oder zum Elektrolyten RK.^{127,128}

Das durch die transparente Anode eintreffende Sonnenlicht wird zunächst vom Farbstoff absorbiert und initiiert eine Kaskade von Ladungsübergängen. Die Umwandlung eines möglichst großen Anteils des Sonnenlichtspektrums zu Strom kann mithilfe eines bathochromen und panchromatischen Absorptionsverhaltens des Farbstoffes erzielt werden. Nach der Anregung, also dem Elektronenübergang vom HOMO des Chromophors in dessen LUMO, kann abhängig von der elektronischen Kopplung und der energetischen Überlappung der Grenzorbitale ein Elektronentransfer ins Leitungsband des Titandioxids erfolgen. Dabei muss das LUMO eine höhere Energie als das Leitungsband des Halbleiters besitzen.

Das Leitungsband kann als Quasi-Fermi-Energielevel angesehen werden. Die Definition beruht auf der Veränderung der Höhe des Energielevels durch den adsorbierten Farbstoff, das Elektrolytsystem, das Zelldesign und auch die Bestrahlungsstärke.^{123a} Als Standardwert für Titandioxid wurde in der Literatur eine Bandkante von $E_{VB} = -0.5$ V gegenüber der Standardwasserstoffelektrode festgelegt.^{123b}

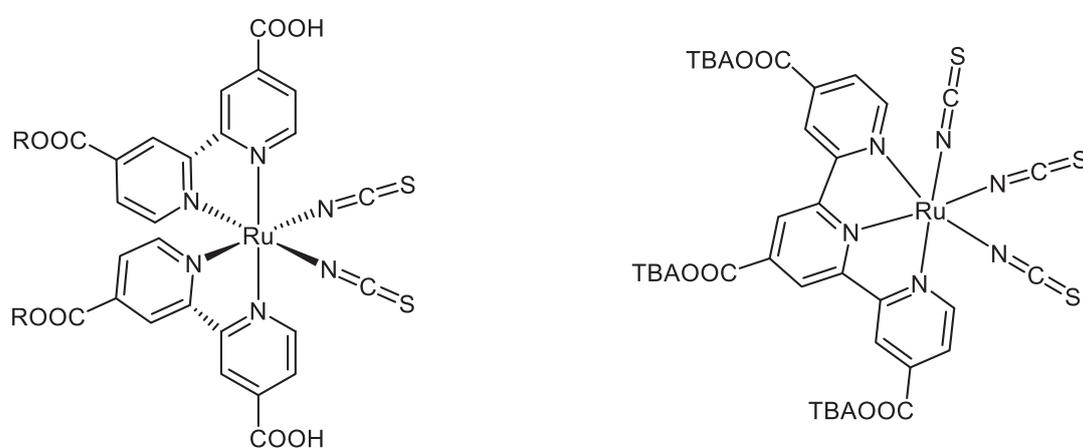
Wie bereits angedeutet ist die Gesamteffizienz der Devices abhängig von der Übertragungsrate der angeregten Elektronen des Chromophors zum Titandioxid. Rekombinationsprozesse wie Fluoreszenz, aber auch nichtstrahlende Prozesse, wie thermisches Löschen oder elektronische Übergänge mit Elektrolytmolekülen, führen zur Desaktivierung des angeregten Zustandes der Farbstoffmoleküle, die eine Abnahme des Photostroms verursachen. Daher müssen die Farbstoffe so entworfen werden, dass nach der

Oxidation zu den stabilen Kationen eine schnelle Regeneration durch das Redoxsystem des Elektrolyten stattfinden kann. Um diese Reduktion mit einer höheren Geschwindigkeit als die Rekombinationsprozesse zu schaffen, muss der Elektrolyt ein niedrigeres Redoxpotential als das LUMO aber ein höheres als das HOMO aufweisen. In der Literatur hat sich das I_3^-/I^- -Redoxpaar ($E_{\text{Redox}} = 0.4 \text{ V vs. NHE}$) als flüssiges Elektrolytsystem bewährt.¹²⁸ Als Lösung kann der Elektrolyt die Porenstruktur vollständig bedecken, wodurch eine effektive Reduktion der Chromophormoleküle garantiert ist. Hierbei können auch schwerflüchtige Lösungsmittel eingesetzt werden, die in einer längeren Lebensdauer der Solarzellen resultieren. Bei genauerer Betrachtung des Redoxmechanismus' dieses Systems wird der Nachteil dieses Komplexpaares als Elektrolyt deutlich. Durch die Oxidation entsteht zunächst ein Diiodid-Radikal $I_2^{\cdot-}$, was durch Disproportionierung zu der eigentlichen oxidierten Spezies, hier elementares Iod, übergeht.¹²⁹ Diese zweistufige Einelektronenoxidation hat zur Folge, dass die Regeneration des Farbstoffes aus dem Potential des $I^-/I_2^{\cdot-}$ -Paares mit einer höheren Energie ($E_{\text{Redox}} = 0.54 \text{ V vs. NHE}$) hervorgeht und somit zu einem Gesamtpotentialverlust der Zelle führt.¹³⁰ Anschließend wird das Iodid an der Kathode reduziert und schließt somit den Kreis der elektrochemischen Reaktionen der Zelle. Dabei katalysieren die Platin-Nanopartikel die Dissoziation des Iodids und senken somit die Aktivierungsenergie dieser Reaktion womit einem Überpotential der Zelle vorgebeugt wird.¹³¹

Sobald die Elektronen das Leitungsband des Titandioxids erreicht haben, müssen sie für die eigentliche Stromerzeugung durch Diffusion an die leitende Elektrodenschicht der Anode gelangen. Verschiedene Parameter beeinflussen die Effizienz dieses Prozesses. Zum einen sind der Diffusionskoeffizient und die Lebensdauer der freien Ladung, zum anderen die Dicke der Titandioxidschicht relevant. Viele Forschungsgruppen befassten sich bereits mit der Untersuchung und Optimierung der Schichtdicke aber auch der Art des eingesetzten Titandioxids.¹³² Bislang konnte sich eine Schichtdicke von $10 \mu\text{m}$ in Form von Nanopartikeln bewähren. Innerhalb des Valenzbandes können ebenfalls spannungsabhängige Rekombinationsprozesse wie die Rückübertragung des Elektrons zum oxidierten Farbstoff und ein Elektrontransfer auf das Elektrolytsystem stattfinden, was die Photostromausbeute reduziert. Untersuchungen zeigten, dass die Reduktion des Iods durch das Titandioxid in Kombination mit bestimmten Farbstoffen durch die Stabilisierung der Intermediate sogar um den Faktor 100 beschleunigt werden kann.¹³³ Dieser Rekombinationsprozess wird zudem durch eine lückenhafte Chromophorbeschichtung begünstigt, da keine vollständige Isolation zwischen Halbleiter und Elektrolyt besteht. Um dieser Fehlerquelle vorzubeugen werden dem Elektrolytsystem coadsorbierende Moleküle wie 4-*tert*-Butylpyridin (TBP) zugefügt, die die Lücken der Schicht füllen.

3.4.2.2 Metallhaltige Chromophore

Die ursprünglichen DSSC, die von Grätzel als Neuerung präsentiert wurden, enthielten Ruthenium-Komplexe als Chromophore.¹²⁰ Mit trinuclearen Metall-Komplexen mit Bipyridyl-Liganden konnten zunächst Gesamteffizienzen von bis zu 7.9 % erreicht werden. Mit dem Einsatz von mononuclearen Ruthenium(II)-Bipyridyl- und -Tripyridyl-Komplexen konnten die Zelleigenschaften deutlich auf bis zu 11 % verbessert werden. Dabei setzten sich besonders die drei Komplexe, *Black dye* (N749)¹³⁴, N3¹³⁵ und N719^{134a,135a} (Abbildung 3.10), durch. Diese Chromophore stellen gute Referenzen dar und werden als Standard für neue Messmethoden oder gar Solarzellenarchitekturen und andere Optimierungen genutzt.



N3: R = H
 $\eta = 11.0 \%$

N719: R = TBA
 $\eta = 11.2 \%$

Black dye: $\eta = 11.1 \%$

Abbildung 3.10: Mononucleare Ruthenium(II)-Bipyridyl- und -Tripyridyl-Komplexe als Farbstoffe für DSSC.

Bemerkenswert ist, dass Grätzel mit seinem Aufbau mit dem Farbstoff *Black dye* und dem Iod-Elektrolytssystem eine maximale Photoumwandlungseffizienz von 10.4 %^{134a} erreichen konnte, während Chiba *et al.* die Ausbeute auf bis zu 11.1 %^{134b} nur durch die Änderung der TiO₂-Struktur optimieren konnten.

Die Säurefunktionalitäten an den Liganden dienen nicht nur zur Adsorption an das Metalloxid, sondern stabilisieren durch ihren elektronenziehenden Charakter das π^* -Orbital des Systems und sorgen damit für breite Absorptionsbanden im sichtbaren und nahinfraroten (NIR) Bereich. Diese niederenergetischen Anregungen sind auf Metall-zu-Ligand-Ladungstransfers (MLCT, *Metal-to-Ligand-Charge-Transfer*) zurückzuführen und begünstigen die Elektronenübertragung ins Leitungsband des Halbleiters.¹³⁶ Einen Nachteil haben diese Komplexe in ihren relativ niedrigen molaren Extinktionskoeffizienten, die im Bereich von 15000 m⁻¹cm⁻¹ liegen und somit zu einem Verlust der Lichtausbeute führen können. Viele Forscher haben sich die Aufgabe gestellt diese Strukturen weiter zu optimieren um bessere

Devices zu präparieren. Durch die Modifizierung der Reste an den Dipyridyl-Liganden konnten hohe Effizienzen erreicht werden.¹³⁷ Dabei wirkte sich die Vergrößerung des π -Systems, beispielweise mithilfe von thiophenbasierten Substituenten positiv auf die Extinktionskoeffizienten (bis zu $24000 \text{ m}^{-1}\text{cm}^{-1}$) aus und verursachte eine bathochrome Verschiebung der MLCT-Absorptionsbande.¹³⁸ Eine deutliche Verbesserung auf bis zu 11.9 % wurde durch den Einsatz dieser thiophensubstituierten Ruthenium(II)-Bi/Tripyridyl-Komplexe in Kombination mit polymeren Lochleitermaterialien erreicht.¹³⁹

Eine weitere Klasse von Farbstoffen für DSSC sind porphyrinbasierte Komplexe.¹⁴⁰ Die ersten Studien für den Einsatz dieser Verbindungen wurden bereits kurz nach der Vorstellung farbstoffsensibilisierter Devices begonnen. Diese Stoffklasse zeigt insgesamt die höchste Steigerung der Photoumwandlungseffizienz im direkten Vergleich zu Ruthenium-Komplexen und organischen metallfreien Chromophoren.¹⁴⁰ Dabei ist jedoch zu beachten, dass diese Farbstoffe in ihren Anfängen Effizienzen von nur 2.6 % erreichen konnten.¹⁴¹ Optimierungsstudien untersuchten sowohl die Einflüsse des Metallzentrums als auch jegliche Substituentenmuster am Cyclus. Bei den Untersuchungen bewährte sich Zink als koordinierendes Metallion. Substitutionen konnten sowohl an die Pyrrolkomponente als auch an die verbrückende Methingruppe des Cyclus realisiert werden. Wie bereits für die rutheniumbasierten Chromophore konnten breitere Absorptionsbanden im NIR-Bereich durch eine Vergrößerung des π -Systems und Erzeugung eines *push-pull*-Systems erzielt und somit höhere Effizienzen der Solarzellen erreicht werden.^{140,142}

Eine sehr hohe PCE von 12.3 % bei der Standardbestrahlung von AM 1.5G einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle wurde mit einem porphyrinbasierten Sensibilisator erreicht (Abbildung 3.11).¹⁴³ Um diesen Wert zu erreichen musste auch die Architektur der Zelle optimiert werden.

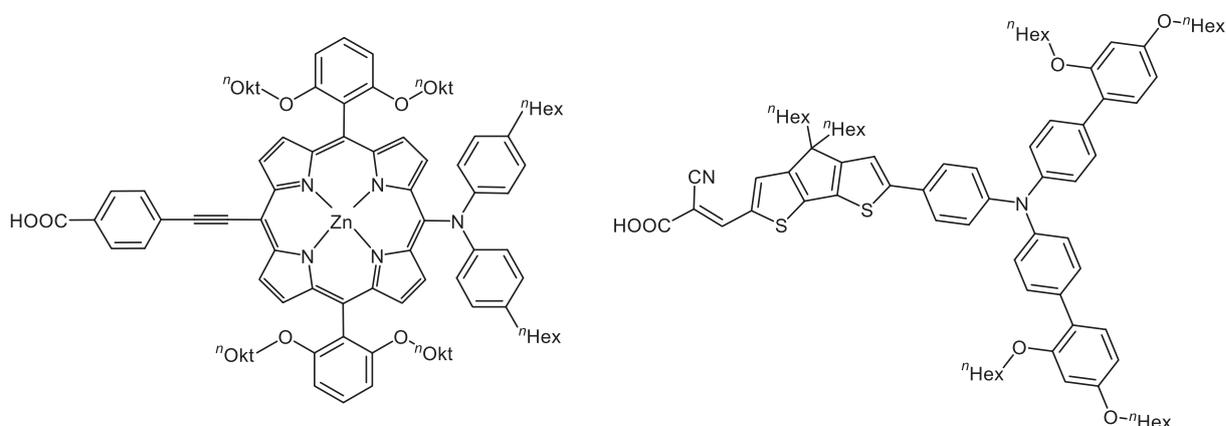


Abbildung 3.11: Struktur des porphyrinbasierten Farbstoffs YD2-oC8 (links) und des organischen Cosensibilisators Y123 (rechts) für den Einsatz in DSSC.

IPCE-Messungen mit dem Porphyrinfarbstoff YD2-oC8 zeigten eine Einbuchtung der Absorption im Bereich zwischen 480-630 nm. Diese führen zu Einbußen des maximalen Photostroms und somit der Gesamteffizienz. Um diese Einschränkung zu umgehen, wurde der Farbstoff Y123 (Abbildung 3.11) mit einem Absorptionsmaximum bei 532 nm ($\epsilon = 53000 \text{ m}^{-1}\text{cm}^{-1}$) als Cosensibilisator hinzugefügt. Desweiteren wurde die PCE von 12.3 % mit dem Einsatz eines Cobalt-basierten Redoxelektrolysystems erzielt, während das gängige I_3^-/I^- -Redoxpaar schlechtere Ergebnisse lieferte. Eine weitere Steigerung der maximalen Effizienz auf 13 % konnte durch die strukturelle Änderung der Farbstoffe wie der Einführung eines Spacers zwischen der Alkinfunktionalität und dem *p*-Benzoessäurerest erreicht werden.¹⁴⁴

3.4.2.3 Metallfreie organische Chromophore¹⁴⁵

Die begrenzte Verfügbarkeit und die Kostspieligkeit der Seltenerden veranlasste viele organische Synthesechemiker die Suche nach geeigneten organischen metallfreien Pendants für die Anwendung in DSSC aufzunehmen. Mithilfe von etablierten Synthesemethoden und sogar Multikomponentenreaktionen konnten bereits zahlreiche Chromophorsysteme hergestellt und in den Devices appliziert werden. Durch die hohen Absorptionskoeffizienten von Donor-Akzeptor-Systemen und die leicht einstellbaren Absorptionseigenschaften durch geeignete Substitutionsmuster gelten diese Moleküle als vielversprechende zukünftige Alternativen der rutheniumbasierten Metallkomplexe.¹⁴⁶ Die angesprochenen Porphyrin-Komplexe werden trotz ihres Metallzentrums meist auch zu den organischen Donor-Akzeptor-Systemen gezählt, da sie beide Konzepte vereinen (s. Kapitel 3.4.2.2).

Ein sogenanntes konjugiertes *push-pull*-System entsteht durch die direkte Verknüpfung eines elektronenreichen Donorfragments mit einem elektronenarmen Akzeptorfragment und führt zu besonderen Absorptionseigenschaften. Bereits unzählige Strukturen basierend auf diesem Konzept sind in der Literatur mit einer enormen Vielfältigkeit an Kombinationsmöglichkeiten beschrieben. Mithilfe von quantenchemischen Berechnungen wurde nachgewiesen, dass die Elektronendichte des höchstbesetzten Orbitals des Grundzustandes (HOMO) auf das Donorfragment und die des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) auf den Akzeptor lokalisiert ist. Da die Energielücke zwischen den Grenzorbitalen ausschlaggebend für die Absorptionseigenschaften ist, kann diese eindeutige Aufteilung der Orbitale ausgenutzt werden, um ihre Eigenschaften gezielt zu beeinflussen. Dabei destabilisieren Systeme mit starkem elektronendonierenden Charakter das HOMO, während stark elektronenziehende Fragmente das LUMO stabilisieren können, wodurch die Energielücke reduziert wird. Die niederenergetischste Absorptionsbande dieser Farbstoffe entspricht dem photoinduzierten Ladungstransfer vom Donor zum Akzeptor.¹⁴⁷ Die Art und Länge der Konjugation der zwei Komponenten hat ebenfalls einen Einfluss auf die Absorptionseigenschaften.¹⁴⁸

Trotz der inzwischen beachtlichen Genauigkeit von theoretischen Rechnungen bezüglich der energetischen Lage der Grenzorbitale der Moleküle, können die experimentellen Chemiker nicht auf die Kombination jeglicher Systeme bei der Synthese effizienter Farbstoffe verzichten.¹⁴⁹ Die Berechnungen können nur einen moderaten Einblick in intermolekulare oder elektronische Wechselwirkungen an der Grenzschicht mit anderen Farbstoffmolekülen, Bestandteilen des Elektrolyten und dem Halbleiter gewähren. Am Computer designte Chromophore, die hinsichtlich der energetischen Lage ihrer Orbitale optimiert wurden, lieferten in der Praxis oft nur moderate bis schlechte PCE-Werte. Nichtsdestotrotz unterliegen organische Farbstoffe einem konzeptionellen Aufbau und können nach der Aufstellung einer vielversprechenden Leitstruktur durch gezielte Substitutionsmuster hinsichtlich ihrer Eigenschaften und somit der Effizienz der Devices optimiert werden.¹⁵⁰ Die Herausforderung ist dabei die zwingende Berücksichtigung verschiedener Parameter, wie die systembasierten energetischen Grenzen der Solarzelle, die Leitungsbandkante des Halbleiters ($E(\text{TiO}_2) = 0.5 \text{ eV}$) und das Redoxpotential des Elektrolyten ($E(\text{I}^-/\text{I}_2^{2-}) = -0.54 \text{ eV}$).

Grundsätzlich findet die Anbindung des Chromophors über die Akzeptoreinheit an das Metalloxid statt, da hier im angeregten Zustand der Großteil der Elektronendichte lokalisiert ist. Hierfür müssen Carbonsäure- oder Phosphonsäurereste angebracht werden, um die Bindung an der Oxidschicht zu gewährleisten. Diese direkte Verknüpfung ermöglicht die gezielte Positionierung des Farbstoffes in der Solarzelle und optimiert die elektronische Kopplung zum Halbleiter.¹⁵¹ Nach photochemischer Anregung erfolgt der Elektronentransfer vom LUMO ins Leitungsband des Titandioxids. Die dadurch entstehende positive Ladung ist am Donor lokalisiert und garantiert den maximalen Abstand zur Grenzschicht, wodurch Rekombinationen mit den freien Elektronen des Halbleiters gehemmt werden, während Regenerationsprozesse mit dem nahegelegenen Elektrolyten begünstigt werden.¹⁵²

Entscheidend für eine hohe Effizienz der Zelle ist ebenfalls das Unterbinden von Excimer- und Aggregatbildung in der monomolekularen Farbstoffschicht, deren Ausbildung bei Vorliegen ausgeprägter *push-pull*-Systeme durch große Dipolmomente der Moleküle begünstigt werden. Aggregierte Moleküle weisen meist niedrigere Extinktionskoeffizienten auf und neigen in der Zelle zu einer erhöhten Anzahl alternativer Desaktivierungsmechanismen der angeregten Spezies,¹⁵³ wodurch die Performance der Devices stark beeinträchtigt wird. Mithilfe von Absorptionsmessungen in Reflexion der farbstoffbeschichteten Anode kann die Bildung der Aggregate durch starke Blau- (H-Aggregate)¹⁵⁴ und Rotverschiebungen (J-Aggregate)¹⁵⁵ der PET-Bande im Vergleich zu den entsprechenden Lösungen belegt werden. Planare Strukturen, wie sie oft bei ausgedehnten konjugierten π -Systemen zu finden sind, unterstützen durch π -stacking die Aggregation der Moleküle. Um diese Problematik zu umgehen, können sterisch anspruchsvolle, orthogonal verdrillte Reste oder lange Alkyl- und Alkoxyketten eingeführt werden.¹⁵⁶

Durch die vielfältigen Untersuchungen haben sich in den letzten Jahrzehnten besondere Struktur motive der jeweiligen Fragmente in der Chromophorsynthese für DSSC etabliert.¹⁴⁵ Als Donoren werden bevorzugt elektronenreiche Systeme mit beispielsweise Coumarin, Carbazol, Di- und Triphenylamin, Fluoren sowie Phenothiazin als Grundgerüst eingesetzt. Die Konjugation zum Akzeptor wird durch verbrückende π -Systeme, wie Polyene, Phenylringe, Thiophene oder selbst durch ein weiteres elektronenreiches Molekül, wie Phenothiazin, erreicht. Das Akzeptormotiv bietet nur eine eingeschränkte Auswahl an potenten Strukturen. Die beste elektronische Kopplung zum Halbleiter wurde bei dem Einsatz der elektronenarmen Cyanessigsäure nachgewiesen, die sowohl den Akzeptorcharakter, als auch die direkte Anbindungsmöglichkeit zum Titandioxid beinhaltet. Rhodanin-3-essigsäure zählt auch zu den bekannten und zahlreich genutzten Akzeptoren. Dieser Rest führt zu einer Verbreiterung der Charge-Transfer-Absorptionsbande und meist zu einer Steigerung der Extinktionskoeffizienten. Ein großer Nachteil dieser Komponente ist die Anbindung durch die Essigsäure, die nicht in direkter Konjugation zum eigentlichen Akzeptor vorliegt. Dadurch entsteht ein größerer Abstand zwischen der Elektronendichte des LUMOs und der Grenzschicht zum Halbleiter, der den Elektronentransfer erschwert.¹⁵⁷

Durch die Kombination der obengenannten und noch weiterer Fragmente konnten bislang unzählige Farbstoffe synthetisiert werden, die teilweise auch hohe Gesamteffizienzen erreichen konnten.¹⁴⁵ Die direkte Verknüpfung von Donor und Akzeptor zeigte am Beispiel des Triphenylamins mit der Cyanacrylsäure durch die niedrige Gesamteffizienz von 2.3 % die Notwendigkeit eines geeigneten konjugierten Spacers zwischen den zwei Enden des Moleküls (Abbildung 3.12).¹⁵⁸ Diese Verlängerung des π -Systems führt zu einer verbreiterten Absorptionsbande und einer Erhöhung der Zellperformance.

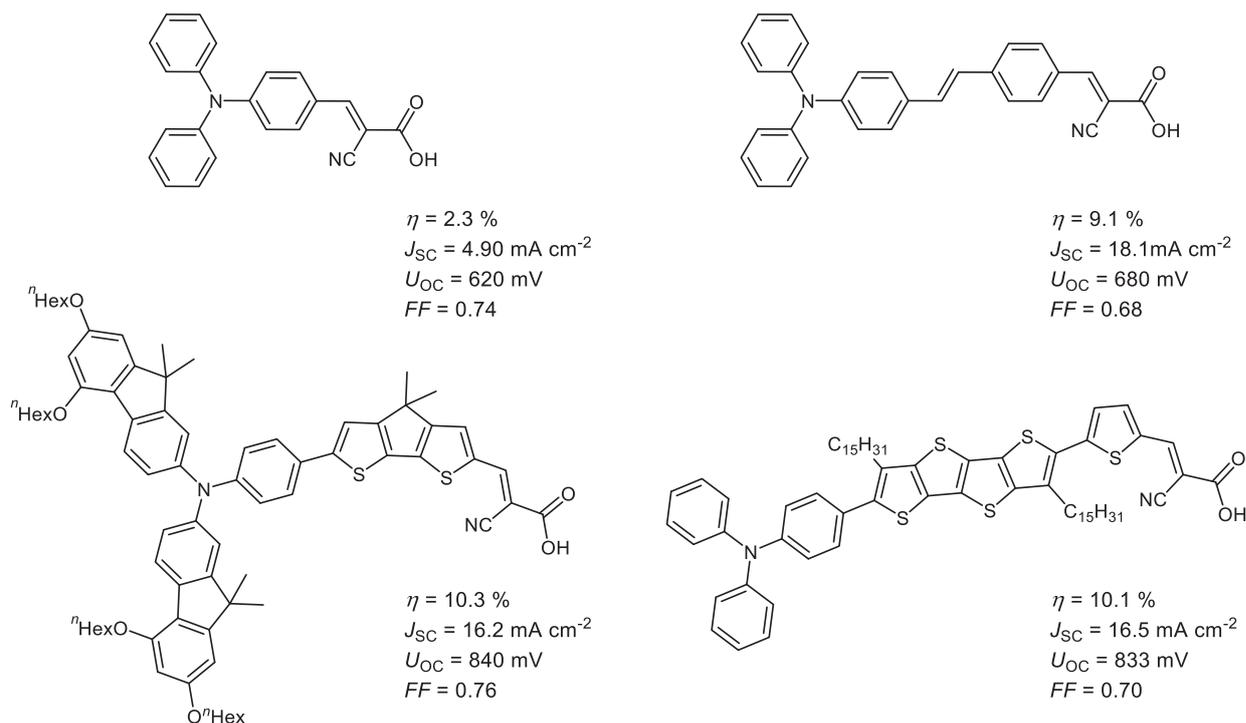


Abbildung 3.12: Strukturen unterschiedlicher Chromophore mit (modifiziertem) Triphenylamin als Donor und Cyanessigsäure als Akzeptor mit der jeweiligen Performance der Solarzelle bei AM 1.5G und mit dem flüssigen Iodidelektrolytssystem.

Bereits die Verbrückung durch eine Styrylgruppe (Abbildung 3.12) verbesserte deutlich die Performance der Zelle, die eine Photoumwandlungseffizienz von 9.1 % offenbarte.¹⁵⁹ Der Einsatz von einfachen thiophenbasierten Spacern verbesserte ebenfalls die anfängliche Effizienz der Devices, konnte jedoch nicht eine neue Bestleistung bewirken.¹⁶⁰ Die Modifikation des Triphenylamindonors durch den Austausch der endständigen Phenylringe mit elektronenreichen und sterisch anspruchsvollen Fluoreneinheiten und die Verwendung von Cyclopentadithiophen als Spacer resultierten mit Cyanessigsäure als Akzeptor in einem potenten Farbstoff mit der bislang höchsten Effizienz für ein metallfreies System von $\eta = 10.3\%$ (Abbildung 3.12).¹⁶¹ Die Kombination von Triphenylamin und Cyanessigsäure mit unterschiedlichen Spacern ist ein weitverbreitetes Strukturmotiv und wird daher konstant untersucht. Zhou *et al.* gelang die Synthese effizienter Farbstoffe mithilfe von Tetrathienoacenen als Spacern und mit diesen starren thiophenbasierten Systemen konnten sie Gesamteffizienzen von bis zu 10.1 % messen (Abbildung 3.12).¹⁶²

In den letzten 25 Jahren führte die Variation der Struktur motive zu unzähligen unterschiedlichen Chromophorsystemen als potentielle Sensibilisatoren für DSSC. Dabei wurden sowohl die Struktur der jeweiligen Fragmente, als auch die Länge und Anzahl der Spacer-Einheiten variiert. Eine lange Verbrückung zwischen Donor und Akzeptor resultiert in breiten Absorptionsbanden, kann jedoch auch zu einer schwächeren Konjugation zwischen den Systemen führen, die wiederum schlechtere Effizienzen verursacht.

Phenothiazinbasierte Chromophore werden ebenfalls in farbstoffsensibilisierten Solarzellen eingesetzt, wobei der Tricyclus sowohl als Donor als auch als verbrückendes π -System fungieren kann.¹⁶³ Der erste Farbstoff dieser Klasse, ein einfaches *N*-hexyliertes 10*H*-Phenothiazin mit dem Cyanessigsäurerest an der reaktiven 3-Position, erreichte eine vielversprechende Effizienz von 5.5 %.¹⁵⁷ Ausgehend von diesem System wurden diverse Variationen am Grundgerüst vorgenommen, um die PCE weiter zu optimieren (Abbildung 3.13). Dabei wurden weitere Donorfragmente an der reaktiven 7-Position sowie Spacer zwischen Phenothiazin und Akzeptor eingeführt.¹⁶⁴ Diese Änderungen, sowie das Einsetzen längerer Alkylketten am Stickstoffatom,¹⁶⁵ konnten die Effizienz der Devices erhöhen. Rhodanin-3-essigsäure und sperrige *N*-Substituenten ergaben dagegen schlechtere Resultate.^{157,164a/c,166}

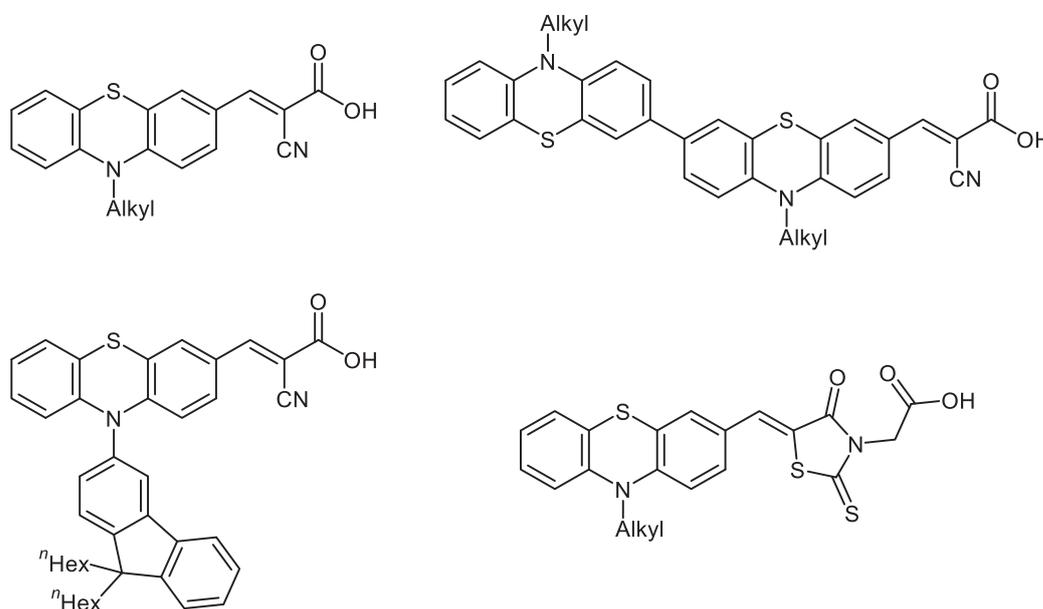


Abbildung 3.13: Beispiele für phenothiazinbasierte Chromophore für den Einsatz in DSSC mit Variation der Substituenten und der Akzeptorkomponente.

Auch im Arbeitskreis Müller wurden phenothiazinbasierte Merocyanine als Sensibilisatoren für farbstoffsensibilisierte Solarzellen synthetisiert und deren Effizienzen in selbstpräparierten Devices gemessen.¹⁶⁷ Dabei konnte Meyer mithilfe einer neu entwickelten und optimierten Kupplungs-Kondensationssequenz (CoConS) eine Vielzahl von Substituenten an das Phenothiazin-Grundgerüst anbringen um Struktur-Eigenschafts-Beziehungen dieser Moleküle zu untersuchen (Abbildung 3.14). Um Löslichkeitsprobleme zu umgehen wurde der lange, verzweigte Schwabenschwanz als Stickstoffsubstituent eingeführt, der zudem mögliche Aggregationen in der Solarzelle selbst verhinderte. Durch Variation der Donorsubstituenten in der 7-Position des Phenothiazins mit Cyanessigsäure als Akzeptor konnte die Effizienz der Devices deutlich optimiert werden. Dagegen verringerte der Einsatz von π -Spacern und der Rhodanin-3-essigsäure als Akzeptor die Gesamteffizienz.

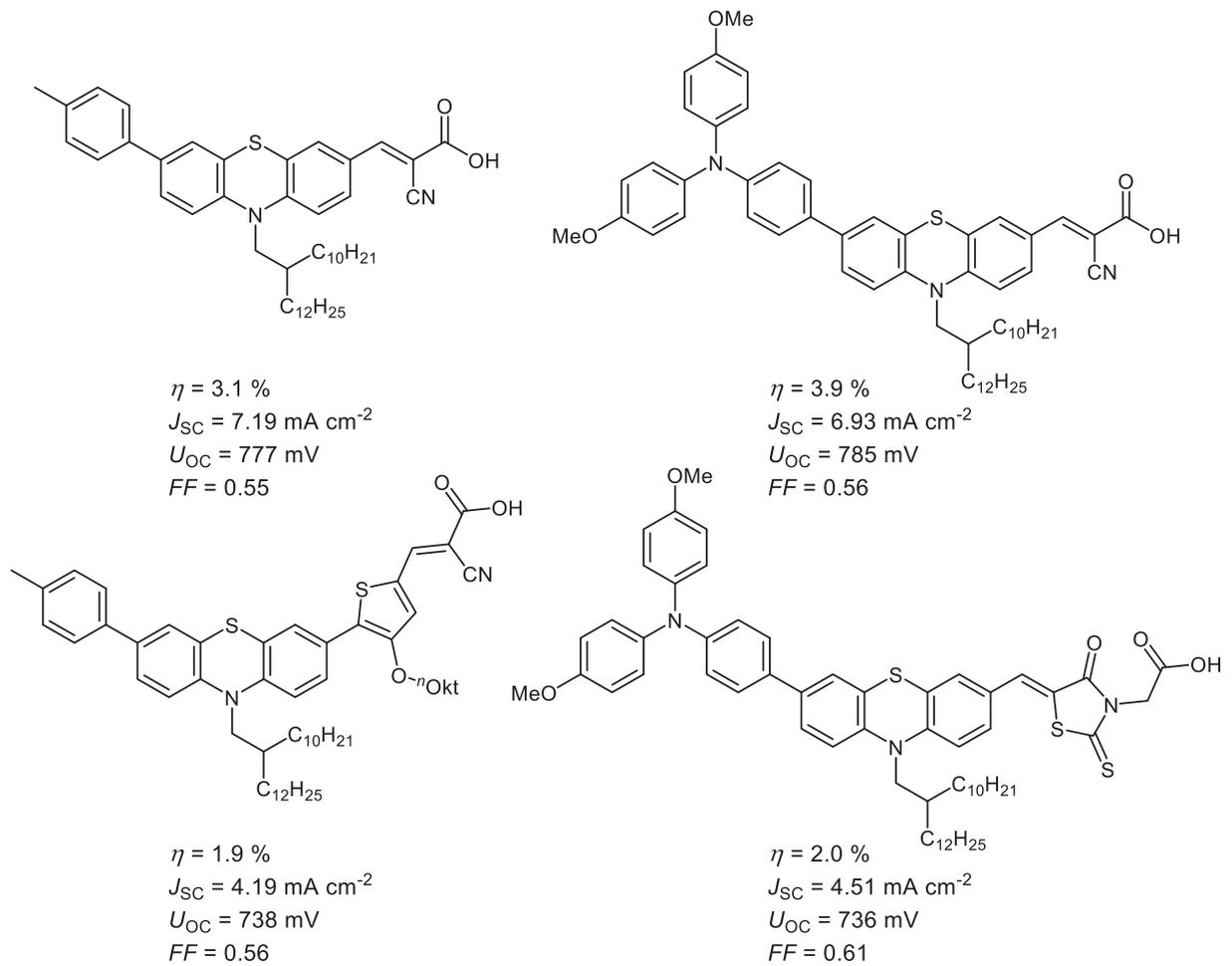


Abbildung 3.14: Strukturen der Phenothiazin-Merocyanine mit der jeweiligen Performance nach Meyer.

Diese Ergebnisse bilden die Grundlage für die Synthese neuartiger und optimierter Chromophore, was das Hauptziel der vorliegenden Arbeit darstellt.

3.5 Methoden

3.5.1 Cyclovoltammetrie¹⁶⁸

Cyclovoltammetrische Messungen können Aufschluss über die Thermodynamik von Redoxsystemen und die Kinetik von Elektrodenreaktionen, wie Elektronentransferreaktionen oder mögliche Anschlussreaktionen der reaktiven Spezies, geben. Demzufolge entwickelte sich die Cyclovoltammetrie zu einem wichtigen Instrument zur Charakterisierung von Redoxsystemen in der Anorganischen und Organischen Chemie sowie der Untersuchung von Mehrelektronenübergängen in der Biochemie oder der Makromolekularen Chemie.

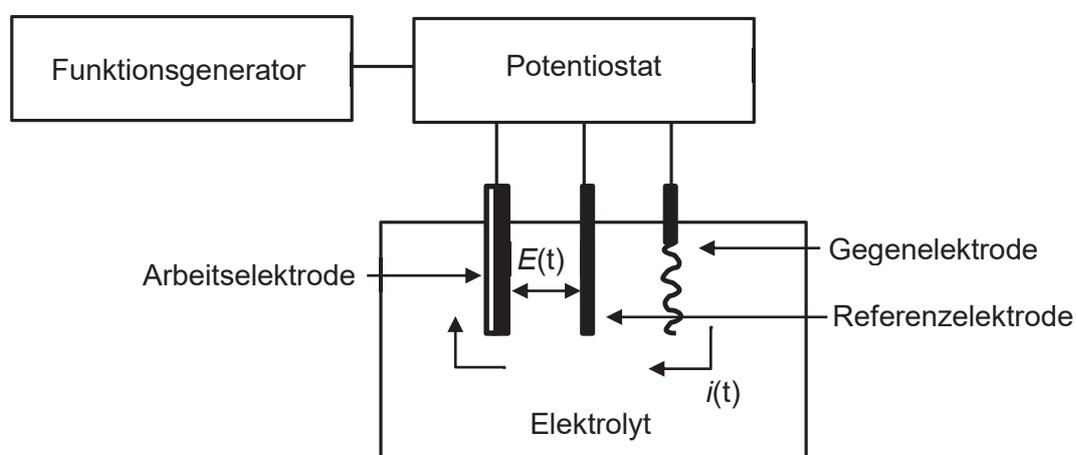


Abbildung 3.15: Schematischer Aufbau einer elektrochemischen Messzelle mit einer Drei-Elektrodenanordnung. $E(t)$ und $i(t)$ entsprechen dem zeitabhängigen Potential und Strom.

Eine Drei-Elektrodenanordnung aus Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode bildet üblicherweise den grundlegenden Aufbau eines cyclovoltammetrischen Experiments (Abbildung 3.15). Während der elektrochemischen Messung müssen alle Elektroden in eine ruhende Elektrolytlösung der zu untersuchenden Substanz ($c = 10^{-3}$ - 10^{-4} M) eintauchen. Ein sich zeitlich linear änderndes Potential wird zwischen Arbeits- und Gegenelektrode angelegt. Dieses steigt vom Anfangspotential E_{Start} bis zum Umkehrpotential E_{λ} und sinkt ebenfalls linear auf das Anfangspotential herab. Meist werden diese Cyclen während eines Experiments mehrmals durchlaufen. Die Vorschubgeschwindigkeit, die Potentialänderung pro Zeit, ist eine wichtige Variable dieser Messungen und beträgt für gewöhnlich 5 bis 1000 mV s^{-1} . Der Potentiostat sorgt für die Einhaltung dieser konstanten Dreiecksspannung zwischen Arbeits- und Gegenelektrode, die ursprünglich vom Funktionsgenerator erzeugt wird. Die Messung des Stromes zwischen Arbeits- und Gegenelektrode in Abhängigkeit der angelegten Spannung resultiert in dem entsprechenden Cyclovoltammogramm mit charakteristischem Verlauf (Abbildung 3.16).

Der Massentransport der elektroaktiven Spezies kann in der ruhenden Lösung allein durch Diffusion stattfinden. Die Zugabe eines Leitsalzes ($c = 0.1 \text{ M}$) zum Lösungsmittel garantiert die

Leitfähigkeit des Systems und beeinträchtigt Migrationsströme in der Elektrolytlösung. In der Literatur haben sich unter anderem Tetraalkylammonium-Salze bewährt, da sie eine hohe Zersetzungsspannung und gute Löslichkeit in aprotischen organischen Lösungsmitteln aufweisen.

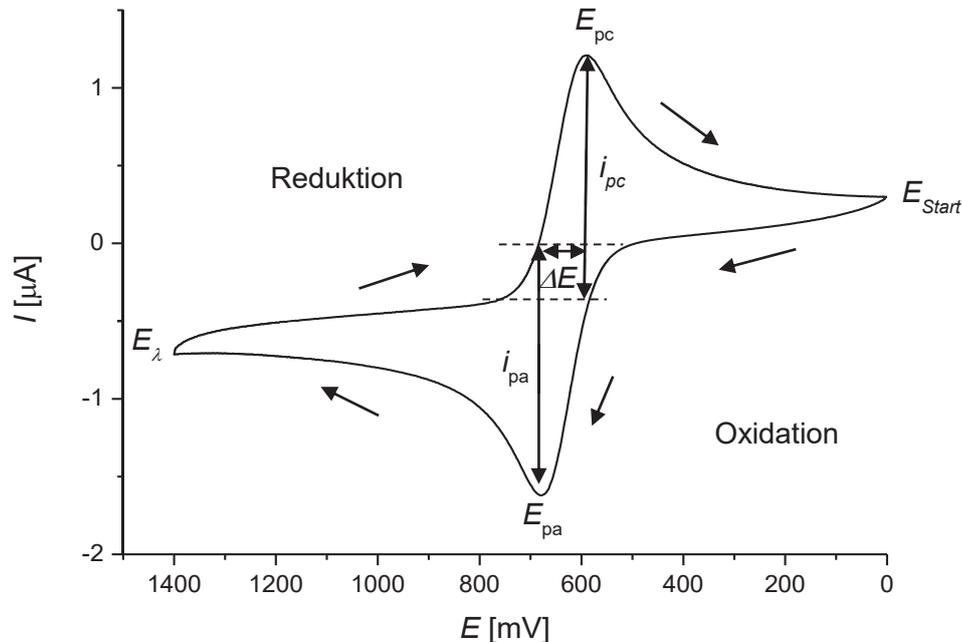


Abbildung 3.16: Cyclovoltammogramm eines reversiblen Elektronentransfers. E_{pc} : kathodisches Spitzenpotential, E_{pa} : anodisches Spitzenpotential, E_{λ} : Umkehrpotential, i_{pc} : kathodischer Spitzenstrom, i_{pa} : anodischer Spitzenstrom, $\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$: Spitzenpotentialaufspaltung.

Im einfachsten Fall finden während der elektrochemischen Messung nur Einelektronenübergänge statt. Dabei hängt das Erscheinungsbild des Cyclovoltammogramms nur vom heterogenen Ladungstransfer, sowie dem diffusionsabhängigen Massentransport in der Lösung ab. Die Butler-Volmer-Gleichung beschreibt den heterogenen Ladungstransfer zwischen der redoxaktiven Spezies und der Elektrode (Gleichung 7).

$$j_A(0, t) = \frac{i}{nFA} = c_{ox}(0, t)k^0 \exp\left[-a \frac{nF}{RT}(E - E_0)\right] - c_{red}(0, t)k^0 \exp\left[(1 - a) \frac{nF}{RT}(E - E_0)\right] \quad (7)$$

j : Ladungsfluss an der Phasengrenze, F : Faraday-Konstante, k^0 : Standardgeschwindigkeitskonstante des heterogenen Durchtritts, A : Elektrodenfläche, E_0 : Standardpotential, $c_{ox/red}$: Oberflächenkonzentration, a : Durchtrittsfaktor.

Die Oberflächenkonzentrationen der oxidierten $c_{ox}(0, t)$ und reduzierten Spezies $c_{red}(0, t)$ an der Elektrode ändern sich in Abhängigkeit vom angelegten Potential. Damit entsteht ein Konzentrationsunterschied zwischen der Elektrodenoberfläche und der übrigen Lösung, dessen Ausgleich durch diffusionskontrollierten Massentransport erfolgt. Das zweite Ficksche Gesetz

beschreibt die zeitliche Konzentrationsverteilung der Diffusionsschicht der Dicke x (Gleichung 8).

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (8)$$

D : Diffusionskoeffizient, i : oxidierte oder reduzierte Spezies (ox/red, vgl. Gleichung 7).

Mithilfe des charakteristischen Erscheinungsbildes der Cyclovoltammogramme und der zugehörigen Kenngrößen lassen sich drei Grenzfälle des Einelektronenübergangs unterscheiden, welche in reversiblen, quasireversiblen und irreversiblen Ladungstransfer bestehen (Abbildung 3.17).

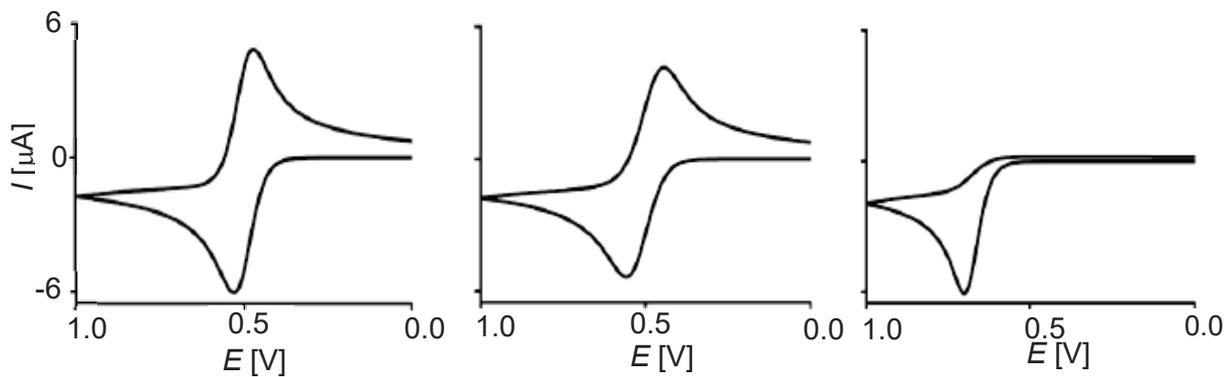


Abbildung 3.17: Simulation eines reversiblen (links), quasireversiblen (Mitte) und elektrochemisch irreversiblen Ladungstrfers.¹⁶⁹

Die Geschwindigkeit des heterogenen Ladungstrfers ist im reversiblen Fall (Abbildung 3.17, links) so groß, dass sich ein dynamisches Gleichgewicht an der Phasengrenze ausbildet. Für die Bestimmung dieses Potentials kann die deutlich einfachere Nernst-Gleichung (Gleichung 9), statt der Butler-Volmer-Gleichung angewandt werden.

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{c_{ox}}{c_{red}} \right) \quad (9)$$

Der Stromfluss hängt beim reversiblen Prozess nur vom Massentransport als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ab. Die potentialabhängige Konzentration der redoxaktiven Spezies an der Elektrodenoberfläche und der diffusionsabhängige Massentransport resultieren in der charakteristischen Form des Cyclovoltammogramms einer reversiblen Oxidation. Bei Erhöhung des angelegten Potentials wird das neutrale Molekül zum Radikalkation oxidiert, wodurch die Konzentration der neutralen Spezies an der Elektrodenoberfläche langsam sinkt, während die der oxidierten steigt. Der dadurch entstehende Konzentrationsgradient führt zu einem diffusionsbedingten Nachtransport der neutralen Moleküle zur Elektrode. Das Strommaximum i_{pa} wird erreicht, sobald das Standardpotential E_0 der redoxaktiven Substanz überschritten ist und die Oberflächenkonzentration der neutralen Spezies minimal ist. Die wachsende Diffusionsschicht bewirkt eine Verringerung des

Konzentrationsgradienten an der Elektrode, was zugleich einer Abnahme des Stromflusses trotz steigendem Potential entspricht. Nach Erreichen des Umkehrpotentials laufen entsprechende Prozesse der Reduktion in umgekehrter Richtung ab. Im Falle eines reversiblen Elektronentransfers beträgt die Potentialdifferenz zwischen den beiden Spitzenströmen $\Delta E = 58 \text{ mV}$. Das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ wird mithilfe der Peakpotentiale E_{pa} und E_{pc} bestimmt und ist die Standardangabe bei der Präsentation reversibler Prozesse (Gleichung 10):

$$E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (10)$$

Der quasireversible Elektronentransfer (Abbildung 3.17, Mitte) wird sowohl von dem heterogenen Ladungstransfer als auch vom diffusionsbedingten Massentransport beeinflusst. Da die Geschwindigkeiten dieser Prozesse in diesem Fall ähnlich groß sind, kann die Nernst-Gleichung als Näherung angewendet werden. Mithilfe der Variation der Vorschubgeschwindigkeit lässt sich die Potentialdifferenz zwischen den Spitzenströmen, die im Gegensatz zum reversiblen Prozess größer als 58 mV ist, verändern. Damit lassen sich im Extremfall Elektrodenreaktionen durchführen, die entweder durchtritts- oder diffusionskontrolliert verlaufen.

Beim irreversiblen Elektronentransfer (Abbildung 3.17, rechts) läuft der eigentliche Ladungstransfer an der Elektrode extrem langsam ab oder es schließen sich schnelle Folgereaktionen an. Daraus resultiert, dass der gemessene Strom nur durch die Geschwindigkeit des Ladungstransfers kontrolliert wird, da kein thermodynamisches Gleichgewicht entsteht. Unter diesen Bedingungen kann die Nernst-Gleichung nicht mehr zur Auswertung genutzt werden. Der Abstand der Peakpotentiale ist sehr groß und im Grenzfall ist im Cyclovoltammogramm kein Gegenpeak auszumachen.

Zusätzlich zu den Einelektronenübergängen lassen sich mittels cyclovoltametrischer Messungen auch Multielektronen-Transferreaktionen beobachten (Abbildung 3.18). Hier lassen sich bei der Betrachtung zwei aufeinanderfolgender Einelektronenübergänge ebenfalls drei Fälle unterscheiden. Bei einer großen Potentialdifferenz beider Redoxvorgänge ($\Delta E > 150 \text{ mV}$) lassen sich zwei separierte Einelektronenübergänge im Cyclovoltammogramm erkennen (Abbildung 3.18, links), die getrennt voneinander analysiert werden können. Bei einer Potentialdifferenz von unter 100 mV verschmelzen die Übergänge zu einem einzigen Signal (Abbildung 3.18, Mitte), dessen Strom auf das 2.41-fache des Einelektronentransfers steigt. Selten wird für den zweiten Elektronentransfer ein geringerer Energieaufwand als für den ersten nötig. Im Cyclovoltammogramm ist dieses Verhalten dann durch eine sehr geringe Verschiebung zwischen Peak und Gegenpeak ($\Delta E = 28 \text{ mV}$) und durch einen 2.82 mal so hohen Strom zu erkennen (Abbildung 3.18, rechts).

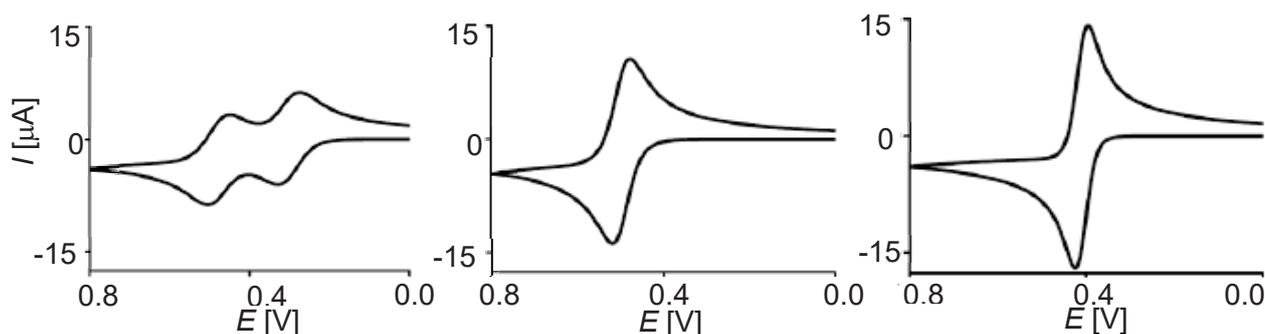


Abbildung 3.18: Großer (links), kein (Mitte) und negativer (rechts) Potentialabstand zwischen den einzelnen Redoxstufen einer Zweielektronenreaktion.¹⁶⁹

Die experimentell bestimmten Potentiale wurden auf das Standardpotential eines literaturbekannten Redoxsystems wie Ferrocen/Ferrocenium ($E_0^{0/+1} = 450 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$ in Dichlormethan)¹⁷⁰ oder Decamethylferrocen/Decamethylferrocenium ($E_0^{0/+1} = -95 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$ in Dichlormethan)¹⁷¹ bezogen. Durch die Komplexität der Moleküle konnten nicht alle Signale der aufgezeichneten Cyclovoltammogramme aufgrund von Überlagerungen ausgewertet werden, daher wurde eine Dekonvolution der Graphen zur Hilfe gezogen. Dabei wird die erste Ableitung des Stromes nach der Zeit gebildet.

3.5.2 Absorptionsspektroskopie

Durch Bestrahlung einer Substanzprobe mit ultraviolett (UV, 190-380 nm) und sichtbarem Licht (Vis, 380-800 nm) können die Moleküle aus dem Grundzustand in einen elektronisch angeregten Zustand befördert werden. Bei der UV/Vis-Spektroskopie wird die spezifische Absorption als Funktion der Wellenlänge erfasst (Gleichung 11).

$$A_{(\lambda)} = \log \frac{I_{Ref(\lambda)}}{I_{Probe(\lambda)}} \quad (11)$$

Die Absorption A gemessen mit einem Zweistrahlenspektrometer beschreibt logarithmisch das Verhältnis des detektierten Lichtes der Referenz I_{Ref} und der Probe I_{Probe} .

Die energieabhängigen Absorptionsbanden entstehen, wenn das eingestrahlte Licht die gleiche Energie wie ein erlaubter elektronischer Übergang besitzt. Innerhalb eines Chromophors sind, je nach Größe und Komplexität der Struktur, zahlreiche elektronische Übergänge denkbar. Die Energie der eingesetzten Strahlung kann jedoch nur bestimmte Übergänge der Valenzelektronen anregen. In organischen Molekülen können die Elektronen zum Beispiel aus den bindenden σ - und π -Orbitalen oder aus den nicht bindenden n -Orbitalen in unbesetzte, antibindende σ^* - oder π^* -Orbitale angeregt werden. Die Banden des Absorptionsspektrums entsprechen demnach einem $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ oder $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang. Messungen der Absorptionsspektren in Lösung ergeben meist breite und strukturlose Banden, da die einzelnen

Schwingungsübergänge durch leicht unterschiedliche Lösungsumgebungen verbreitert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Zweistrahlenspektrometer, das Gerät Lambda 19 (PerkinElmer), zur Analyse der hergestellten Chromophore genutzt (Abbildung 3.19). Mithilfe zweier Lichtquellen kann ein breites Spektrum aufgenommen werden. Dabei deckt eine Deuteriumlampe den UV-Bereich und eine Halogenlampe den anschließenden sichtbaren Bereich ab. Monochromatisches Licht wird für den interessierenden Bereich mittels eines Monochromators nach der Lichtquelle realisiert. Der Lichtstrahl wird abwechselnd kurz hintereinander durch die Lösung der zu untersuchenden Substanz und das reine Lösungsmittel als Referenz geleitet. Bei der Messung wird das Licht, das durch die Probe und die Referenz durchtritt, vom Detektor erfasst und in ein wellenlängenabhängiges Absorptionsspektrum übertragen.

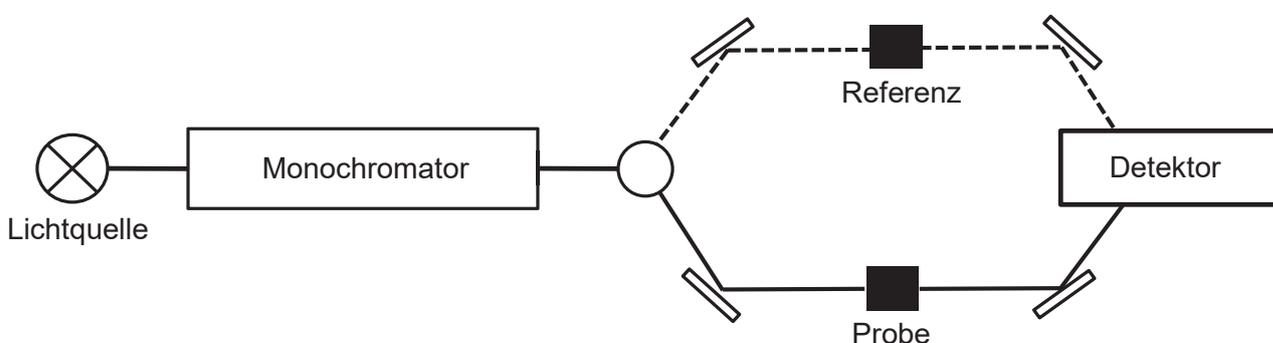


Abbildung 3.19: Schematischer Aufbau eines Zweistrahl-UV/Vis-Spektrometers.

Für Messungen mit monochromatischem Licht und verdünnten Lösungen ($c \leq 10^{-1} \text{ M}$) kann das Lambert-Beer-Gesetz (Gleichung 12) für die Auswertung des erhaltenen Spektrums herangezogen werden. Der molare Extinktionskoeffizient ε_{λ} in Abhängigkeit der Wellenlänge lässt sich bei bekannter Konzentration c und Schichtdicke d aus dem Absorptionsspektrum bestimmen, womit ein quantitativer Vergleich von Absorptionsspektren unterschiedlicher Stoffe ermöglicht wird.

$$A_{(\lambda)} = \varepsilon_{(\lambda)} * c * d \quad (12)$$

3.5.3 Fluoreszenzspektroskopie

Ein Molekül hat verschiedene Möglichkeiten um den elektronisch angeregten Zustand zu verlassen. Der strahlende Übergang aus einem Singulettzustand zum Grundzustand, bei dem Energie in Form eines Lichtquants abgegeben wird, ist die Fluoreszenz. Dieser Übergang hat für organische Moleküle in Lösung und bei Raumtemperatur eine typische Lebensdauer im Nanosekundenbereich und dessen Signale liegen energetisch immer niedriger als die

Anregung. Form und Lage der Fluoreszenzbande, sowie die Lebensdauer und die Fluoreszenzquantenausbeute helfen bei der elektronischen Charakterisierung einer Probe.

Um Verfälschungen der Spektren durch die zusätzliche Aufnahme der Anregungsstrahlung zu verhindern, wird die Emissionsstrahlung meist im 90°-Winkel gemessen (Abbildung 3.20). Als Lichtquelle besitzt das Gerät Hitachi F-7000 eine Xenonlampe, deren Licht anschließend durch einen Monochromator in die gewünschten Wellenlängen aufgespalten wird.

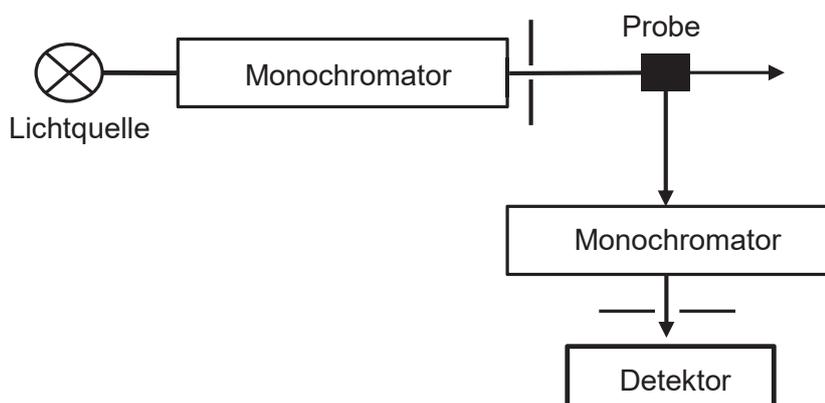


Abbildung 3.20: Vereinfachter schematischer Aufbau eines Fluoreszenzspektrometers.

Als Anregungswellenlänge diente das niederenergetische Absorptionsmaximum des jeweiligen Chromophors, das auf eine optische Dichte von maximal 0.05 verdünnt wurde. Die aufgenommenen Spektren wurden auf die spektrale Empfindlichkeit des Spektrometers korrigiert. Um die Vergleichbarkeit der Spektren zu garantieren, müssen diese unter gleichen Bedingungen gemessen werden. Dabei spielen nicht nur die Anregungswellenlänge und die Spannung des Photomultipliers eine Rolle, sondern auch die Einstellung der Spalte am Anregungs- und Emissionsmonochromator. Aus der energetischen Lage des Emissionsmaximum $\lambda_{\max,Em}$ und des Absorptionsmaximums $\lambda_{\max,Abs}$ wurden die Stokes-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}_s$ bestimmt (Gleichung 13):

$$\Delta\tilde{\nu}_s = \frac{1}{\lambda_{\max,Abs}} - \frac{1}{\lambda_{\max,Em}} \quad (13)$$

3.5.4 Farbstoffsensibilisierte Solarzellen (DSSC)¹⁷²

3.5.4.1 Aufbau

Die selbst hergestellten Solarzellen wurden entsprechend dem in Kapitel 3.4.2.1 (Abbildung 3.8) erläuterten Aufbau präpariert. Als Substrat der Anode und der Kathode wurden Aluminiumsilicat-Glasplatten (Solaronix, Schweiz) mit einer Größe von 2 mal 5 cm mit einer leitfähigen Beschichtung aus transparentem fluordotiertem Zinnoxid mit einem Widerstand von

10 Ω cm⁻² genutzt. Diese Platten absorbieren UV-Licht bis zu einer Wellenlänge von 350 nm, was bei den Interpretationen beachtet werden muss.

Vor dem Aufbringen der mesoporösen Titandioxid-Schicht auf die leitende Seite der Anode muss das kommerziell erwerbliche TiO₂-Nanopulver (*P25*, Evonik, Deutschland; Anatas-Partikel) bearbeitet werden. Dafür wurden 5 g des Nanopulvers in 100 mL Salpetersäure (1N) suspendiert und 24 h lang bei 80 °C unter Rückfluss gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt das an der Oberfläche protonierte Metalloxidpulver zurück, wodurch eine weitere Aggregation der Partikel während der Vorbereitung verhindert wird. Anschließend wird das Pulver mit 25 mL destilliertem 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, USA) versetzt. Das Tensid dient zur Senkung der Oberflächenspannung der Suspension, was zu einer erleichterten Verarbeitung führt. Dagegen hilft das Acetylaceton zusätzlich die Aggregation der Partikel zu verhindern.

Zur Beschichtung der Glasplatten werden 0.5 mL der hergestellten Suspension mit 14 mg Polyethylenoxid (PEO) versetzt und mithilfe eines Mörsers unter starkem Rühren vermischt. Die Anode wird nun auf der leitfähigen Seite jeweils ca. 4 mm entlang ihrer längeren Kante und 6 mm entlang ihrer kürzeren Kante mit einem 11 μ m dicken, lösungsmittelfreien Klebeband (*Magic Tape*, Scotch 3M, Deutschland) abgeklebt. Die TiO₂-Paste kann nun auf die freie Oberfläche der Platte aufgebracht und mithilfe eines Objektträgers zu einer homogenen Schicht geglättet werden. Nach zehnmütiger Trocknung bei 80 °C werden die Klebestreifen entfernt und die Platten bei 450 °C gesintert. Hierbei werden alle organischen Zusatzstoffe wie das Tensid und PEO sowie die Lösungsmittel durch Zersetzung oder Verdampfung entfernt, wodurch die charakteristische mesoporöse Struktur des Titandioxids entsteht. Nach Abkühlen der Glasplatten werden sie 24 h lang vollständig in die Farbstofflösung getaucht um eine vollständige Oberflächenadsorption des Chromophors zu erlangen. Die Merocyanine wurden in einer 0.2 mm Dichlormethanolösung und der als Referenz genutzte Rutheniumfarbstoff N3 in einer 0.3 mm Ethanolösung eingesetzt.

Die aktive Seite der Kathode wird mit einer Schicht von Platin-Nanopartikeln beschichtet um ein Überpotential des Redoxsystems an der Elektrode zu unterbinden. Die kommerziell erwerbliche Suspension *Platisol T* (Solaronix, Schweiz) wird mit einem Pinsel dünn aufgetragen und zunächst 10 min bei Raumtemperatur getrocknet. Nach anschließendem Brennen bei 450 °C für weitere 10 min sind die Glasplatten mit einer transparenten Schicht der Platinnanopartikel einsatzbereit.

Standardgemäß wurde in dieser Arbeit das Elektrolytssystem basierend auf dem Iodid/Triiodid-Redoxpaar eingesetzt. Der Elektrolyt wurde gemäß einer literaturbekannten Vorschrift¹⁵⁷ aus 1.10 g (2.98 mmol) Tetrabutylammoniumiodid (TBAI), 66 mg (0.50 mmol)

Lithiumiodid, 64 mg (0.25 mmol) Iod und 0.37 mL (2.46 mmol) 4-*tert*-Butylpyridin (TBP) in 5.0 mL Acetonitril hergestellt.

Die eigentliche Solarzelle kann nun aus der Kombination der drei beschriebenen Bestandteile konstruiert werden. Zunächst wird die Anode aus der Chromophorlösung entnommen und mit dem entsprechenden Lösungsmittel gespült, um die Reste des nicht adsorbierten Farbstoffs zu entfernen. Nach dem Trocknen werden 2-3 Tropfen des Elektrolyten auf die aktive Titandioxid-Schicht getropft und die Zelle mit der platinbeschichteten Seite der Kathode verschlossen, um die Kristallisation des Elektrolyten zu unterbinden. Die zwei Platten müssen um ca. 6 mm versetzt aufeinander aufliegen, um den Zugang der Klemmkontakte zu den Elektroden zu gewährleisten. Zusätzlich wird eine Blende vor die Solarzelle gesetzt, womit das künstliche Sonnenlicht nur eine normierte Fläche der Zelle erreichen kann und die Bestimmung der Kennzahlen möglich wird. Ohne weitere Abdichtung wird die Zelle in die dafür vorgesehene Vorrichtung eingespannt und der Stromkreis über Klemmkontakte geschlossen.

3.5.4.2 Wellenlängenabhängige Photon-zu-Elektron Umwandlungseffizienz

Mithilfe des in Abbildung 3.21 schematisch dargestellten Messaufbaus wurde die Bestimmung der wellenlängenabhängigen Photon-zu-Elektron Umwandlungseffizienz (IPCE) ausgeführt.

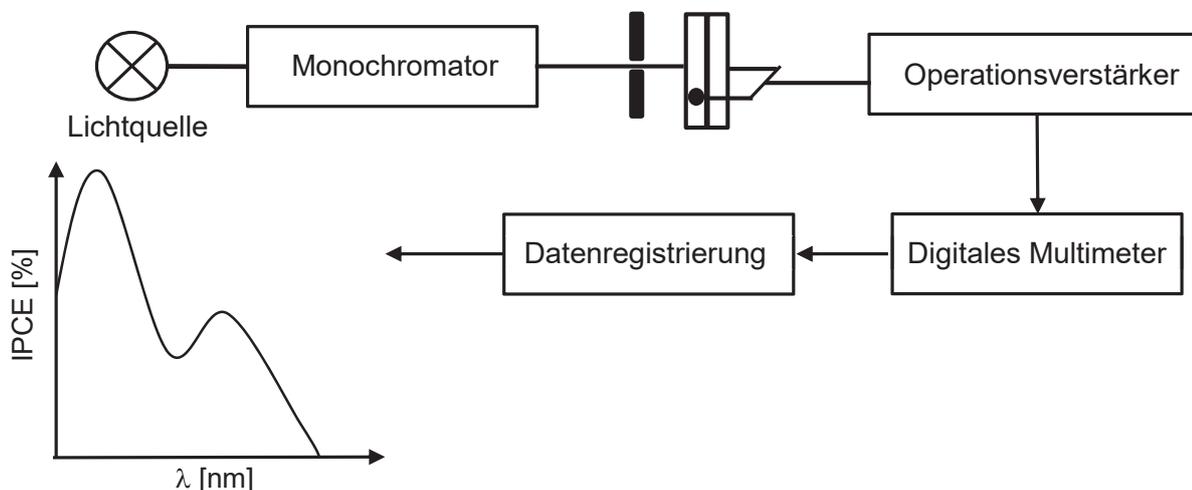


Abbildung 3.21: Schematischer Aufbau zur Bestimmung der IPCE.

Als Lichtquelle diente eine 75 W Xenon-Lampe, deren Lichtstrahl durch einen Gittermonochromator in die einzelnen Wellenlängen aufgespalten wird. Die IPCE-Messungen wurden mit einer Spaltgröße von 1 mm im spektralen Bereich von 300 bis 800 nm mit einer Geschwindigkeit von 0.33 nm s^{-1} verrichtet. Dabei wurde der Lichtstrahl mit einer definierten Wellenlänge durch eine Irisblende in einen abgedunkelten Probenraum geleitet, wo er auf die Solarzelle trifft. Die entstehenden Spannungsänderungen im Bereich einiger μV werden mithilfe eines Operationsverstärkers erfasst und über ein digitales Multimeter zur Daten-Aufnahme

übermittelt. Der Stromfluss kann anschließend über das Ohmsche Gesetz bestimmt werden. Bei der Darstellung des IPCE-Spektrums der jeweiligen Devices muss zuletzt die wellenlängenabhängige Strahlleistung der Lampe berücksichtigt werden.

3.5.4.3 Gesamteffizienz und Füllfaktor

Zur Bestimmung der Gesamteffizienz η und des Füllfaktors FF einer Solarzelle müssen Strom-Spannungskurven aufgenommen und interpretiert werden. Diese können mit einem einfachen Aufbau (Abbildung 3.22) gemessen werden, der auch Kurzschlussstromdichte J_{sc} und Leerlaufspannung U_{oc} preisgibt.

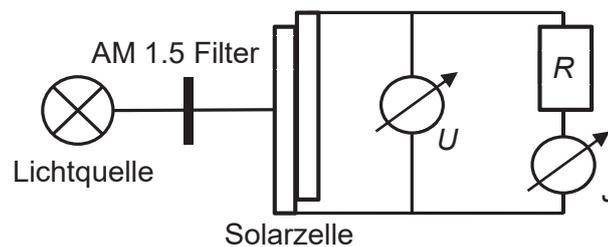


Abbildung 3.22: Schematischer Aufbau zur Aufnahme der UI -Kennlinie.

Die Solarzelle wird mit künstlichem Sonnenlicht bestrahlt und die Photostromdichten und die Photospannung bei verschiedenen Widerständen R gemessen. Besonders bei der Bestimmung der Stromdichten ist zu beachten, dass der Widerstand in Reihe geschaltet ist. Mithilfe dieser Werte wird eine Strom-Spannung-Kennlinie angefertigt und Füllfaktor und Gesamteffizienz der Solarzelle bestimmt.

Um die Effizienzen der Devices vergleichen zu können, muss ein künstliches sonnenähnliches Spektrum erzeugt werden. Als Lichtquelle diente eine 150 W Xenon-Lampe, deren Strahlenspektrum mithilfe eines AM 1.5G Filters dem Sonnenlichtspektrum angepasst wurde. Das hier verwendete Sonnenspektrum steht in guter Übereinstimmung zum literaturbekannten Spektrum (Abbildung 3.23). Zusätzlich wurde die Lampenleistung durch eine Blende auf 100 mW cm^{-2} gesenkt.

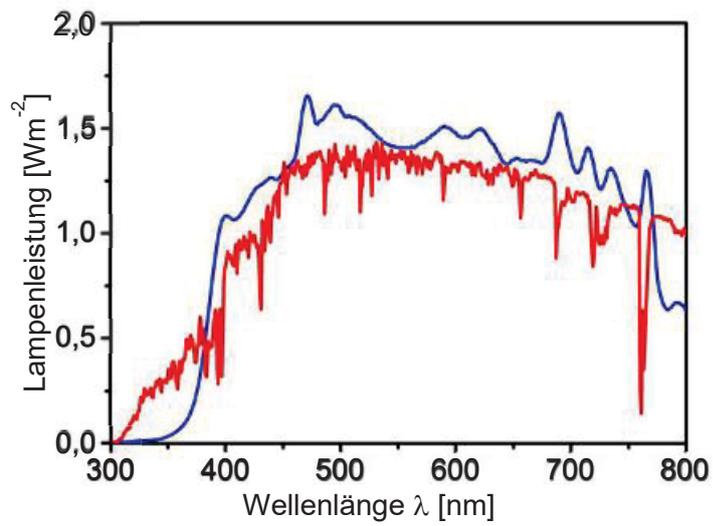


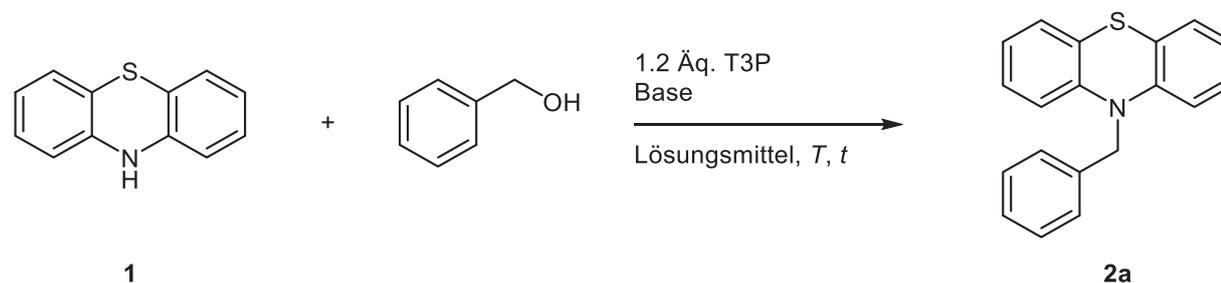
Abbildung 3.23: Vergleich des genutzten Lichtspektrums (blau) zum literaturbekannten AM 1.5G Sonnenspektrum (rot).

3.6 Ergebnisse und Diskussion

Eine Methylengruppe zwischen dem Stickstoffatom des einen und der 3-Position des anderen Phenothiazins ermöglicht die Verknüpfung zweier nicht miteinander konjugierter π -Systeme. Eine Methode zum Aufbau dieser Bindung konnte ich während meiner Masterarbeit entwickeln, wobei nur eine grobe Optimierung angeschlossen wurde.¹⁷³ Diese Schlüsselreaktion wurde inzwischen weiter optimiert, um anschließend den Weg für neue Chromophore für farbstoffsensibilisierte Solarzellen zu eröffnen.

3.6.1 Arbeiten zur T3P-aktivierten Kondensationsreaktion

Die im Zuge meiner Masterarbeit entwickelte T3P-aktivierte Reaktion¹⁷³ zwischen einem Alkohol und einem sekundären Amin wurde optimiert und auf neue Systeme erweitert. Für die Optimierungsstudie wurde als Modellsystem die Kombination aus Benzylalkohol und 10*H*-Phenothiazin (**1**) gewählt. Dabei wurden vorerst die ursprünglichen Reaktionsbedingungen beibehalten, bei denen die Edukte im gleichen Verhältnis eingesetzt und mit einem leichten Überschuss T3P (50 w%-Lösung in dem entsprechenden Lösungsmittel) zur Reaktion gebracht wurden. Bei dieser Reaktion wurde der Alkohol zunächst mit T3P umgesetzt und 10 min lang bei 0 °C gerührt bevor das Phenothiazin **1** und die Base hinzugegeben werden. Anschließend wird die Lösung bis zur angegebenen Temperatur erhitzt und für die angegebene Zeit gerührt (Tabelle 3.1). Sowohl die Reaktionsbedingungen als auch das Lösungsmittel und die Base wurden variiert, wobei die Temperatur immer dem Siedepunkt des Lösungsmittels entsprach und die Zeit bis zur vollständigen Umsetzung des Phenothiazins mithilfe von dünnschichtchromatographischer Reaktionskontrolle bestimmt wurde.

Tabelle 3.1: Erste Optimierungsversuche der Kondensation von 10*H*-Phenothiazin mit Benzylalkohol unter T3P-Aktivierung.

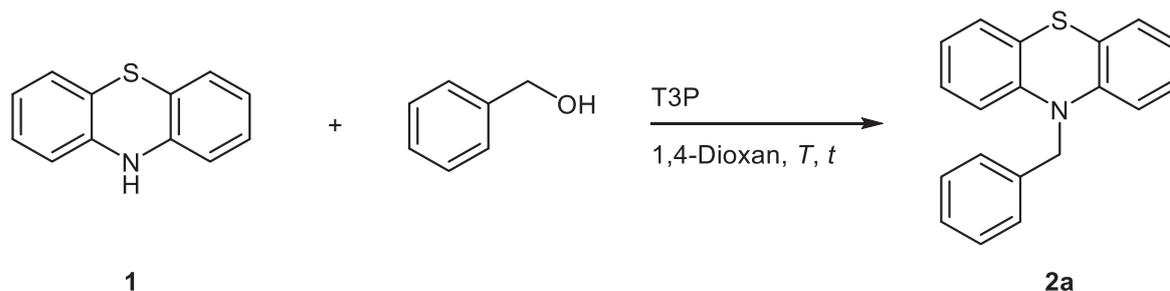
Eintrag	Base	Lösungsmittel	T [°C]	t [h]	Isolierte Ausbeute [%]
1	1.2 Äq. NEt ₃	Dichlorethan	80	24	35
2	1.2 Äq. K ₂ CO ₃	Dichlorethan	80	24	n.i.
3	1.2 Äq. NaH	Dichlorethan	80	40	n.i.
4 ^a	2.0 Äq. KO ^t Bu	Dichlorethan	80	22	21
5	1.2 Äq. NEt ₃	Toluol	110	21	45
6 ^a	1.2 Äq. NEt ₃	THF	66	96	n.i.
7 ^{a,b}	1.2 Äq. NEt ₃	1,4-Dioxan	100	24	66
8 ^{a,b}	3.0 Äq. NEt ₃	1,4-Dioxan	110	24	24

^aDiese Ansätze wurden von Sven Scheuren während seiner Bachelorarbeit unter meiner Anleitung durchgeführt. ^bT3P-Lösung in Toluol (50 w%).

Triethylamin und weitere Basen wurden mit Dichlorethan als Lösungsmittel in der Reaktion getestet (Tabelle 3.1, Einträge 1-4). Der Einsatz von Kaliumcarbonat und Natriumhydrid führte zu einer hohen Anzahl von Nebenprodukten, wodurch das gewünschte Produkt **2a** nicht isoliert werden konnte. Triethylamin und die sterisch anspruchsvolle Base Kalium-*tert*-butanolat zeigten nach einem Tag Reaktionszeit den vollständigen Umsatz des Phenothiazins, das 10-Benzyl-10*H*-phenothiazin (**2a**) konnte jedoch nur mit geringen Ausbeuten von 21 bzw. 35 % isoliert werden. Mit Triethylamin als Base wurde anschließend das Lösungsmittel variiert (Tabelle 3.1, Einträge 5-7). Hierbei ergaben Toluol und 1,4-Dioxan die bislang besten Ausbeuten von 45 bzw. 66 %. Mit THF wurde eine drastische Reduzierung der Reaktionsgeschwindigkeit verzeichnet, sodass auch nach 96 h Reaktionszeit kaum Umsatz zum Produkt **2a** mittels Dünnschichtchromatographie detektiert werden konnte. Die Erhöhung der Basenmenge auf drei Äquivalente führte mit Dioxan als Lösungsmittel mit 24 % zu einem deutlichen Ausbeuteverlust (Tabelle 3.1, Eintrag 8). Dieses letzte Ergebnis führte zu der Annahme, dass Basen der

Reaktionseffizienz schaden anstatt diese zu erhöhen. Daher wurde eine weitere Optimierungsstudie ohne Basenzugabe angeschlossen, bei der Reaktionszeit und -temperatur, sowie die Mengen an Alkohol und T3P variiert wurden (Tabelle 3.2). Außerdem wurden Ansätze unter dielektrischem Heizen durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde Dioxan gewählt, da dieses die beste Ausbeute in der ersten Optimierung ergeben hatte.

Tabelle 3.2: Weitere Optimierungen der *N*-Benzilylierung von 10*H*-Phenothiazin **1** mit *in situ* aktiviertem Benzylalkohol.



Eintrag	Benzylalkohol [Äq.]	T3P ^b [Äq.]	<i>T</i> [°C]	<i>t</i> [min]	Isolierte Ausbeute [%]
1 ^a	1.0	1.2	110	140	74
2	2.0	2.0	110	120	95
3 ^a	1.5	1.5	110	150	91
4	2.0	2.0	100 (MW)	30	69
5	2.0	2.0	130 (MW)	30	60
6	2.0	2.0	150 (MW)	30	n.i.
7	2.0	2.0	170 (MW)	25	n.i.

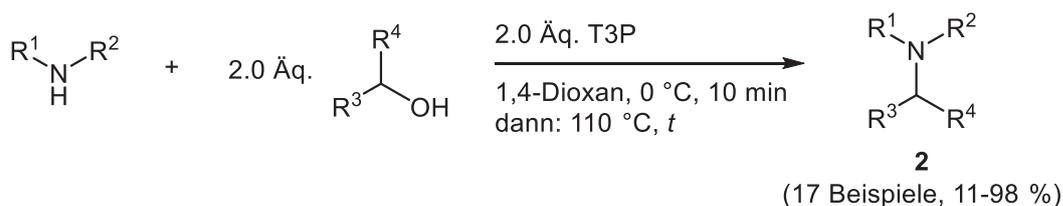
^aDiese Ansätze wurden von Sven Scheuren während seiner Bachelorarbeit unter meiner Anleitung durchgeführt. ^bT3P-Lösung in Toluol (50 w%).

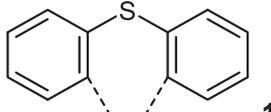
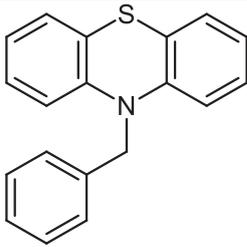
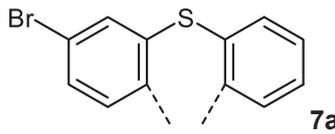
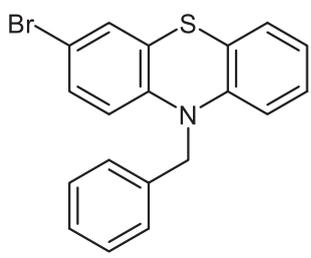
Durch den Verzicht auf eine Base konnten nicht nur deutlich höhere Ausbeuten erzielt, sondern auch kürzere Reaktionszeiten verzeichnet werden. Dem Anschein nach ist das Stickstoffatom des Phenothiazins nucleophil genug für einen erfolgreichen Angriff auf den T3P-aktivierten Benzylalkohol, wodurch eine Deprotonierung durch eine zusätzliche Base nicht notwendig ist. Bei gleichen Eduktverhältnissen wie bei der ersten Optimierung und nur durch den Verzicht auf Triethylamin konnte das Produkt bereits nach 140 min mit einer Ausbeute von 74 % isoliert werden (Tabelle 3.2, Eintrag 1). Mit der doppelten Menge an Benzylalkohol und T3P im Vergleich zum Heterocyclus, konnte die Reaktionszeit noch weiter reduziert und die Ausbeute auf 95 % erhöht werden (Tabelle 3.2, Eintrag 2). Dieses Verhalten weist auf eine

nucleophile Substitution mit einer Kinetik zweiter Ordnung hin. Mit jeweils 1.5 Äquivalenten Alkohol und T3P konnte eine vergleichbar hohe Ausbeute erreicht werden, die jedoch eine längere Reaktionszeit mit sich brachte (Tabelle 3.2, Eintrag 3). Des Weiteren wurde die Reaktion unter Mikrowelleneinstrahlung durchgeführt (Tabelle 3.2, Einträge 4-7). Hierbei konnte der vollständige Umsatz des Phenothiazins bereits nach 30 min verzeichnet werden. Die Isolierung des Produktes erwies sich jedoch als problematisch, da ein Nebenprodukt mit ähnlicher Polarität entstanden ist. Die weitere Erhöhung der Temperatur auf bis zu 170 °C führte zu weit mehr Nebenprodukten, wodurch eine Isolierung des 10-Benzyl-10*H*-phenothiazins (**2a**) in reiner Form nicht gelungen ist.

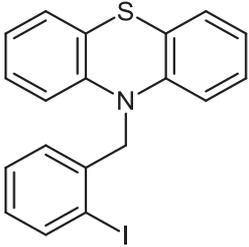
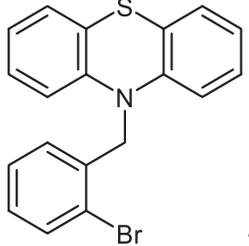
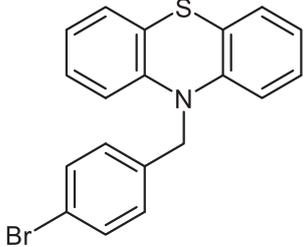
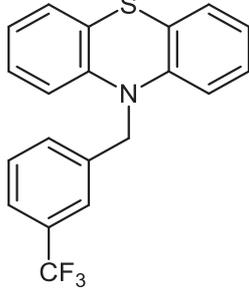
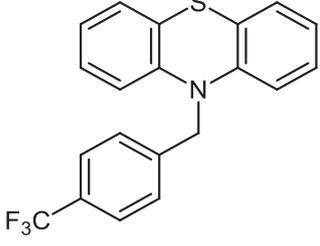
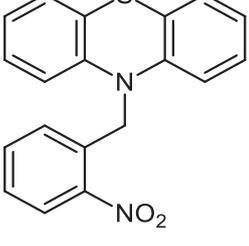
Mithilfe der optimierten Reaktionsbedingungen (Tabelle 3.2, Eintrag 2) war darüber hinaus eine Vielzahl unterschiedlich substituierter Kondensationsprodukte zugänglich. Dabei wurden unterschiedlich substituierte Benzylalkohole eingesetzt, aber auch weitere ausgewählte (Hetero)Arylmethyl-, Phenetyl-, Allyl- und Propargylalkohole sowie sekundäre Amine verwendet (Tabelle 3.3).

Tabelle 3.3: Synthesebeispiele der Kondensationsprodukte **2** aus der T3P-aktivierten Reaktion von Alkoholen mit Aminen.

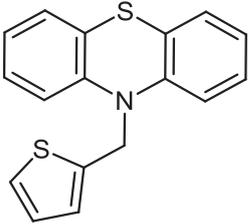
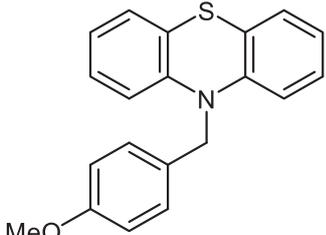
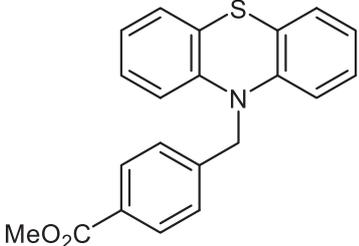
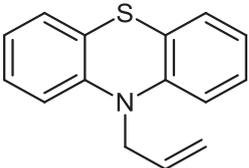
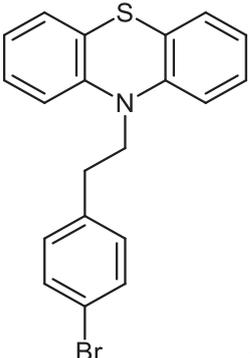
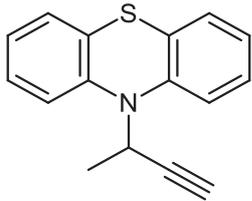


Eintrag	Sekundäres Amin	Alkohol	<i>t</i>	Produkt 2 (Ausbeute [%]) ^a
1	$\text{R}^1\text{-R}^2 =$  1	$\text{R}^3 = \text{Ph}, \text{R}^4 = \text{H}$	2 h	 2a (95)
2 ^b	$\text{R}^1\text{-R}^2 =$  7a	$\text{R}^3 = \text{Ph}, \text{R}^4 = \text{H}$	75 min	 2b (65)

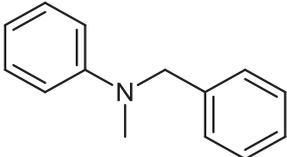
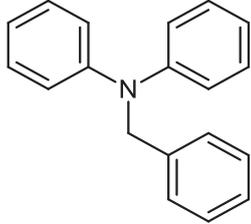
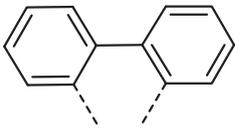
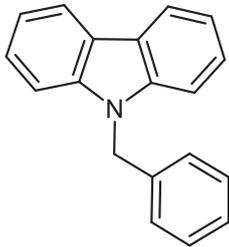
Fortsetzung Tabelle 3.3: Synthesebeispiele der Kondensationsprodukte **2** aus der T3P-aktivierten Reaktion von Alkoholen mit Aminen.

Eintrag	Sekundäres Amin	Alkohol	<i>t</i>	Produkt 2 (Ausbeute [%]) ^a
3 ^c	1	R ³ = 2-IC ₆ H ₄ , R ⁴ = H	100 min	 2c (66)
4	1	R ³ = 2-BrC ₆ H ₄ , R ⁴ = H	90 min	 2d (91)
5	1	R ³ = 4-BrC ₆ H ₄ , R ⁴ = H	50 min	 2e (95)
6 ^c	1	R ³ = 3-F ₃ CC ₆ H ₄ , R ⁴ = H	3 h	 2f (85)
7 ^c	1	R ³ = 4-F ₃ CC ₆ H ₄ , R ⁴ = H	19 h	 2g (92)
8	1	R ³ = 2-O ₂ NC ₆ H ₄ , R ⁴ = H	24 h	 2h (44)

Fortsetzung Tabelle 3.3: Synthesebeispiele der Kondensationsprodukte **2** aus der T3P-aktivierten Reaktion von Alkoholen mit Aminen.

Eintrag	Sekundäres Amin	Alkohol	<i>t</i>	Produkt 2 (Ausbeute [%]) ^a
9 ^{c,d}	1	R ³ = 2-Thienyl, R ⁴ = H	3 h	 2i (11)
10	1	R ³ = 4-MeOCC ₆ H ₄ , R ⁴ = H	20 h	 2j (60)
11	1	R ³ = 4-MeO ₂ CC ₆ H ₄ , R ⁴ = H	4 h	 2k (88)
12 ^f	1	R ³ = CH=CH ₂ , R ⁴ = H	16 h	 2l (36)
13 ^e	1	R ³ = 4-BrC ₆ H ₄ CH ₂ , R ⁴ = H	48 h	 2m (25)
14 ^{c,e,f}	1	R ³ = C≡CH, R ⁴ = Me	20 h	 2n (12)

Fortsetzung Tabelle 3.3: Synthesebeispiele der Kondensationsprodukte **2** aus der T3P-aktivierten Reaktion von Alkoholen mit Aminen.

Eintrag	Sekundäres Amin	Alkohol	t	Produkt 2 (Ausbeute [%]) ^a
15	R ¹ = Ph, R ² = Me	R ³ = Ph, R ⁴ = H	1 h	 2o (98)
16	R ¹ = R ² = Ph	R ³ = Ph, R ⁴ = H	6.5 h	 2p (34)
17	R ¹ -R ² = 	R ³ = Ph, R ⁴ = H	48 h	 2q (29)

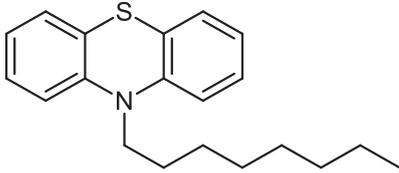
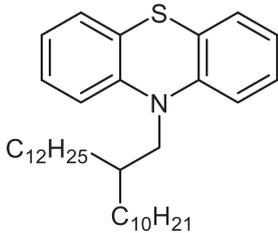
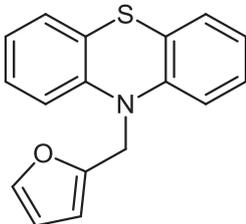
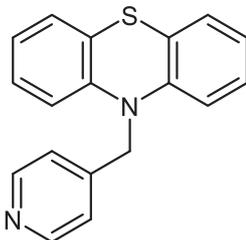
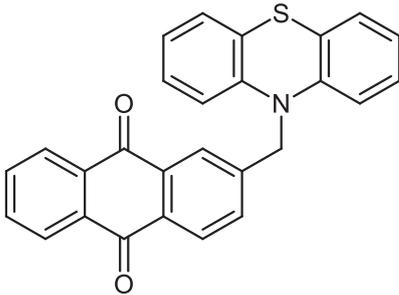
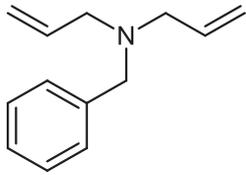
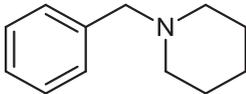
^aIsolierte und elementaranalysenreine Ausbeuten. ^bDie Verbindung wurde im Rahmen der Bachelorarbeit von Lars May unter meiner Anleitung synthetisiert. ^cDie Verbindungen wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von Sven Scheuren unter meiner Anleitung synthetisiert. ^dDie Reaktion wurde bei 80 °C durchgeführt. ^eDie Reaktion wurde vor dem vollständigen Umsatz des Amins unterbrochen. ^fDie Reaktion wurde bei 130 °C durchgeführt.

Die Reaktion toleriert sowohl Benzylalkohole mit elektronenschiebenden als auch solche, die mit elektronenziehenden Substituenten verziert sind, wobei moderate bis exzellente Ausbeuten erreicht werden konnten (11-98 %). Ein gleichmäßiger Trend der Resultate konnte nicht ausgemacht werden, da die Reaktionszeit und die Ausbeute der isolierten Produkte auch innerhalb der gleichen Substituenteneffekte deutliche Unterschiede aufweisen. Beispielsweise konnten eine Nitrogruppe und ein Methylester als stark elektronenziehende Substituenten eingesetzt werden (Tabelle 3.3, Einträge 8 und 11). Bei der Reaktion der Nitroverbindung wurde eine deutlich langsamere Reaktionsrate und niedrigere Ausbeute von 44 % im Vergleich zu dem Ester mit einer Reaktionszeit von nur 4 h und einer Ausbeute von 88 % beobachtet. In diesem Fall könnten sterische Effekte eine Erklärung für diese deutlichen Unterschiede sein, da sich der große Nitrosubstituent direkt in der *ortho*-Position des Benzylalkohols befindet. Auch die Position gleicher Substituenten hat einen Einfluss auf den Verlauf der Reaktion, wobei auch hier je nach Substituent unterschiedlich deutliche Auswirkungen festgestellt wurden (Tabelle 3.3, Einträge 4-7). Bei der weiteren Betrachtung der Effizienz der Methode wird deutlich, dass nur Benzylalkohole genügend Reaktivität aufweisen, um eine T3P-aktivierte Kondensationsreaktion einzugehen. Phenethylalkohole erfordern sehr lange Reaktionszeiten und der vollständige Umsatz des Phenothiazins konnte mittels Dünnschichtchromatographie nicht verzeichnet

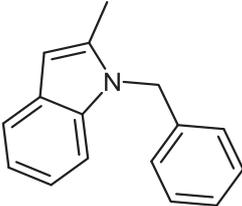
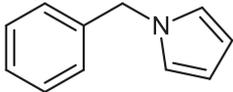
werden, was die moderate Ausbeute von 25 % erklärt (Tabelle 3.3, Eintrag 13). Dieser Versuch führte zur Annahme, dass die Kondensation von Alkylalkoholen nicht oder nur sehr langsam stattfindet. Dieser Verdacht wurde durch die Reaktion von 1-Oktanol mit Phenothiazin bestätigt (Tabelle 3.4, Eintrag 1), bei der auch nach fünf Tagen kaum Umsatz zum Produkt registriert werden konnte. Der Einsatz von elektronenreichen Heteroaromaten, wie beispielsweise Thiophen als Alkoholkomponente, liefert das gewünschte *N*-alkylierte Produkt **2i** in einer geringen Ausbeute von 11 % (Tabelle 3.3, Eintrag 9). Der Einsatz von Furfurylalkohol als weiterer Heteroaromat führte zu einer sehr hohen Anzahl an Nebenprodukten, wodurch eine Isolierung des Produktes in reiner Form nicht gelang (Tabelle 3.4, Eintrag 3). Sehr elektronenarme Benzylalkohole, wie 2-(Hydroxymethyl)anthrachinon, zeigten auch nach dreitägiger Reaktionszeit bei 110 °C keinen Umsatz (Tabelle 3.4, Eintrag 5). Des Weiteren wurde Propargylalkohol als Beispiel für einen sekundären Alkohol gewählt, um die Effizienz der Methode auch in dieser Hinsicht zu untersuchen (Tabelle 3.3, Eintrag 14). Die Reaktion wurde frühzeitig vor dem vollständigen Umsatz des Amins abgebrochen, da mittels Dünnschichtchromatographie eine stetige Zunahme an Nebenprodukten beobachtet wurde. Daher konnte das Produkt **2n** nur in geringer Ausbeute elementaranalysenrein erhalten werden.

Die Aminkomponente wurde ebenfalls variiert, wobei sich die Ausbeuten abhängig von der Nucleophilie und Basizität des entsprechenden Amins zeigten (Tabelle 3.3, Einträge 15-17). Sehr starke Basen wie Piperidin oder Diallylamin zeigten auch nach drei Tagen Reaktionszeit bei 110 °C keinen Umsatz zum gewünschten Kondensationsprodukt (Tabelle 3.4, Einträge 6, 7). Hier findet womöglich nur eine Säure-Base-Reaktion zwischen dem Amin und der offenen Phosphonsäure nach dem Angriff des T3P an der Hydroxyfunktionalität statt. Im Gegensatz zum nichtaromatischen Phenothiazin **1** reagieren heteroaromatische Nucleophile wie Pyrrol und Indol nur sehr langsam (Tabelle 3.4, Einträge 8, 9) oder mit einer niedrigeren Effizienz wie im Falle des Carbazols (Tabelle 3.3, Eintrag 17). Außerdem wurden bei der Reaktion zum Produkt **2q** verschiedene Nebenprodukte detektiert, deren Bildung durch die erhöhte Nucleophilie an der 3- und 7-Position des Benzolringes des Carbazols erklärt werden können. Durch konkurrierende nucleophile Angriffe des aromatischen Rings sowie des Stickstoffatoms an die aktivierte CH₂-Gruppe, können bei dieser Reaktion drei unterschiedliche Produkte entstehen. 10*H*-Phenothiazin weist eine ähnliche Reaktivität auf, die sich in dieser Reaktion jedoch nur bei stark elektronenschiebenden Substituenten am Benzylalkohol präsentiert. Beispielsweise wurde bei dem Ansatz mit 4-Methoxybenzylalkohol zusätzlich zum gewünschten Produkt **2j** auch 3-(4-Methoxybenzyl)-10*H*-phenothiazin als Nebenprodukt isoliert (Tabelle 3.3, Eintrag 10).

Tabelle 3.4: Gescheiterte Kondensationsreaktionen, die unter den in Tabelle 3.3 beschriebenen Reaktionsbedingungen durchgeführt wurden.

Eintrag	Sekundäres Amin	Alkohol	Produkt
1	1	1-Oktanol	
2	1	2-Decyl-1-tetradecanol	
3	1	Furfurylalkohol	
4	1	4-Pyrimidylmethylalkohol	
5	1	2-(Hydroxymethylanthrachinon)	
6	Diallylamin	Benzylalkohol	
7	Piperidin	Benzylalkohol	

Fortsetzung Tabelle 3.4: Gescheiterte Kondensationsreaktionen, die unter den in Tabelle 3.3 beschriebenen Reaktionsbedingungen durchgeführt wurden.

Eintrag	Sekundäres Amin	Alkohol	Produkt
8	2-Methylindol	Benzylalkohol	
9	Pyrrrol	Benzylalkohol	

3.6.1.1 Charakterisierung der Kondensationsprodukte 2

Die Strukturaufklärung der Verbindungen **2a-q** erfolgte mittels NMR- und IR-Spektroskopie sowie mit Massenspektrometrie und Elementaranalyse. In den NMR-Spektren können die Verbindungen deutlich identifiziert werden, da entweder die typischen Phenothiazin-Signale für die Verbindungen **2a-n** oder die des symmetrischen Benzolringes für die Verbindungen **2o-q** im aromatischen Bereich vorliegen. Die unmittelbare Kontrolle der erfolgreichen Kondensation desamins mit dem Alkohol erfolgte anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, da stets ein charakteristisches Singulett mit einem Integral von zwei Protonen für die Kerne der verbrückenden Methylengruppe bei einer Verschiebung zwischen $\delta 5.01$ und 5.33 zu beobachten war. Der Einsatz von nitrosubstituierten Benzylalkoholen verschiebt das Signal der CH_2 -Gruppe deutlich weiter ins Tieffeld und ist bei $\delta 5.53$ zu finden. Eine weitere Verschiebung ins Tieffeld zu $\delta 5.67$ erfährt das Signal der Methylengruppe der Verbindung **2q** durch die Verknüpfung mit Carbazol als Aminkomponente. Das 4-bromphenethylsubstituierte Phenothiazin **2m** zeigt zwei Triplets für die zwei CH_2 -Gruppen der verbrückenden Kette. Diese liegen bei einer Verschiebung von $\delta 3.07$ und einer im Vergleich zu den typischen hochfeldverschobenen Werten von $\delta 4.18$ der stickstoffverknüpften Methylengruppe. Durch die Substitution am Stickstoffatom bleibt die Symmetrie der Struktur des Phenothiazins erhalten, sodass für diesen Teil des Moleküls, außer beim 3-bromsubstituierten Derivat **2b**, nur 4 Signale im aromatischen Bereich mit doppelter Intensität erwartet werden. Die Zuordnung der weiteren Signale wird beispielhaft an Verbindung **2k** gezeigt (Abbildung 3.24).

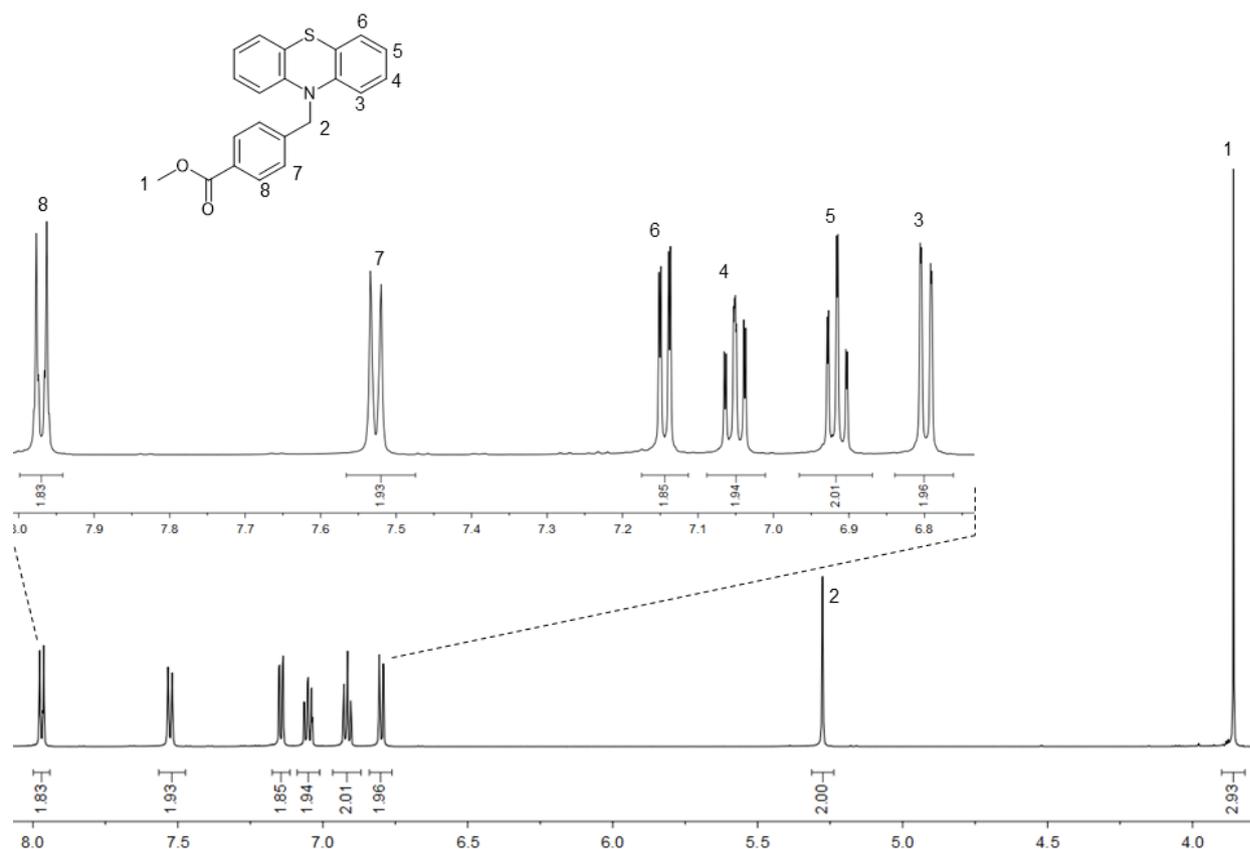


Abbildung 3.24: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Kondensationsproduktes **2k** mit Vergrößerung des aromatischen Bereichs und Zuordnung der Peaks (Aceton- d_6 , 600 MHz, 25 °C).

Das Singulett der Methylprotonen (**1**) der Esterfunktionalität des Derivats **2k** zeigt eine Resonanz bei δ 3.86 und ist somit etwas weiter tieffeldverschoben als die vergleichbare Methylgruppe der Methoxyfunktionalität der Verbindung **2j** mit einer Verschiebung von δ 3.76. Das Signal der Wasserstoffkerne (**2**) der Methylengruppe liegt auch für dieses Beispiel im bereits beschriebenen Bereich und ist bei δ 5.28 zu finden. Der aromatische Bereich zeigt deutlich die Symmetrie des Moleküls, da aufgrund der chemischen Äquivalenz der anellierten Benzoringe, die Resonanzen der Protonen zu einem Signalsatz doppelter Intensität verschmelzen. Diese Eigenschaft beweist somit die erfolgreiche Substitution am Stickstoffatom des Phenothiazins und bestätigt die Esterfunktionalität in der *para*-Position des Benzylalkohols. Im Hochfeld des aromatischen Bereichs zeigen die Protonen des Heterocyclus ihre Resonanz. Dabei spalten die Protonen in direkter Nachbarschaft der Heteroatome (**3** und **6**) jeweils zu einem Dublett vom Dublett mit Kopplungskonstanten von $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ bzw. 7.6 Hz und $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ bzw. 1.6 Hz auf. Diese Signale können mittels Inkrementrechnung zugeordnet werden und liegen bei Verschiebungen von δ 6.80 für Proton **3** und δ 7.14 für Proton **6**. Der Kern **5** spaltet durch die Kopplung zu den restlichen Protonen des Benzolrings und die Ähnlichkeit der Protonen **4** und **6** zu einem Dublett vom Triplett mit Kopplungskonstanten von $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz und $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz auf bei einer Resonanz von δ 6.92. Durch die Kopplung mit den anderen Protonen des Benzolrings

des Heterocyclus spaltet Proton **4** bei einer Verschiebung von δ 7.05 zu einem *ddd*-Signal auf mit den Kopplungskonstanten $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ und 7.4 Hz und $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz. Die Protonen des Benzylrestes weisen jeweils ein Dublett mit doppelter Intensität und einer Kopplungskonstante von $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz auf. Durch den starken elektronischen Einfluss der Carbonylgruppe kann das Signal, das am weitesten im Tieffeld bei δ 7.97 zu finden ist, den Wasserstoffkernen **8** zugeordnet werden. Somit liegen die Protonen **7** bei δ 7.53.

Alle phenothiazinbasierten Derivate zeigen ein ähnliches Aufspaltungsmuster, wobei meist die Protonen des Heterocyclus im Vergleich zu den benzyllischen hochfeldverschoben im aromatischen Bereich vorliegen. Durch den Einsatz von unsymmetrischen Benzylalkoholen, wie bei den Verbindungen **2c,d,f,h**, entstehen zwei weitere Signale im aromatischen Bereich. 10-Allyl-10*H*-phenothiazin (**2i**) zeigt die typische Aufspaltung für die Signale des Allylrestes, bei dem die Protonen am Kettenende diastereotop zueinander sind. Durch diese Eigenschaft ergibt sich für das Methinproton der Doppelbindung ein *ddt*-Signal, das eine Resonanz bei δ 6.02 zeigt. Da bei Verbindung **2n** ein sekundärer Alkohol eingesetzt wurde, ist der Rest über eine CH-Gruppe am Stickstoff verbrückt. Dieses Wasserstoffkern spaltet im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch die Kopplung mit der Methylgruppe auf der einen Seite und dem Proton des terminalen Alkins zu einem *qd*-Signal mit den Kopplungskonstanten $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz und $^4J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz auf und liegt bei δ 5.05.

Auch in den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren ist ein charakteristisches Signal für die Methylengruppe im Bereich um δ 52.0 zu erkennen, wobei hier die Zuordnung mithilfe der 135-DEPT-Spektren stark vereinfacht wird. Außerdem werden die Symmetrien der Verbindungen durch den halben Signalsatz ein weiteres Mal bestätigt. Die Signale der Methylgruppen der Produkte **2j-k** sind im aliphatischen Bereich der Spektren zu finden, erfahren jedoch durch die direkte Verknüpfung an ein Sauerstoffatom eine Tieffeldverschiebung und sind bei δ 52.3 und 55.5 zu finden. Der quartäre Kohlenstoffkern der Carbonylgruppe des Methylesters **2k** zeigt eine Resonanz bei δ 167.0. Wie zu erwarten, findet man substituentenabhängige Verschiebungen der Signale quartärer Kohlenstoffkerne der Benzylreste. Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der trifluormethylsubstituierten Derivate **2f-g** zeigen die typische Aufspaltung der Signale zu einem Quartett durch die Kopplung mit dem Fluorkern. Dabei konnten die je nach Entfernung zum Fluor unterschiedlichen aber charakteristischen Kopplungskonstanten identifiziert werden.

Die EI-Massenspektren belegen durch die Anwesenheit der entsprechenden Molpeaks die zugehörigen Strukturen. Als charakteristische Fragmentierung kann stets die Trennung der durch die Kondensation entstandenen Bindung beobachtet werden. Durch diesen Bindungsbruch kann bei den Phenothiazinbasierten Verbindungen **2a-n** der Grundkörper [$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{NS}^+$] mit der Massenzahl $m/z = 198$ identifiziert werden. Die isolierte benzyllische Einheit

liegt als Fragment mit substituentenabhängiger Masse vor. Die bromsubstituierten Produkte **2b,d,e,n** zeigen das charakteristische Isotopenmuster des Halogens.

3.6.2 Synthese der Vorstufen

Die von Meyer im Arbeitskreis Müller synthetisierten Phenothiazin-Merocyanin-Farbstoffe für Solarzellen¹⁶⁷ dienten als Grundlage der vorliegenden Arbeit zur Entwicklung neuartiger, nichtkonjugierter Chromophore auf Phenothiazin-Basis. Dazu wurde das donor- und akzeptortragende Phenothiazin über das Stickstoffatom an einen zusätzlichen Donor über eine nichtkonjugierte Bindung geknüpft.

Für dieses Konzept wurden zunächst zwei unterschiedliche direkte Vorstufen der endgültigen Farbstoffen synthetisiert. Von nun an wird das Phenothiazin, das direkt an den Akzeptor gebunden ist, als primäres System (oder Donorkomponente) und das terminale, hexylierte Phenothiazin als sekundäres System bezeichnet (Abbildung 3.25).

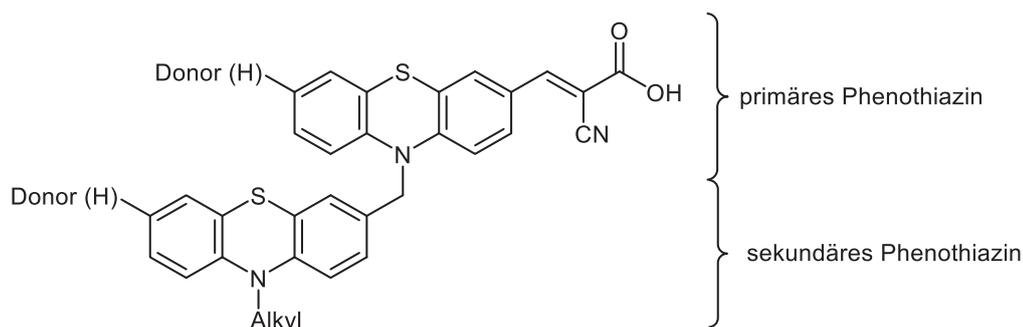
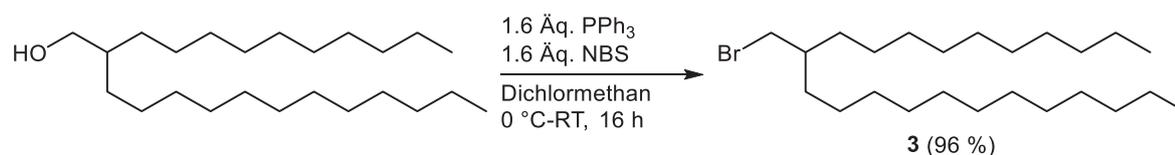


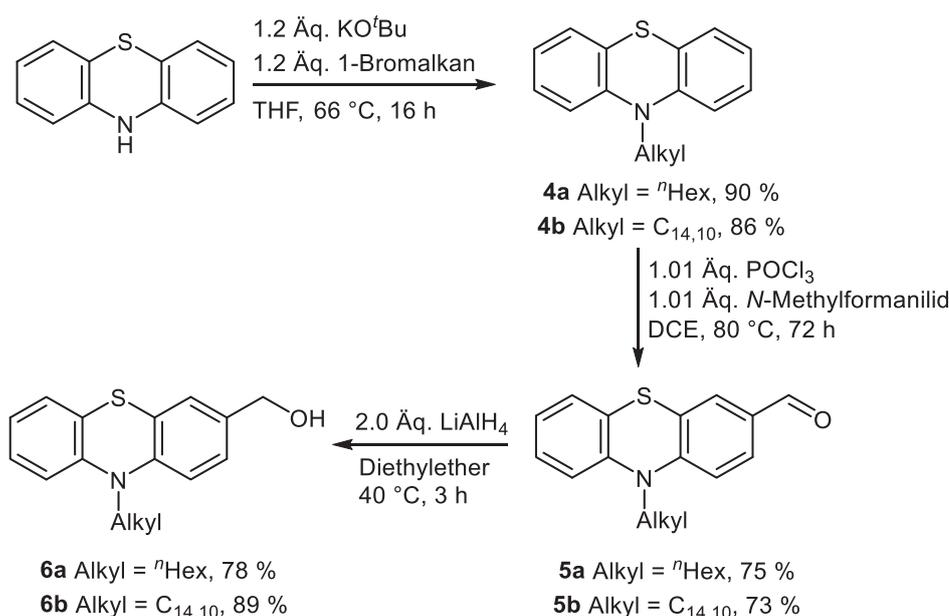
Abbildung 3.25: Struktur der nichtkonjugierten Diphenothiazin-Merocyanin-Chromophore mit der Definition des primären und sekundären Phenothiazin.

Das terminale Phenothiazin konnte über bekannte Reaktionspfade synthetisiert werden. Durch die Einführung einer Alkylkette an der 10-Position des Systems konnte späteren Löslichkeitsproblemen der sperrigen und säurehaltigen Chromophore vorgebeugt werden. Hier wurde sowohl die *n*-Hexylkette als auch der lange verzweigte Schwabenschwanz (der in Schemata mit der Formel C_{14,10} abgekürzt wird) eingesetzt, wodurch auch der Einfluss der Länge der Alkylsubstitution auf die Effizienz entsprechender Zellen untersucht werden konnte. Die Alkylierung kann mittels einer nucleophilen Substitution der jeweiligen Bromalkyle mit Phenothiazin erreicht werden. Während das 1-Hexylbromid kommerziell erhältlich war, musste der bromierte Schwabenschwanz aus dem entsprechenden Alkohol hergestellt werden. Die Umsetzung des Alkohols mit *N*-Bromsuccinimid und Triphenylphosphan lieferte das gewünschte Produkt **3** in exzellenter Ausbeute (Schema 3.16).



Schema 3.16: Darstellung des 1-bromierten Schwalbenschwanzes **3**.

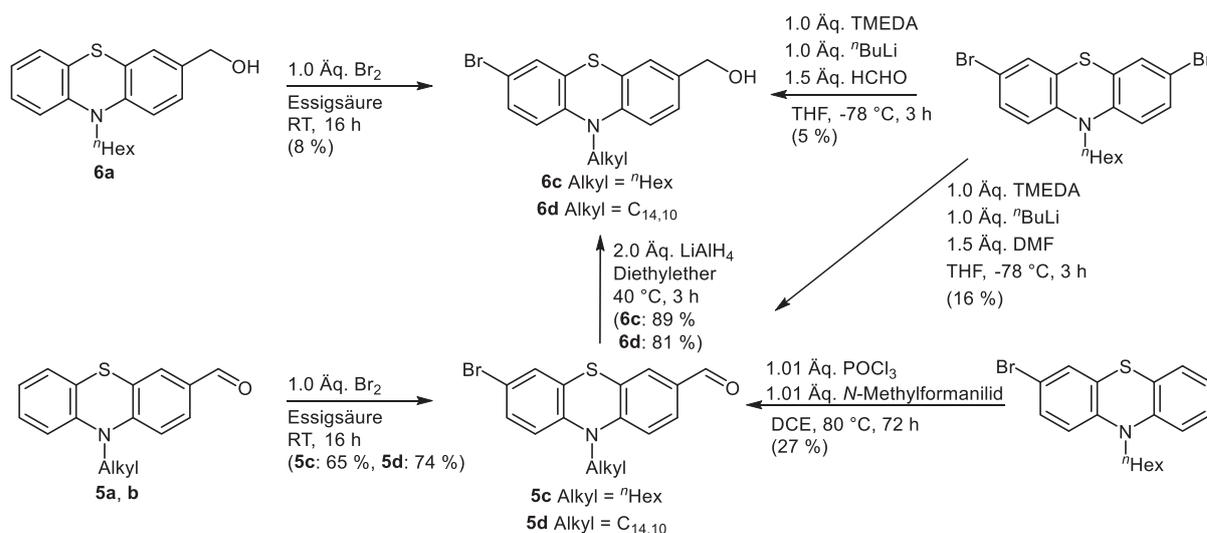
Die Umsetzung der beiden 1-Bromalkane mit Phenothiazin (**1**) in Anwesenheit einer nicht nucleophilen Base wie Kalium-*tert*-butanolat resultierte in den *N*-substituierten Heterocyclen **4a,b** in sehr guten Ausbeuten von 86-90 % (Schema 3.17). Dieser Reaktion wurde eine Vilsmeier-Haack-Formylierung angeschlossen, mit der eine Carbonylfunktionalität an der reaktiven 3-Position der alkylierten Phenothiazine **4a,b** eingeführt werden konnte (Schema 3.17). Dabei wurden *N*-Methylformanilid und Phosphorylchlorid im leichten Überschuss eingesetzt und nach dreitägiger Reaktionszeit unter Lichtausschluss die Produkte **5a,b** in 73-75 % Ausbeute isoliert. Die Reduktion zum Alkohol, als notwendige funktionelle Gruppe für die T3P-aktivierte Kondensationsreaktion, wurde mit 2.0 Äquivalenten Lithiumaluminiumhydrid durchgeführt und nach drei Stunden bei 40 °C konnten die Derivate **6a,b** in hohen Ausbeuten elementaranalysenrein erhalten werden (Schema 3.17).



Schema 3.17: Synthesesequenz zur Darstellung alkylierter 3-Phenothiazinmethylalkohole **6**.

Bei der Untersuchung der nichtkonjugierten diphenothiazinbasierten Farbstoffe sollten auch die Einflüsse weiterer direkt konjugierter Donorsubstituenten an den Phenothiazin-Grundkörpern untersucht werden. Dafür wurde die Anzahl und die Position dieser Substituenten, also eine direkte Verknüpfung an der 7-Position sowohl des primären als auch des sekundären Systems, an dem Molekül variiert. Da diese Gruppen mithilfe einer Suzuki-Kupplung eingeführt werden sollten, musste zunächst die 7-Position des Heterocyclus mit einem Bromsubstituenten funktionalisiert werden. Verschiedene Ansätze wurden für die Synthese des gewünschten 3,7-disubstituierten Phenothiazin erprobt. Die Bromierung wurde sowohl am Alkohol **6a** als auch an

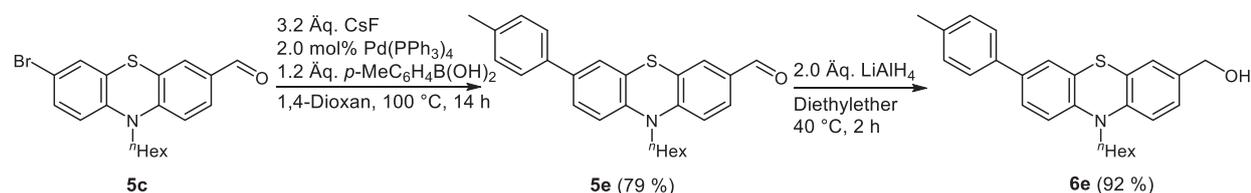
den Carbaldehyden **5** mit dem Einsatz von elementarem Brom mit Essigsäure als Lösungsmittel erprobt. Dabei konnten die gewünschten 3,7-disubstituierten Phenothiazine nur im Falle der Aldehyde **5** in hohen Ausbeuten isoliert werden (Schema 3.18). Die anschließende Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid lieferte die gewünschten 7-bromsubstituierten Alkohole **6c,d** mit Ausbeuten von 81-89 %. Ebenfalls wurden weitere Syntheserouten für die Herstellung dieser Verbindungen erprobt, um die Reaktivitäten dieser Systeme zu untersuchen und die effizienteste Methode zu finden (Schema 3.18). Die Vilsmeier-Haack-Formylierung des einfach bromierten, *N*-hexylierten Systems ergab unter den gleichen Bedingungen wie für die Derivate **4** eine deutlich geringere Ausbeute des Produktes **5c** von 27 %. Der Bromsubstituent scheint einen großen Einfluss auf den elektronischen Zustand des Phenothiazins zu haben, da die Formylierung unter klassischen Bedingungen nur an elektronenreichen Aromaten stattfinden kann.¹⁷⁴ Die selektive Substitution eines der zwei Bromatome des 3,7-Dibrom-10-hexyl-10*H*-phenothiazins konnte mit dem Einsatz von *n*-Butyllithium bei -78 °C sowohl zur Herstellung des Aldehyds mit DMF als auch des Alkohols mit *para*-Formaldehyd nur in sehr geringen Ausbeuten realisiert werden. Bei beiden Reaktionen konnte der vollständige Umsatz mittels Dünnschichtchromatographie registriert werden, die hohe Anzahl der Nebenprodukte erschwerte jedoch die Isolierung der Produkte.



Schema 3.18: Mögliche Syntheserouten zur Herstellung 7-bromsubstituierter Phenothiazinalkohole **6c,d**.

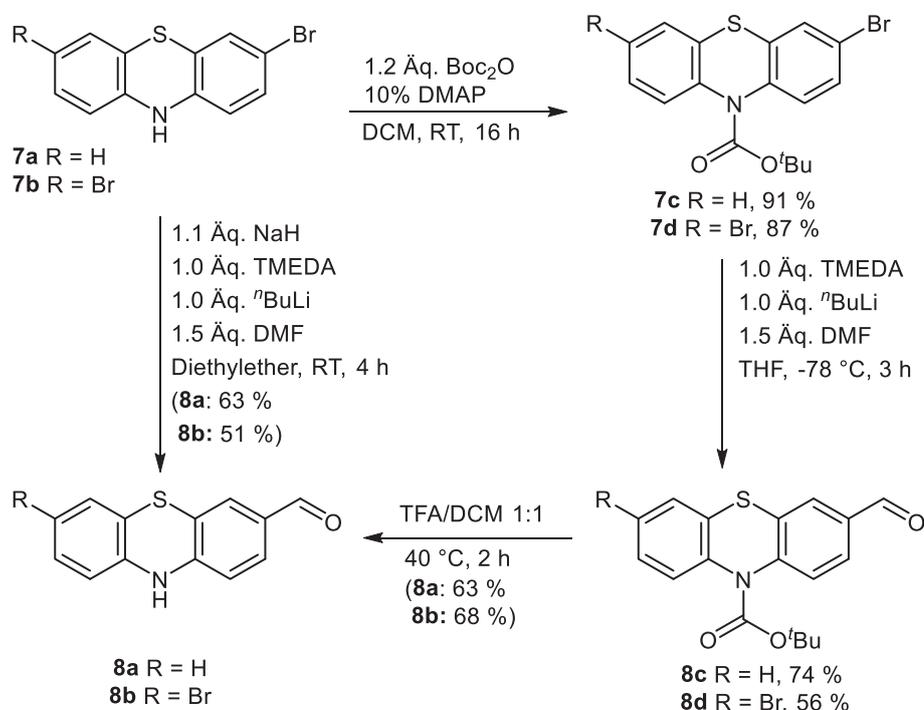
Demzufolge wurden größere Mengen der gewünschten Alkohole **6c,d** über die Bromierung des Aldehyds und anschließende Reduktion synthetisiert. Weiterhin sollten diphenothiazinbasierte Farbstoffe mit unterschiedlichen Donorkomponenten an der jeweiligen 7-Position der Heterocyclen dargestellt werden. Dafür wurde dem sekundären Grundgerüst bereits vor der Verknüpfung der Systeme miteinander ein Donorfragment mittels Suzuki-Kupplung eingeführt. Diese Reaktion wurde ebenfalls ausgehend vom bromsubstituierten Carbaldehyd **5c** durchgeführt (Schema 3.19). Die Umsetzung des Bromphenothiazins mit 1.2 Äquivalenten der *p*-Tolylboronsäure mit Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) als

Katalysator und Cäsiumfluorid als Base^{167a} lieferte das gewünschte Produkt **5e** in 79 % Ausbeute. Der Aldehyd wurde anschließend ebenfalls mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert und der entsprechende Alkohol **6e** in exzellenter Ausbeute (92 %) elementaranalysenrein isoliert.



Schema 3.19: Synthese des 7-*p*-tolylsubstituierten Phenothiazinalkohols **6e** mittels Suzuki-Kupplung und anschließender Reduktion.

Das primäre System muss für die spätere Knoevenagel-Kondensation mit dem Akzeptor eine Aldehydgruppe in der 3-Position enthalten. Außerdem darf das Stickstoffatom nur mit einem Wasserstoffatom substituiert sein. Auch für dieses Molekül wurden zwei Varianten, mit und ohne Bromsubstituent an der 7-Position, mittels unterschiedlicher Verfahren dargestellt. Für den unsubstituierten Phenothiazinaldehyd **8a** wurde zunächst das einfach substituierte 3-Brom-10*H*-phenothiazin (**7a**) über drei Stufen mithilfe der Smiles-Umlagerung synthetisiert (s. Kapitel 3.1.2). Als Vorstufe für den 7-bromsubstituierten Carbaldehyd **8b** diente dagegen das zweifach bromierte 10*H*-Phenothiazin **7b**, das durch Umsetzung von elementarem Brom mit 10*H*-Phenothiazin (**1**) erhalten wurde. Anschließend wurde mit beiden Edukten identisch weiter verfahren (Schema 3.20).



Schema 3.20: Zwei angewandte, unterschiedliche Syntheserouten zur Darstellung der Carbaldehyde **8**.

Die Synthese der Aldehyde **8a,b** erwies sich als nicht trivial. Für die ersten Experimente wurde eine dreistufige Darstellung gewählt, bei der zunächst das freie Stickstoffatom mit der

tert-Butoxycarbonylgruppe (Boc) in exzellenten Ausbeuten geschützt wurde. Diese sollte einem möglichen Verbrauch des *n*-Butyllithiums in der zweiten Reaktion durch das freie Amin vorbeugen, da speziell beim zweifach bromsubstituierten System äußerst genau auf den Einsatz nur eines Äquivalents des Metallorganyls geachtet werden musste. Diese Grenze diente zur Minderung der Anzahl an Nebenprodukten durch das Verhindern des Austausches beider Halogene mit dem Metallion. Bei dieser zweiten Stufe musste außerdem in sehr geringen Konzentrationen gearbeitet werden, um stets eine einfache Substitution zu ermöglichen. Die Boc-geschützten Aldehyde wurden in moderaten bis guten Ausbeuten von 56-74 % isoliert. Es konnten jedoch maximal 3 mmol des jeweiligen Phenothiazins eingesetzt werden, da andernfalls ein Einbruch der Ausbeuten registriert wurde. Die Entschützung konnte mithilfe einer Lösung aus Trifluoressigsäure und Dichlormethan gleicher Volumenanteile und damit die gewünschten freien Amine **8a,b** erhalten werden. Nichtsdestotrotz wurde nach einer schnelleren und weniger aufwändigen Methode für die Synthese dieser Systeme gesucht. Bereits vor zwanzig Jahren wurde eine Studie zur Selektivität des Metall-Halogen-Austauschs und der Deprotonierung der acidesten Stelle mit *n*-Butyllithium publiziert.¹⁷⁵ Hierbei wurde festgestellt, dass der Austausch bei Raumtemperatur begünstigt wird, während die Deprotonierung bei tiefen Temperaturen begünstigt ist. Daher wurden die Reaktionsbedingungen angepasst und das freie Amin in Diethylether mit *n*-Butyllithium bei Raumtemperatur umgesetzt. Außerdem wurde durch die Reaktion mit Natriumhydrid das Phenothiazin im Vorhinein vollständig deprotoniert, sodass eine weitere Reaktion mit Butyllithium ausgeschlossen werden konnte. Mit diesen Bedingungen konnten die Produkte **8a,b** in moderaten Ausbeuten isoliert, dafür aber nach nur 4 h Reaktionszeit aufgearbeitet werden. Dagegen erforderte die Synthese über die Schützung desamins insgesamt mehrere Tage, da jede einzelne Stufe aufgearbeitet und gereinigt werden musste.

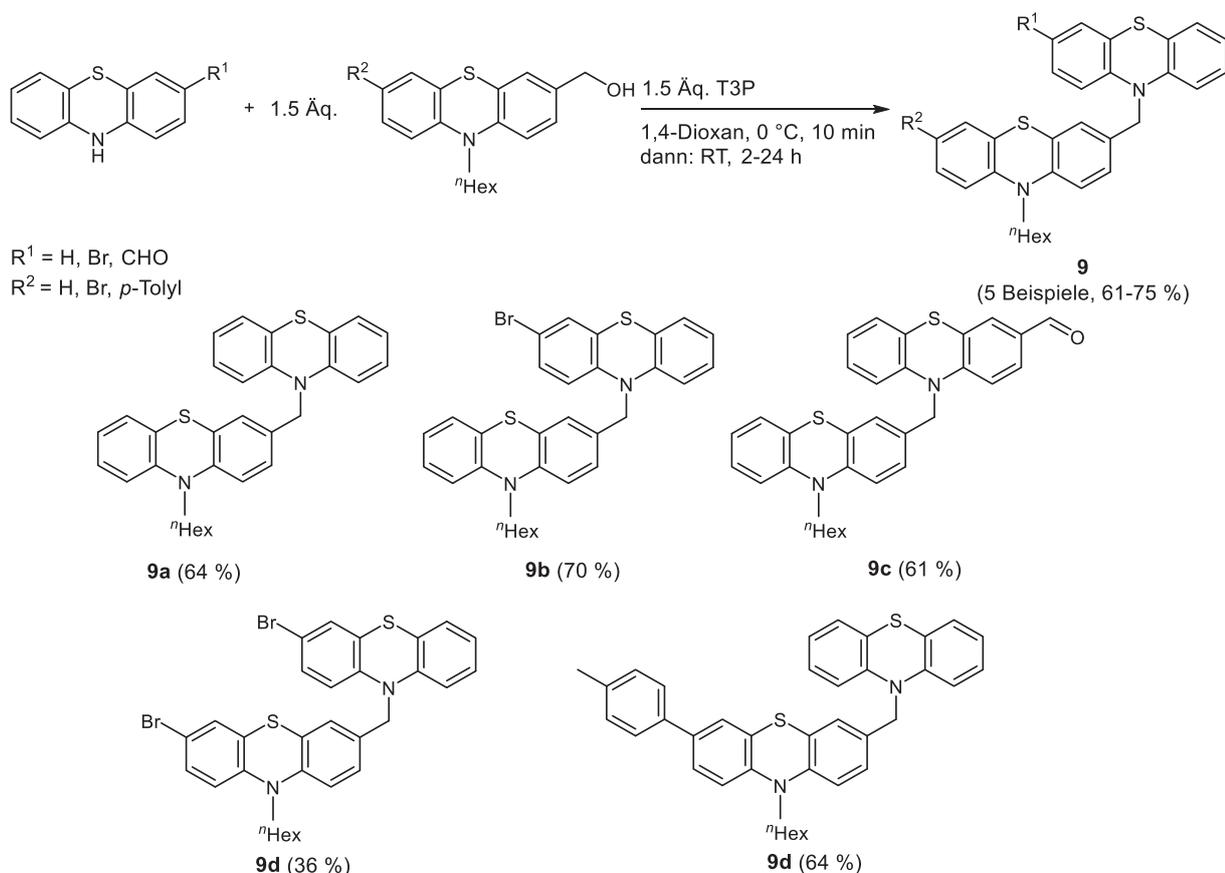
Die literaturbekannten Vorstufen wurden mittels Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie analysiert und die Struktur auch durch den Vergleich der publizierten Spektren bestätigt (vgl. Kapitel 5.1). Zur Strukturaufklärung der neuen Systeme wurden zusätzlich die IR-Spektroskopie und die Elementaranalyse angewandt. Durch die charakteristischen Signale sowohl in IR- als auch in NMR-Spektren konnten die Einführung und die Reduktion der Carbonylgruppen problemlos identifiziert werden.

3.6.3 Synthese nichtkonjugierter Diphenothiazine

Mit den Vorstufen in Händen wurden nun erste Versuche zur Darstellung nichtkonjugierter Diphenothiazine verfolgt. Zunächst wurde die T3P-aktivierte Kondensation von (10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methanol **6a** mit dem unsubstituierten 10*H*-Phenothiazin unter den

optimierten Bedingungen (vgl. Kapitel 3.6.1, Tabelle 3.3) durchgeführt. Beim Erhitzen auf 110 °C konnte eine Oxidation der Phenothiazine festgestellt werden, da die zunächst rote Lösung rasch eine grüne Färbung, typisch für oxidierte Phenothiazine, annahm. Mittels Dünnschichtchromatographie konnte die Entstehung mehrerer Nebenprodukte bestätigt werden. Aus diesem Grund wurden für diese Systeme mildere Bedingungen gewählt, d.h. die Reaktion wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Diese Änderung verhinderte bereits die grüne Färbung der Lösung. Außerdem wurde die Menge an Alkohol und T3P auf 1.5 Äquivalente statt den ursprünglichen 2.0 Äquivalenten reduziert, da die Synthese der Alkohole **6** mit einem großen Aufwand verbunden ist (Schema 3.21). Die damit verbundenen längeren Reaktionszeiten wurden in Kauf genommen. Die Farben des Reaktionsansatzes spielten für dieses System eine große Rolle, da mit dessen Änderung das Ende der Reaktion vorhergesagt werden kann. Die zunächst rote Lösung aus den einzelnen Phenothiazinen und T3P färbt sich gelb sobald die Kondensation der Heterocyclen vollständig abgelaufen ist.

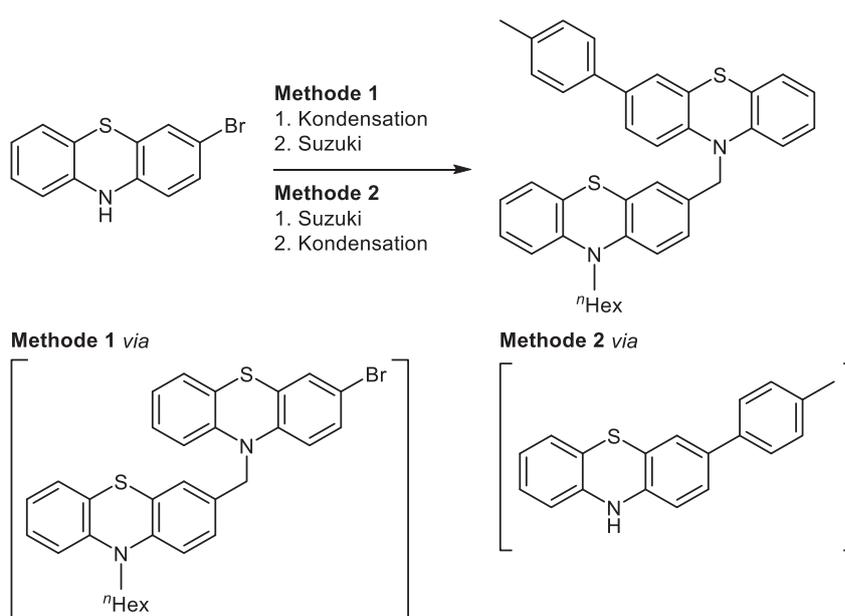
Unter diesen Bedingungen wurden verschiedene Systeme dargestellt (Schema 3.21). Dabei sollten unter anderem die unterschiedlichen Einflüsse der Donorsubstituenten am primären und sekundären System hinsichtlich der elektronischen Eigenschaften untersucht werden, bevor diese in den Farbstoffen verglichen wurden, da hier kürzere π -Systeme vorliegen.



Schema 3.21: Synthese unterschiedlicher nichtkonjugierter Diphenothiazine mittels der T3P-aktivierten Kondensation unter angepassten Bedingungen.

Die Produkte konnten in hohen Ausbeuten (61-75 %) elementaranalysenrein isoliert werden. Dabei benötigte die Reaktion zu dem dibromsubstituierten Diphenothiazin **9d** mit 24 h deutlich länger im Vergleich zu den anderen Systemen. Die Formylgruppe wurde für eine spätere Knoevenagel-Kondensation zum unsubstituierten Merocyanin-Farbstoff eingeführt. Die T3P-aktivierte Kondensation konnte auch erfolgreich mit dem *p*-tolylsubstituierten Phenothiazinalkohol **6e** durchgeführt werden, sodass das sekundäre System mit einem konjugierten Donor versehen werden konnte.

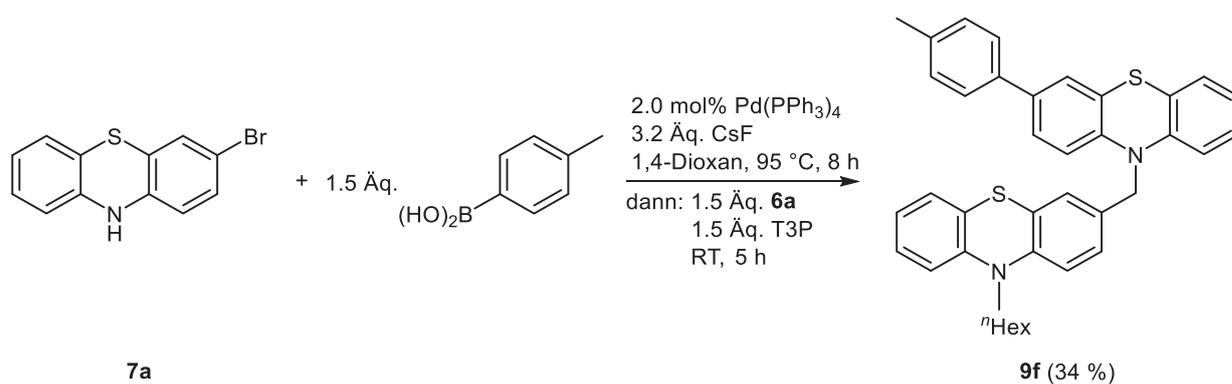
Um die asymmetrische Funktionalisierung der Diphenothiazine mit einem Donorfragment effizienter zu gestalten, wurde eine Ein-Topf-Synthese bestehend aus T3P-aktivierter Kondensation und Suzuki-Kupplung entwickelt. Mit dieser Syntheseroute konnte der *p*-Tolylsubstituent sowohl an dem primären als auch am sekundären Grundgerüst eingeführt werden. Die größte Herausforderung von Ein-Topf-Reaktionen ist die Suche nach den geeigneten Bedingungen für alle Reaktionsschritte. Zur Optimierung solcher Reaktionen müssen dementsprechend die Strukturen der Zwischenprodukte untersucht und deren Reaktivitäten beachtet werden. Die Synthese der substituierten, nichtkonjugierten Diphenothiazine ist auf unterschiedlichen Routen möglich, die hier am Beispiel der Substitution am primären Phenothiazin erläutert werden. Ausgehend vom einfach bromierten 10*H*-Phenothiazin **7a** kann man zum einen erst die Kondensation mit dem Phenothiazinalkohol **6a** und T3P durchführen und ohne Aufarbeitung die Suzuki-Kupplung mit der *p*-Tolylboronsäure anschließen. Zum anderen kann die Kreuzkupplungsreaktion der Boronsäure direkt mit dem bromierten Phenothiazin **7a** stattfinden und das so hergestellte donorsubstituierte Phenothiazin mit der entwickelten Kondensation zum Diphenothiazin übergeführt werden (Schema 3.22).



Schema 3.22: Mögliche Syntheserouten zur Ein-Topf-Multikomponentensynthese von asymmetrisch donorsubstituierten Diphenothiazinen.

Beide Synthesewege wurden erprobt und zeichneten sich durch unterschiedliche Vor- und Nachteile aus. Die Kondensation von **7a** mit **6a** mithilfe des Aktivierungsreagenz T3P wurde mit den in Schema 3.21 beschriebenen Bedingungen durchgeführt und nach zweistündiger Reaktionszeit konnte der vollständige Umsatz zum Dimer mittels Dünnschichtchromatographie verzeichnet werden. Für die anschließende Suzuki-Kupplung wurden 3.2 Äquivalente Cäsiumfluorid als Base und Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) als Katalysator hinzugefügt und der Ansatz 14 h lang bei 95 °C gerührt. Unter diesen Bedingungen konnte der vollständige Umsatz nicht beobachtet werden. Eine Erklärung liegt in der Reaktivität der Zwischenprodukte. Bei der Kondensation öffnet der Alkohol das cyclische Anhydrid, sodass eine Phosphonsäure entsteht. Trotz der schwachen Basizität des Cäsiumfluorids der Suzuki-Kupplung kann die entstandene Phosphonsäure damit reagieren, sodass nicht genügend Äquivalente für den zweiten Reaktionsschritt zur Verfügung stehen. Es wurden weitere 2.0 Äquivalente der Base zugegeben, um den Umsatz zu erhöhen. Nach weiteren 5 h Reaktionszeit konnte keine Veränderung beobachtet werden, sodass die Reaktion abgebrochen wurde. Die Isolierung erwies sich durch die ähnliche Polarität des bromierten und des *p*-tolylsubstituierten Diphenothiazins als problematisch, sodass diese erste Methode zunächst verworfen wurde.

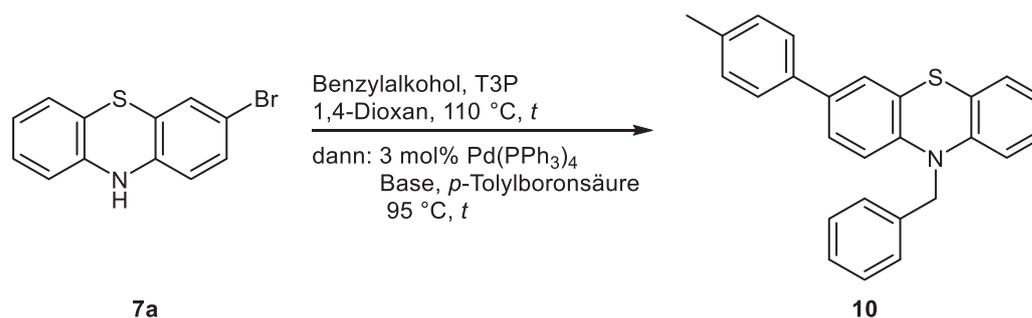
Mit der Veränderung der Reaktionsfolge der Methode 2 wurde zunächst das Problem der ähnlichen Polarität von Zwischenstufe und Produkt umgangen, da das freie Amin deutlich polarer ist als das gewünschte Diphenothiazin. Nach achtstündiger Reaktionszeit bei 95 °C konnte der vollständige Umsatz des Phenothiazins **7a** festgestellt werden, was jedoch mit der Bildung mehrerer Nebenprodukte verbunden war. Der Grund dafür kann das sekundäre Stickstoffatom des Phenothiazins sein, da dieses einer nucleophilen Funktionalität entspricht und bekanntermaßen zu Problemen in einer Suzuki-Kupplung führen kann. Nach Zugabe des Alkohols **6a** und T3P wurde der Ansatz fünf Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich das gewünschte Produkt bildete. Nach Reinigung mittels Säulenchromatographie und anschließender Umkristallisation konnte das gewünschte Dimer in elementaranalysenreiner Form mit einer moderaten Ausbeute von 34 % isoliert werden (Schema 3.23).



Schema 3.23: Ein-Topf-Synthese (Methode 2) des Diphenothiazins mit dem *p*-Tolylsubstituent am primären System.

Da das Ergebnis nicht zufriedenstellend war, wurde die Ein-Topf-Reaktion anhand eines einfachen Beispielsystems optimiert. Dafür wurde die Kondensationsreaktion mit Benzylalkohol und 3-Brom-10*H*-phenothiazin (**7a**) durchgeführt. Als Sequenz wurde Methode 1 gewählt, da man zum einen durch den vollständigen Umsatz zum Produkt die schwierige Isolierung umgehen kann und zum anderen die Entstehung der Nebenprodukte bei der Suzuki-Kupplung mit einem freien Amin nicht verhindert werden kann.

Zunächst wurden die optimierten Reaktionsbedingungen der T3P-vermittelten Reaktion (vgl. Kapitel 3.6.1, Tabelle 3.3) mit den ursprünglichen Bedingungen der Suzuki-Kupplung mit 3 mol% des Katalysators kombiniert, um die Reaktivität des bromierten Phenothiazins **7a** bezüglich der Reaktionen zu prüfen (Tabelle 3.5). Trotz des vollständigen Umsatzes zum kondensierten Zwischenprodukt, konnte mit diesen Bedingungen jedoch auch nach dreitägiger Reaktionszeit kein Umsatz zum Kupplungsprodukt festgestellt werden (Tabelle 3.5, Eintrag 1). Demzufolge wurde die Reaktionssequenz hinsichtlich der Suzuki-Kupplung durch Variation der Base und der Boronsäure optimiert. Ebenfalls wurde die Menge an T3P und Benzylalkohol variiert, um ihren möglichen Einfluss auf die zweite Reaktion zu untersuchen.

Tabelle 3.5: Optimierung der Ein-Topf-Reaktion bestehend aus T3P-vermittelter Kondensation und Suzuki-Kupplung.

Eintrag ^a	T3P/Alkohol	t [min] 1. Schritt	Base	Boronsäure	t [h] 2. Schritt	Isolierte Ausbeute [%]
1	2.0 Äq.	60	5.2 Äq. CsF	2.2 Äq.	72	n.i.
2	1.0 Äq.	300	5.2 Äq. CsF	3.2 Äq.	36	17
3	1.2 Äq.	300	3.2 Äq. CsOAc	1.2 Äq.	19	6
4	1.2 Äq.	300	3.2 Äq. CsOAc	2.2 Äq.	19	20
5	1.5 Äq.	75	3.2 Äq. Cs ₂ CO ₃	1.2 Äq.	1.5	46
6	1.5 Äq.	75	3.2 Äq. Cs ₂ CO ₃	1.2 Äq.	17	52
7	1.5 Äq.	75	3.2 Äq. Cs ₂ CO ₃	1.5 Äq.	1.5	50
8	2.0 Äq.	60	3.2 Äq. Cs ₂ CO ₃	1.2 Äq.	21	20

^aDiese Ansätze wurden von Lars May während seiner Bachelorarbeit unter meiner Anleitung durchgeführt.

Die Verringerung der Menge des Aktivierungsreagenz T3P verursachte erwartungsgemäß eine Verlängerung der Reaktionszeit der ersten Stufe, ermöglichte aber die Isolierung des Produktes in geringer Ausbeute (Tabelle 3.5, Eintrag 2). Dieses Verhalten deutet auf eine Störung durch einen hohen Überschuss der in der Kondensationsreaktion entstehenden Phosphonsäure. Der vollständige Umsatz zum gewünschten Kupplungsprodukt konnte jedoch auch in diesem Fall nicht erreicht werden. Auch die Zugabe von Wasser zur Steigerung der Löslichkeit des Cäsiumfluorids stellte keine Verbesserung dar. Der Einsatz von Cäsiumacetat als Base verkürzte bereits mit den ursprünglichen 3.2 Äquivalenten deutlich die Reaktionszeit. Das Produkt konnte jedoch nur in einer sehr geringen Ausbeute isoliert werden. Die Erhöhung der Menge an Boronsäure ergab eine Ausbeute von 20 % (Tabelle 3.5, Einträge 3,4). Die stärkere und besser lösliche Base Cäsiumcarbonat lieferte bereits nach 90 min Reaktionszeit eine gute Ausbeute von 46 % (Tabelle 3.5, Eintrag 5). Diese veränderte sich auch nach längerer Reaktionszeit oder durch Erhöhung der Äquivalente der Boronsäure nicht maßgeblich (Tabelle

3.5, Einträge 6,7). Durch die doppelte Menge T3P im ersten Reaktionsschritt konnte die Reaktionszeit der ersten Stufe wieder verkürzt werden, führte jedoch zu einer niedrigeren Geschwindigkeit der Suzuki-Kupplung und zu einer geringeren Gesamtausbeute von 20 % (Tabelle 3.5, Eintrag 8). Die säulenchromatographische Reinigung des Produktes stellte sich generell als schwierig dar, da während der Reaktion Nebenprodukte mit ähnlicher Polarität im Vergleich zum Produkt entstanden. Fraktionen mit verunreinigtem Produkt konnten jedoch meist durch Umkristallisation aus *n*-Hexan gereinigt werden. Die moderaten Ausbeuten von bis zu 50 % sind somit eher der aufwendigen Aufarbeitung als suboptimalen Reaktionsbedingungen zu verschreiben, da ein vollständiger Umsatz des Zwischenprodukts verzeichnet werden konnte. Mithilfe eines zusätzlichen Reaktionsschrittes, der Knoevenagel-Reaktion zur Synthese der eigentlichen Farbstoffe, sollte im Anschluss die Problematik der ähnlichen Polarität der Nebenprodukte umgangen werden und somit höhere Ausbeuten erzielt werden.

3.6.3.1 Strukturaufklärung der donorsubstituierten Diphenothiazine **9e,f**

Die ¹H-NMR-Spektren der substituierten Diphenothiazine zeigen neben den Protonensignalen der Alkylkette, der Methyl- und der Methylengruppe im aliphatischen Bereich zwei typische Signalsätze der Dimere im aromatischen Bereich.¹⁷³ Diese können unter Berücksichtigung der Integration und dem Kopplungsmuster den zwei gekoppelten Ringsystemen zugeordnet werden. Außerdem können die Signale des Phenylringes unverkennbar identifiziert werden. Wie erwartet können die zwei verschiedenen tolylsubstituierten Diphenothiazine mit Hilfe der NMR-Spektren leicht unterschieden werden. Sowohl das ¹H-NMR-Spektrum als auch das ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **9e** weisen durch die Symmetrie einer der zwei Phenothiazineinheiten weniger Signale auf als die Spektren der unsymmetrischen Verbindung **9f**. Die Symmetrie wird durch die doppelte Intensität bestimmter Signale bestätigt.

Im aliphatischen Bereich reihen sich die charakteristischen Signale der Wasserstoffkerne der Alkylkette zwischen δ 0.85 und 3.96 auf. Bei einer chemischen Verschiebung von δ 2.34 findet man das Singulett der Methylgruppe des Toly substituenten. Die verbrückende Methylengruppe zwischen den zwei Phenothiazinringen zeigt ein Singulett bei der typischen Verschiebung von δ 5.09.

Mithilfe der Integration der Signale kann bei Verbindung **9e** zwischen den zwei Phenothiazineinheiten und dem Tolyrest unterschieden werden, da die symmetrischen Systeme aufgrund der chemischen Äquivalenz Signale mit doppelter Intensität zeigen (Abbildung 3.25).

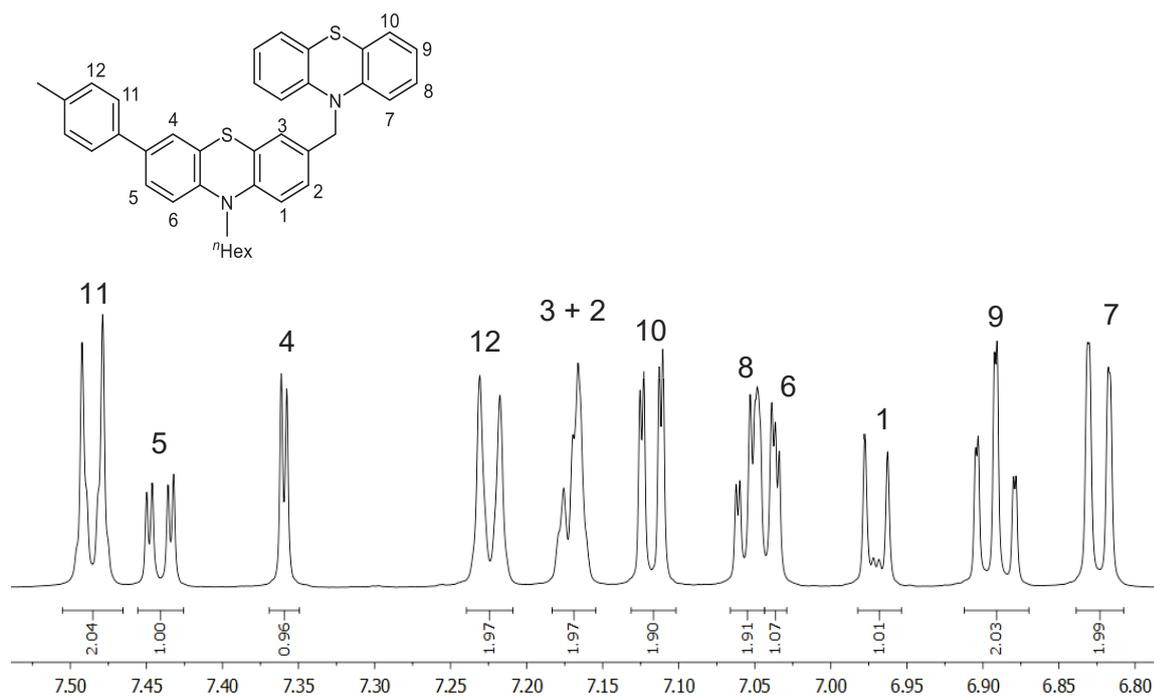


Abbildung 3.26: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums (aromatischer Bereich, 6.80-7.50 ppm) des *p*-tolylsubstituierten Diphenothiazins **9e** (Aceton- d_6 , 600 MHz, 25 °C).

Dabei spalten die Protonen **7** und **10** durch die Kopplung mit den Protonen in **8**- und **9**-Position zu zwei Dubletts von Dubletts auf. Die direkte Nachbarschaft zu den Heteroatomen erleichtert die genaue Zuordnung mittels Inkrementrechnung. Daher kann das Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ 6.82 ($^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz) dem Wasserstoffkern **7** und das Signal bei δ 7.12 ($^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz) dem Kern **10** zugeschrieben werden. Der Kern **9** spaltet durch die Kopplung zu den restlichen Protonen des Benzolringes und die Ähnlichkeit der Protonen **8** und **10** zu einem Dublett vom Triplet mit Kopplungskonstanten von $^3J = 7.5$ Hz und $^4J = 1.1$ Hz auf. Durch die partielle Überlagerung mit dem Signal des Protons in **6**-Position (δ 7.03-7.04) kann für Proton **8** nur ein Multiplett bei δ 7.04-7.07 identifiziert werden. Eine bessere Aufspaltung für dieses Signal könnte mit Messungen bei einer anderen Frequenz erreicht werden. Die Signale des asymmetrisch disubstituierten Phenothiazins konnten ebenfalls mithilfe von Inkrementrechnung zugeordnet werden. Das Proton in Position **5** spaltet durch die Kopplung mit den Wasserstoffkernen in Position **4** und **6** zu einem Dublett vom Dublett auf, das durch den Einfluss des Tolylsubstituenten weiter tieffeldverschoben ist und somit bei einer chemischen Verschiebung von δ 7.44 liegt ($^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.2$ Hz). Die Signale der Wasserstoffkerne in Position **2** und **3** überlagern zu einem breiten Multiplett im Bereich von δ 7.15-7.19. Das Proton in Position **1** spaltet durch die 3J -Kopplung mit Proton **2** zu einem Dublett mit einer großen Kopplungskonstante ($^3J = 8.9$ Hz) auf und liegt bei einer chemischen Verschiebung von δ 6.97. Das Proton **4** spaltet dagegen durch die 4J -Kopplung mit Proton **5** zu einem Dublett mit einer kleinen Kopplungskonstante ($^4J = 2.1$ Hz) auf und liegt bei einer chemischen Verschiebung von

δ 7.36. Die vier Protonen des Toly substituenten (**11** und **12**) spalten durch die Kopplung untereinander zu jeweils einem Dublett mit einer großen Kopplungskonstante ($^3J = 7.9$ oder 8.1 Hz) und zeigen durch die chemische Äquivalenz Signale mit doppelter Intensität. Dabei kann das Signal bei δ 7.22 den Protonen **12** und das bei δ 7.49 den Protonen **11** zugeordnet werden.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt im aliphatischen Bereich zwischen δ 14.3 und 47.8 die Kohlenstoffkerne der Hexylkette und der Methylgruppe des Toly substituenten, wobei das CH_3 -Signal bei δ 14.3 der Methylgruppe der Hexylkette und das Signal bei δ 21.0 der Methylgruppe des aromatischen Substituenten zugeordnet werden kann. Das Signal der verbrückenden Methylengruppe liegt bei δ 51.8. Diese konnten durch den Vergleich mit den ^{13}C -NMR-Spektren der weiteren synthetisierten nichtkonjugierten Diphenothiazinen **9** eindeutig zugeordnet werden. Der aromatische Bereich zeigt wie erwartet durch die Symmetrie zweier Elemente einen eingeschränkten Signalsatz.

Die Spektren des 3'-donorsubstituierten Diphenothiazins **9f** unterscheiden sich vom System **9e** durch die Asymmetrie des primären Phenothiazins. Durch die Substitution wird die chemische Äquivalenz der Ringprotonen aufgelöst. Im ^1H -NMR-Spektrum ist es durch die fehlenden Signale mit doppelter Intensität des Phenothiazins zu beobachten (Abbildung 3.26).

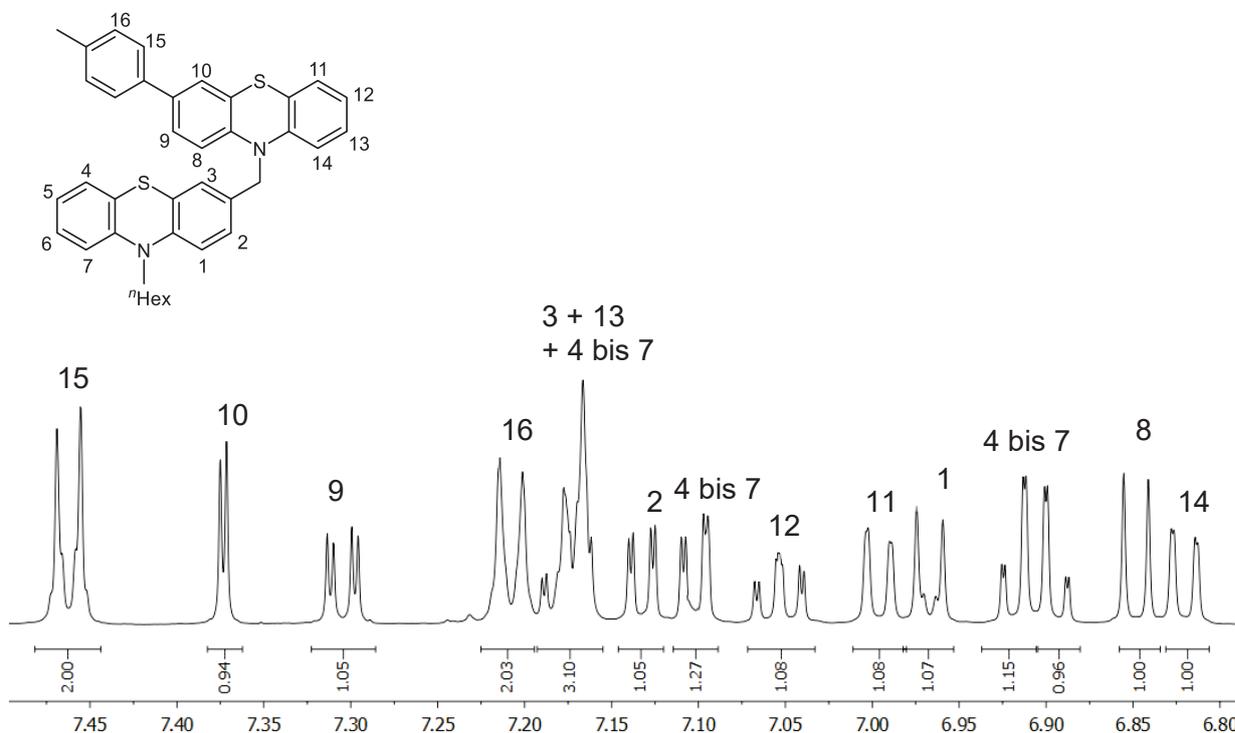


Abbildung 3.27: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums (aromatischer Bereich, 6.80-7.50 ppm) des *p*-tolylsubstituierten Diphenothiazins **9f** (Aceton- d_6 , 600 MHz, 25 °C).

Im ^1H -NMR-Spektrum des Diphenothiazins **9f** erkennt man, neben den charakteristischen Signalen der Alkylkette und der Methylgruppe im aliphatischen Bereich, eine leichte Tieffeldverschiebung der verbrückenden Methylengruppe bei δ 5.11. Im aromatischen Bereich

sind wiederum die typischen Aufspaltungen der Phenothiazin-Heterocyclen zu finden. Mithilfe von Inkrementrechnung und dem Vergleich zu anderen Diphenothiazin-Spektren kann eine genaue Zuordnung der meisten Signale vollzogen werden. Dabei stechen die Signale mit doppelter Intensität des Toly substituenten raus. Diese können für die Protonen **16** bei einer Verschiebung im Bereich von δ 7.19-7.23 und für die Protonen **15** bei δ 7.44-7.48 registriert werden. Die Wasserstoffkerne des primären Phenothiazins können bereits mithilfe der Kopplungskonstanten benachbarter Protonen den entsprechenden Signalen zugewiesen werden, sodass keine 2D-NMR-Spektren zu Rate gezogen wurden. Dabei spalten die Protonen **11** und **14** wie üblich zu Dubletts von Dubletts auf. Das Signal bei einer Verschiebung von δ 6.82 (${}^3J = 8.3$ Hz, ${}^4J = 1.1$ Hz) kann mittels Inkrementrechnung Proton **14** und das bei δ 7.00 (${}^3J = 8.2$ Hz, ${}^4J = 1.1$ Hz) Proton **11** zugeordnet werden. Proton **12** spaltet dagegen zu einem *ddd*-Signal mit Kopplungskonstanten von ${}^3J = 8.1$ Hz, ${}^3J = 7.4$ Hz und ${}^4J = 1.5$ Hz auf mit einer Resonanz bei δ 7.05. Das Signal für den Wasserstoffkern **13** kann nicht eindeutig identifiziert werden, da es mit Proton **3** und eines der Protonen der Positionen **4** bis **7** zu einem großen Multiplett im Bereich von δ 7.15-7.19 überlagert. Durch die Aufspaltung zu einem Dublett mit einer großen Kopplungskonstante von ${}^3J = 8.5$ Hz kann das Signal bei einer Verschiebung von δ 6.85 dem Proton **8** zugeschrieben werden. Dagegen spaltet Proton **10** ebenfalls zu einem Dublett jedoch mit einer kleinen Kopplungskonstante (${}^4J = 2.2$ Hz) auf und zeigt die entsprechende Resonanz bei δ 7.37. Durch die 3J -Kopplung zu Proton **8** und die 4J -Kopplung zu Proton **10** spaltet der Wasserstoffkern **9** zu einem Dublett vom Dublett bei einer Verschiebung von δ 7.30 (${}^3J = 8.5$ Hz, ${}^4J = 2.2$ Hz) auf. Während die Protonen **1** und **2** durch die Kopplung miteinander und der entsprechenden Aufspaltung zu einem Dublett (**1**) und einem Dublett vom Dublett (**2**, zusätzliche Kopplung mit Proton **3**) den Signalen bei δ 6.85 und 7.13 zugeordnet werden, können die Signale des übriggebliebenen unsubstituierten Phenylringes (Protonen **4-7**) nicht genau zugeordnet werden.

Auch der aromatische Bereich des ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums dieser Verbindung zeigt nur zwei Signale mit doppelter Intensität für die chemisch äquivalenten Kohlenstoffkerne des Toly substituenten. Im aliphatischen Bereich findet man die charakteristischen Signale der *n*-Hexylkette, der Methyl- und der verbrückenden Methylengruppe mit nur leichten Verschiebungen im Vergleich zu Verbindung **9e**.

3.6.3.2 Elektrochemische und photophysikalische Eigenschaften der nichtkonjugierten Diphenothiazine **9**

Die nichtkonjugierte Verknüpfung der Diphenothiazine verhindert die elektronische Kommunikation im Grundzustand, sodass sich die photophysikalischen Eigenschaften als Summe der einzelnen Fragmente zeigen sollten. Die elektronischen Eigenschaften der Diphenothiazine **9a-f** wurden mittels Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie sowie Cyclovoltammetrie untersucht. Dabei zeigen die Verbindungen ähnliches Absorptionsverhalten mit Ausnahme des Carbaldehydes **9c**. Dieser erfährt für das niederstenergetische Maximum eine bathochrome Verschiebung um ca. 5500 cm^{-1} der anderen Systeme auf 389 nm (Tabelle 3.6). Dieses Verhalten ist auf das um die Carbonylgruppe verlängerte π -System und die daraus entstehende Merocyanin-Struktur zurückzuführen. Die Position des *p*-Tolylsubstituenten als konjugiertes Donorfragment hat kaum einen Einfluss auf die Lage der Maxima oder die Breite der Banden, sodass zunächst keine direkte Auswirkung auf die Effizienzen unterschiedlich substituierter Solarzellenfarbstoffe vorherzusagen ist. Allein der Extinktionskoeffizient des primär substituierten Systems ist für beide Absorptionsbanden größer. Der Vergleich der Spektren mit dem des einfachen Phenothiazinalkohols **6a** ($\lambda_{\text{max}} = 313\text{ nm}$) zeigt durch die geringe Veränderung, dass keine Konjugation zwischen den zwei Phenothiazineinheiten vorliegt. Die Vergrößerung des π -Systems um ein zusätzlich konjugiertes Phenothiazin würde einen deutlich höheren Einfluss auf die Verschiebung des längstwelligen Maximums haben. Beide Absorptionsbanden dieser Spektren stammen aus dem π - π^* -Übergang des Phenothiazins.¹⁷⁶

Wie zu erwarten zeigt das Spektrum des unsubstituierten Diphenothiazins **9a** ein additives Verhalten der Spektren zweier einzelner Phenothiazineinheiten. Für diese Untersuchung wurden die Absorptionsspektren des einfachen *10H*-Phenothiazins (**1**) und des Alkohols **6a** aufgenommen. Die Summe dieser beiden Spektren sollte in etwa dem Spektrum des nichtkonjugierten Diphenothiazins **9a** entsprechen. Tatsächlich sind diese Spektren sehr ähnlich (Abbildung 3.28).

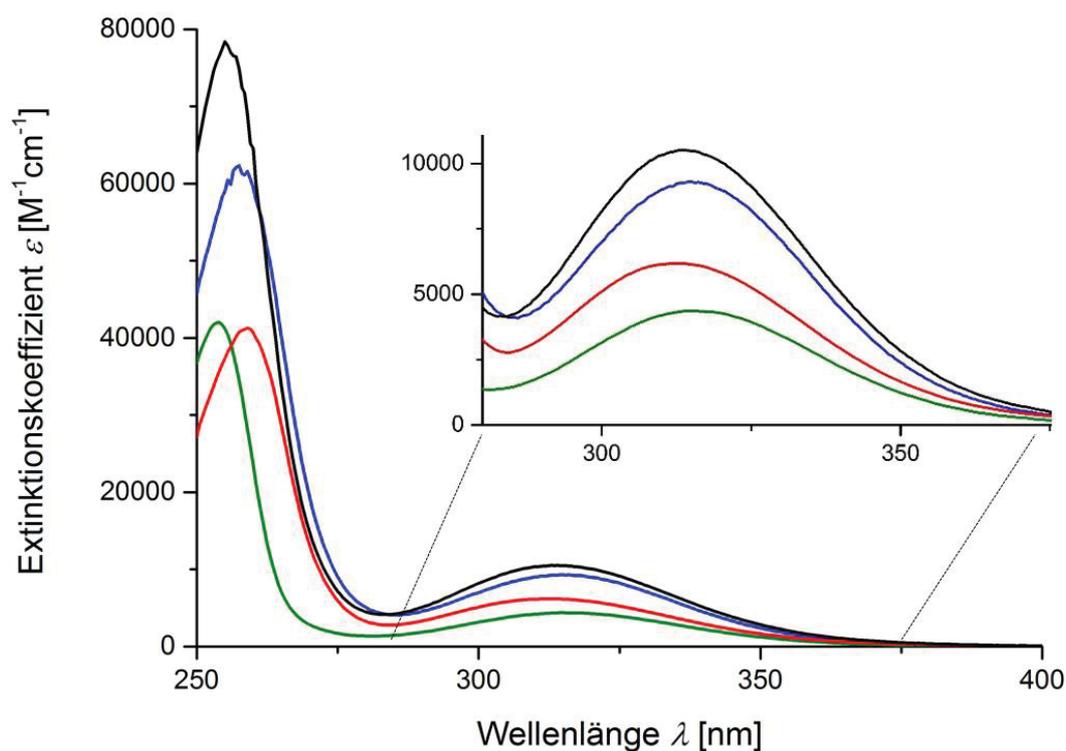


Abbildung 3.28: Gemessene Absorptionsspektren der Verbindungen **1** (grün), **6a** (rot) und **9a** (blau) und Summe aus **1** und **6a** (schwarz), um ein additives Verhalten zu untersuchen.

Die leichte Verschiebung der Maxima und der höhere Extinktionskoeffizient des Alkohols **6a** im Vergleich zum einfachen Phenothiazin **1**, können eine Folge der elektronischen Einflüsse der Hydroxylgruppe sein. Da diese im Diphenothiazin nicht mehr vorhanden ist, hat dessen Maximum eine bessere Übereinstimmung zum ursprünglichen System **1**. Nichtsdestotrotz zeigen gemessenes und berechnetes Spektrum eine hinreichende Konkordanz.

Die Substanzen verhalten sich auch in ihren Emissionseigenschaften einheitlich (Tabelle 3.6). Dabei weisen sie besonders große Stokes-Verschiebungen auf, die typisch für die Phenothiazine sind. Diese entstehen durch die Planarisierung des Systems nach der Anregung, was einer großen strukturellen Änderung entspricht. Erneut tanzt der Aldehyd **9c** sowohl hinsichtlich der Lage des Fluoreszenzmaximums als auch der kleineren Stokes-Verschiebung aus der Reihe. Diese funktionelle Gruppe hat durch die Bildung eines *push-pull*-Systems einen deutlich höheren Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften, als der konjugierte *p*-Tolylsubstituent der nur eine Verlängerung des einfachen π -Systems bewirkt.

Tabelle 3.6: Zusammenfassung der Absorptions- und Emissionseigenschaften sowie der cyclovoltammetrischen Messungen einer Auswahl der nichtkonjugierten Diphenothiazine **9a,c,e,f** und des Phenothiazinalkohols **6a**.

Verbindung	Absorption ^a	Emission ^b	Stokes-shift	Cyclovoltammetrie ^c	
	λ_{\max} [nm] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	λ_{\max} [nm]	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	$E_0^{0/+1}$ [V] ^d	$E_0^{+1/+2}$ [V] ^d
6a	260 (43000), 313 (6000)	448	9600	0.71	1.45
9a	258 (65000), 315 (10000)	445	9300	0.72	0.87
9c	261 (75000), 291 (32000), 389 (7000)	521	6500	0.79	1.03
9e	257 (63000), 321 (16000)	452	9000	0.68	0.86
9f	262 (87000), 321 (17000)	446	8800	0.72	0.84

^aAufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 298$ K, $c = 10^{-3}$ M. ^bAufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 298$ K, $c = 10^{-6}$ M.

^cAufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 298$ K, $v = 100$ mV s⁻¹, 0.1 M Elektrolyt [Bu₄N][PF₆], Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode (3.5 M in KCl). ^d $E_0 = (E_{pa} + E_{pc})/2$ mit [Fc]/[Fc]⁺ oder [DMFc]/[DMFc]⁺ als interner Standard.

Die donorsubstituierten Phenothiazine zeigen eine deutlich intensivere, blaue Fluoreszenz als die entsprechenden unsubstituierten Systeme. Die Lage des Substituenten hat hierbei nur einen kleinen Einfluss mit einer hypsochromen Verschiebung des Emissionsmaximums für die Verbindung **9f** mit dem Donor am primären Phenothiazin. Diese ist verknüpft mit einem minimal kleineren Stokes-Verschiebung.

Die cyclovoltammetrischen Messungen der Diphenothiazine zeigen die erwarteten reversiblen Oxidationen beider Einheiten im anodischen Bereich. Die Position und die Art des Substituenten bewirken eine Verschiebung der Oxidationspotentiale (Tabelle 3.6). Im Vergleich zum Alkohol **6a** haben die Diphenothiazine deutlich niedrigere Potentiale für die zweite Oxidation. Während bei dem Alkohol das gleiche Phenothiazin zweimal in aufeinanderfolgenden Einelektronenübergängen oxidiert wird, erfahren beide Heterocyclus der nichtkonjugierten Systeme jeweils eine Oxidation. Substituenten mit elektronenziehendem Charakter verschieben die Halbstufenpotentiale weiter in den anodischen Bereich im Vergleich zum unsubstituierten Diphenothiazin **9a**. Dies ist bedingt durch den erhöhten Energieaufwand für eine Oxidation, da die Elektronendichte im Heterocyclus erniedrigt wird. Diese Verschiebung ist bei der Komponente an der der Substituent direkt verknüpft ist, deutlich stärker ausgeprägt als bei dem anderen Phenothiazin.

Der Tolylysubstituent wirkt als Elektronendonator, erhöht also die Elektronendichte im direkt verknüpften Phenothiazin und sollte dessen Oxidationspotential im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung erniedrigen, wie es von den Experimenten tatsächlich bewiesen wird. Mittels dieser Gegenüberstellung kann die Vermutung aufgestellt werden, dass die erste Oxidation am sekundären System stattfindet, da diese bei Verbindung **9e** mit einem niedrigeren Potential (680 mV) als beim unsubstituierten Phenothiazin (720 mV) und Verbindung **9f**

(720 mV) zu verzeichnen ist. Dagegen konnte mit diesem einfachen Versuchsaufbau noch nicht bewiesen werden, ob die zweite Oxidation beim primären Phenothiazin oder nach Regeneration durch das freie System erneut am sekundären Heterocyclus stattfindet. Für den zweiten Prozess liegen die Werte näher beieinander (840-870 mV).

Diese Ergebnisse bestärken das weitere Vorhaben der synthetischen Arbeit, da die erste Oxidation der späteren Solarzellenfarbstoffe vermutlich auch an der sekundären Komponente stattfinden wird. Dieses Verhalten weist darauf hin, dass das HOMO des alkylierten Phenothiazins energetisch höher liegt als das der primären Einheit, wodurch die Regeneration in der Solarzelle möglich ist. In der Solarzelle findet die Anregung durch das Sonnenlicht am akzeptorverknüpften System statt, da diese Einheit mit der Charge-Transfer-Bande des Merocyanins eine stark bathochrom verschobene Absorptionsbande aufweisen sollte. In diesem Bereich hat das Sonnenspektrum eine höhere Intensität als im ultravioletten Bereich des π - π^* -Übergangs des Phenothiazins.

3.6.3.3 Geometrieoptimierungen und quantenchemische Betrachtungen

Die elektronischen Eigenschaften der nichtkonjugierten Diphenothiazine wurden auch mithilfe quantenchemischer Rechnungen analysiert. Dafür wurden zunächst die Strukturen des nicht substituierten Diphenothiazins, dessen einfaches Radikalkation und das zweifach oxidierte Molekül optimiert. Die Geometrien dieser Verbindungen wurden in einer DFT-Rechnung im Programmpaket Gaussian09¹⁷⁷ mit dem B3LYP¹⁷⁸ Funktional und dem *Pople* Basissatz 6-311G*¹⁷⁹ berechnet. Anschließend wurde die optimierte Struktur durch eine Frequenzanalyse mit dem B3LYP Funktional und dem Basissatz 6-311G**¹⁷⁹ als lokales Minimum verifiziert. Dabei wurde die Hexylkette zu einer Ethylgruppe trunkiert, um die Anzahl der Freiheitsgrade und der Basisfunktionen zu reduzieren. Beide Phenothiazineinheiten des nicht substituierten Diphenothiazins weisen die typische Schmetterlingsstruktur auf und stehen orthogonal zueinander (Abbildung 3.29). Durch die Größe und die elektronische Natur des Substituenten an den Stickstoffatomen verkleinert sich der Faltwinkel im Vergleich zu dem des unsubstituierten 10*H*-Phenothiazins ($\theta = 153.3^\circ$). Der Winkel der Grundstruktur des Diphenothiazins beträgt $\theta \approx 136^\circ$.

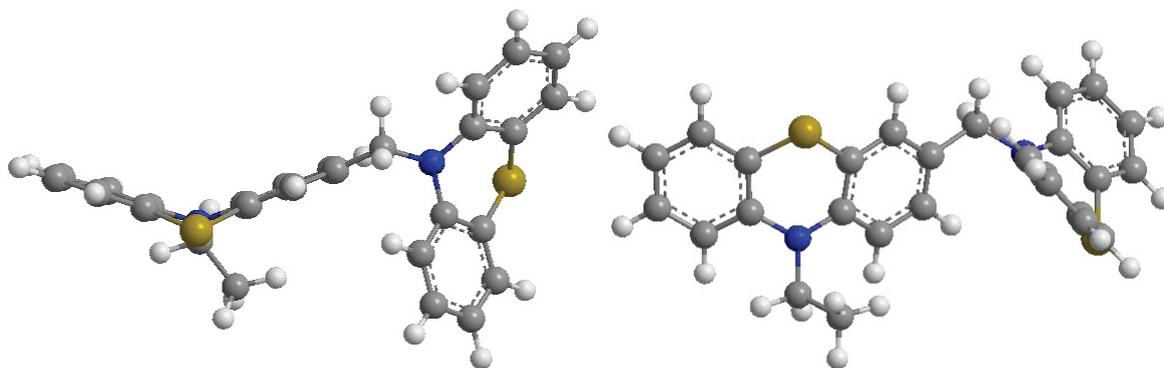


Abbildung 3.29: Optimierte Struktur des elektronischen Grundzustandes des unsubstituierten Diphenothiazins.

Der graduelle Oxidationsprozess des Phenothiazins wurde mit systematischen Untersuchungen von *Billon* analysiert.²⁹ Dabei ergab die Erstoxidation des 10*H*-Phenothiazins eine nahezu planare Struktur für das Radikalkation. Durch die Überlappung der C-N- und C-S-Orbitale entsteht eine Delokalisierung der Ladung auf das komplette dann aromatische System. Auch für die nichtkonjugierten Diphenothiazine sollte die Erstoxidation zu einer Vergrößerung des Falzwinkels führen. In erster Näherung wurden die DFT-Rechnungen genutzt, um zu verifizieren welche der Phenothiazineinheiten das niedrigste Oxidationspotential aufweist. Hierbei wurden zunächst die Größen der Winkel verglichen, um durch die Planarisierung den Ausmaß der Delokalisierung zu bestimmen. Die Strukturoptimierung der oxidierten Verbindungen zeigte durch die Vergrößerung der Diederwinkel beider Phenothiazinsysteme auf 147° für das Radikalkation und 157° für das Dikation, dass nach Oxidation womöglich eine Delokalisierung der Ladung über beide aromatische Systeme entsteht.

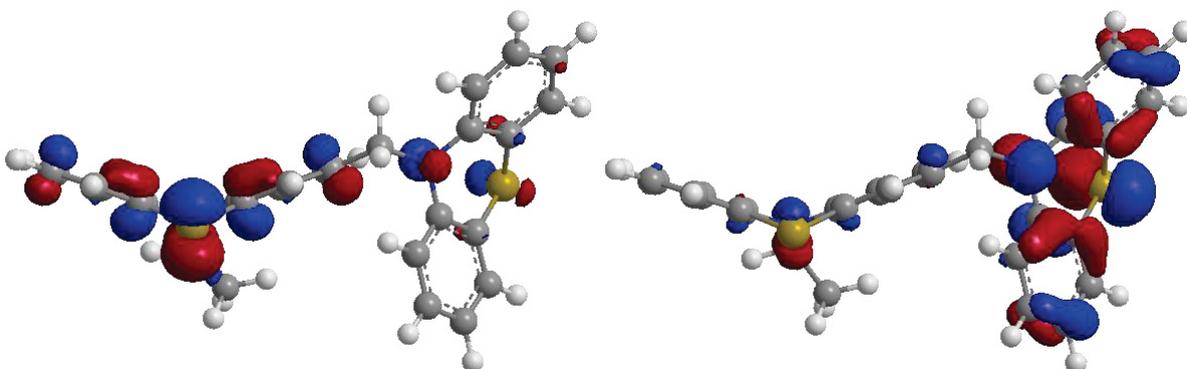


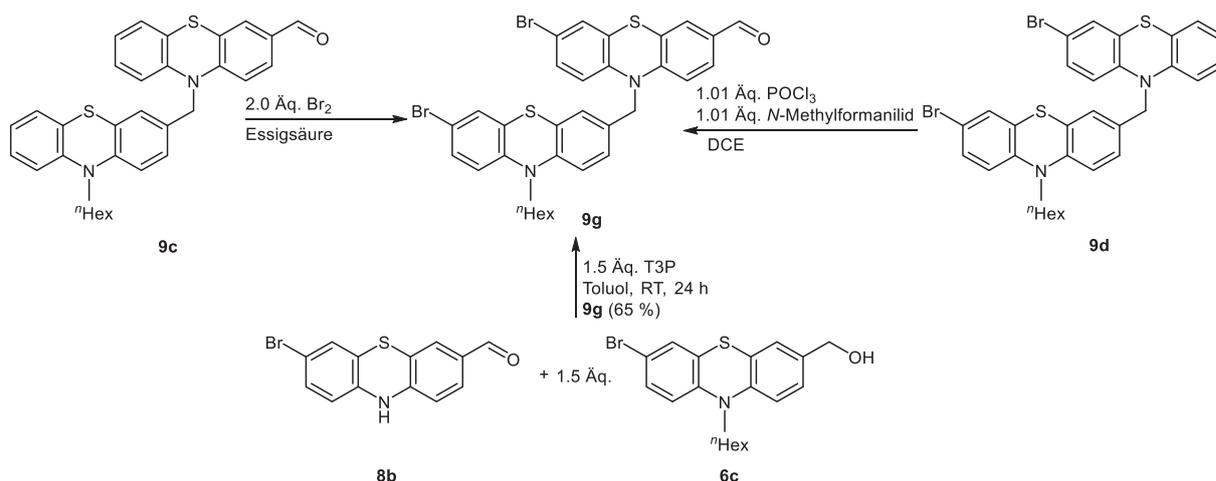
Abbildung 3.30: Elektronendichteverteilung des HOMO (links, $E = -5.07$ eV) und des HOMO-1 (rechts, $E = -5.15$ eV) des nichtkonjugierten, unsubstituierten Diphenothiazins.

Weiterhin wurde mithilfe der quantenchemischen Rechnungen die Verteilung der Elektronendichte der Grenzorbitale untersucht. Die Elektronendichteverteilung der Orbitale des nichtkonjugierten Diphenothiazins wurde mit dem Funktional B3LYP¹⁷⁸ und dem Basissatz 6-311G^{**179} ausgehend von der geometrioptimierten Struktur berechnet. Diese einfache Näherung sollte weitere Einblicke in die energetischen Unterschiede der Phenothiazine geben. Bei erster Betrachtung des HOMO-Grenzorbitals (Abbildung 3.30) werden die Annahmen, die

aus den cyclovoltammetrischen Messungen geschlossen wurden, bestärkt. Da die Dichteverteilung der Elektronen hauptsächlich am alkylierten Phenothiazin vorliegt, sollte die erste Oxidation vorzugsweise an diesem System stattfinden. Weiterführende Untersuchungen mittels DFT-Rechnungen in erster Näherung, wie beispielsweise die Betrachtung der Elektronendichteverteilung im HOMO-1 (Abbildung 3.30) bringen erneut Unsicherheiten auf. Hier liegt die Elektronendichte bevorzugt auf dem primären Phenothiazin. Da die Orbitale mit -5.07 eV (HOMO) und -5.15 eV (HOMO-1) ähnliche Energien haben und Anregungen von Molekülen nicht nur vom Grenzorital sondern auch von niederenergetischen Orbitalen ausgehen können, kann der erste Einelektronen-Oxidation nicht sicher dem sekundären Phenothiazin zugeordnet werden. Um diesen Prozess unzweifelhaft einstuft zu können, müssten weiterführende und anspruchsvolle quantenchemische Rechnungen verrichtet werden. Experimentell könnten ESR-Messungen, idealerweise zeitaufgelöst, einen weiteren Einblick in das Verhalten der Aromaten nach elektronischer Anregung ermöglichen.

3.6.4 Synthese der Diphenothiazin-Merocyanin-Chromophore

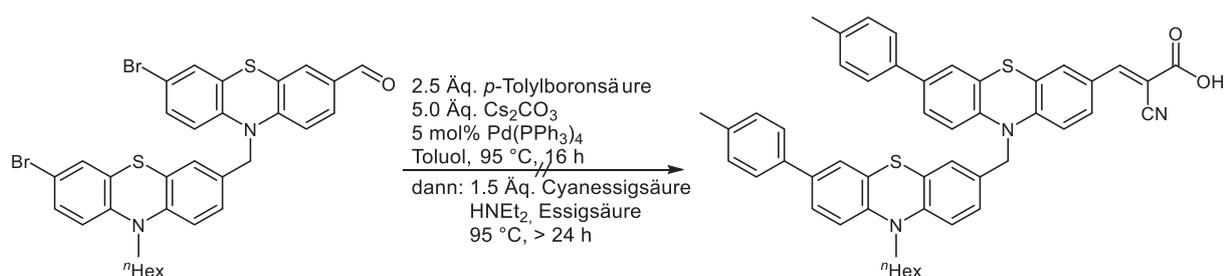
Nach den erfolgreichen Synthesen der ersten nichtkonjugierten Diphenothiazine sollten Merocyanine mit Linkerfunktionalität für die Solarzelle präpariert werden. Dafür wurden verschiedene Ansätze erprobt. Als Akzeptor wurde die Cyanessigsäure gewählt, da das unsubstituierte Diphenothiazin mit Rhodaninessigsäure nur eine mäßige Gesamteffizienz präsentierte.¹⁷³ Um eine allgemeine Synthesevorschrift zu entwickeln wurden zunächst Versuche zur Darstellung donorsubstituierter Diphenothiazin-Chromophore unternommen. Zu diesem Zweck sollte erst einmal der 7,7'-dibromsubstituierte Diphenothiazin-3-carbaldehyd synthetisiert werden, der die notwendigen Funktionalitäten für die spätere Suzuki-Kupplung und Knoevenagel-Kondensation aufweist. Der synthetische Aufbau dieses Systems wurde parallel mittels unterschiedlicher Ansätze versucht (Schema 3.24). Die T3P-aktivierte Kondensation des 7-bromsubstituierten Phenothiazinalkohols **6c** mit dem 7-bromsubstituierten, *N*-unsubstituierten Phenothiazincarbaldehyd **8b** stellt hierfür einen zuträglichen Weg dar. Mit 1.5 Äquivalenten des Alkohols und T3P konnten nach 24 h bei Raumtemperatur 65 % des gewünschten Produktes isoliert werden. Darüber hinaus wurden jedoch 20 % des Eduktes zurückgewonnen, da kein vollständiger Umsatz verzeichnet werden konnte. Die Reaktion konnte unter diesen Bedingungen bereits nach 8 h abgebrochen werden, da anschließend keine weitere Veränderung im Verhältnis von Produkt zu Edukt wahrgenommen wurde. Durch Erhöhen der Temperatur auf 110 °C wie beim Einsatz von Benzylalkoholen (vgl. Kapitel 3.6.1) und größerer Mengen T3P und Alkohol führte zu vielen Nebenprodukten ebenfalls ohne den vollständigen Umsatz des Eduktes zu gewährleisten, sodass nur geringe Ausbeuten erreicht werden konnten.



Schema 3.24: Syntheserouten zur Darstellung des dibromierten Diphenothiazincarbaldehyds **9g**.

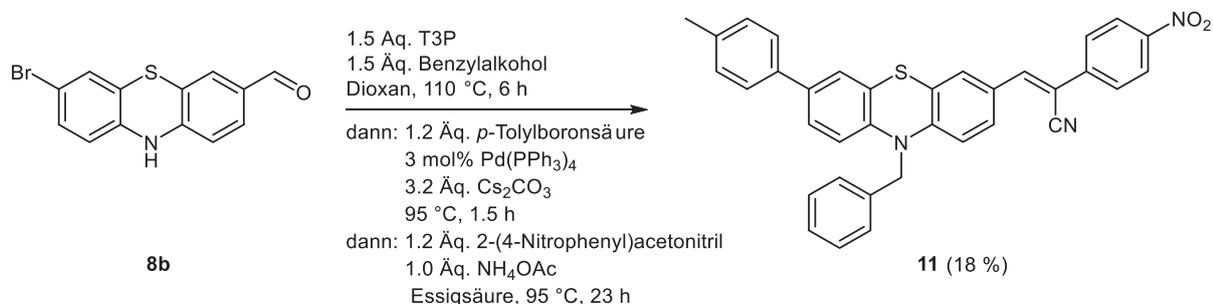
Weiterhin wurden der bromierte Alkohol **6c** mit dem einfachen 3-bromsubstituierten 10*H*-Phenothiazin **7a** mithilfe von T3P mit einer Ausbeute von 75 % erfolgreich kondensiert (vgl. Kapitel 3.6.3). Die Einführung der Carbonylgruppe wurde anschließend mit einer Vilsmeier-Haack Reaktion versucht. Da die 3- und 7-Position alkylierter Phenothiazine unter normalen Bedingungen stets die reaktivsten Stellen sind, sollte die Regioselektivität der Formylierung an der 3-Position des primären Systems aufgrund Besetzung der weiteren 3,7- und 7'-Position gegeben sein. Dieser Ansatz konnte jedoch nicht erfolgreich abgeschlossen werden, da stets viele Nebenprodukte entstanden und die Isolierung des Produktes nicht in reiner Form gelang. Der letzte Weg war die Einführung der Bromsubstituenten am fertigen Diphenothiazincarbaldehyd **9c**. Hierfür wurde der Aldehyd **9c** wie bereits für die Vorstufen **5c,d** mit 2.0 Äquivalenten elementarem Brom in Essigsäure umgesetzt. Das Produkt konnte jedoch wieder nicht in reiner Form isoliert werden.

Mit dem un- und bromsubstituierten, nichtkonjugierten Diphenothiazinen in Händen wurden die ersten Versuche zur Synthese der Merocyanin-Farbstoffe gemacht. Dabei wurde das unsubstituierte System **9c** in einer Knoevenagel-Kondensation direkt mit der Cyanessigsäure als Akzeptor umgesetzt. Für das Diphenothiazin **9g** wurden Suzuki-Kupplung und Knoevenagel-Kondensation in einem Ein-Topf-Verfahren nach der CoCon-Sequenz^{167a} durchgeführt (Schema 3.25). Während bei der Kreuzkupplungsreaktion der vollständige Umsatz des Eduktes mittels Dünnschichtchromatographie nachgewiesen werden konnte, zeigte die Reaktion mit dem Akzeptor für beide Systeme auch nach der literaturbekannten Reaktionszeit von 9 h keinen vollständigen Umsatz zum Produkt. Nach längerer Reaktionszeit zersetzte sich jedoch das Produkt, sodass keine Isolierung des eigentlichen Chromophors möglich war. Dabei wurde nicht nur die Methylenbrücke durchtrennt, sondern auch das direkte Produkt der Knoevenagel-Kondensation aufgelöst.



Schema 3.25: Versuch zur Synthese des *p*-tolylidisubstituierten Diphenothiazin-Chromophors, der durch Zersetzung nach der Knoevenagel-Kondensation nicht isoliert werden konnte.

Um die Chromophore in einer eleganteren und effizienteren Variante zu synthetisieren, sollte eine neuartige Multikomponentensynthese im Ein-Topf-Verfahren entwickelt und etabliert werden. Mit dieser neuartigen Synthese sollten drei Reaktionen, die T3P-aktivierte Kondensation, die Suzuki-Kupplung und die Knoevenagel-Kondensation, vereint werden. Dafür wurde zunächst auf einfachere Systeme zurückgegriffen, wie beispielsweise den kommerziell erwerblichen Benzylalkohol und das 2-(4-Nitrophenyl)acetonitril als säurefreie CH-acide Komponente (Schema 3.26). Dieses sollte eine höhere Löslichkeit des Produktes garantieren, da sich die Chromophore mit der für den Einsatz in DSSC notwendigen Carboxylgruppe durch geringe Löslichkeit in vielen Lösungsmitteln auszeichnen. Für die Sequenz aus T3P-aktivierter Kondensation und Suzuki-Kupplung wurden die optimierten Bedingungen aus Kapitel 3.6.3 (Tabelle 3.5, Eintrag 5) beibehalten und die von Meyer optimierten Bedingungen für die Knoevenagel-Kondensation^{167a} verwendet.

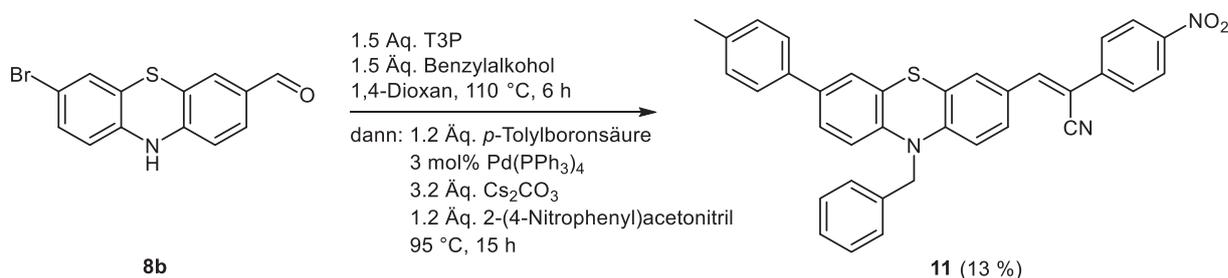


Schema 3.26: Darstellung des donor-akzeptorsubstituierten 10-Benzylphenothiazins **11** über eine Ein-Topf 4-Komponentensynthese. Diese Synthese wurde von Lars May im Rahmen der Bachelorarbeit unter meiner Anleitung durchgeführt.

Das gewünschte Produkt **11** konnte nach aufwändiger säulenchromatographischer Reinigung mit 18 % Ausbeute erhalten werden. Dieses konnte jedoch aufgrund zahlreicher Nebenprodukte auch nach weiteren Aufreinigungsmethoden wie beispielsweise der Rekristallisation aus *n*-Hexan und Dichlormethan nicht elementaranalysenrein isoliert werden. Die T3P-vermittelte Kondensation brauchte mit dem bromierten Phenothiazincarbaldehyd **8b**, wie auch bei der Synthese der Dimere, eine längere Reaktionszeit. Der vollständige Umsatz des Eduktes konnte erst nach 6 h statt der 2 h für das unsubstituierte Phenothiazin **1** verzeichnet

werden. Die Suzuki-Kupplung wurde erst nach vollständigem Umsatz zum *N*-funktionalisierten Zwischenprodukt angeschlossen. Nichtsdestotrotz wurde nach beendeter Reaktion das *N*-unsubstituierte, donor-akzeptorsubstituierte Phenothiazin als Nebenprodukt isoliert. Eine Palladium-katalysierte Abspaltung des Benzylrestes oder die Zersetzung durch die lange Reaktionszeit der Knoevenagel-Kondensation sowie der sauren Säulenchromatographie stellen mögliche Erklärungen dieses Befundes dar.

Um die Reaktionszeiten zu verringern wurden Suzuki-Kupplung und Knoevenagel-Kondensation in eine Dreikomponentensynthese zusammengefasst (Schema 3.27). Dabei sollten die bereits basischen Bedingungen der Kreuzkupplungsreaktion für die gleichzeitige Einführung von Donor und Akzeptor ausgenutzt werden.

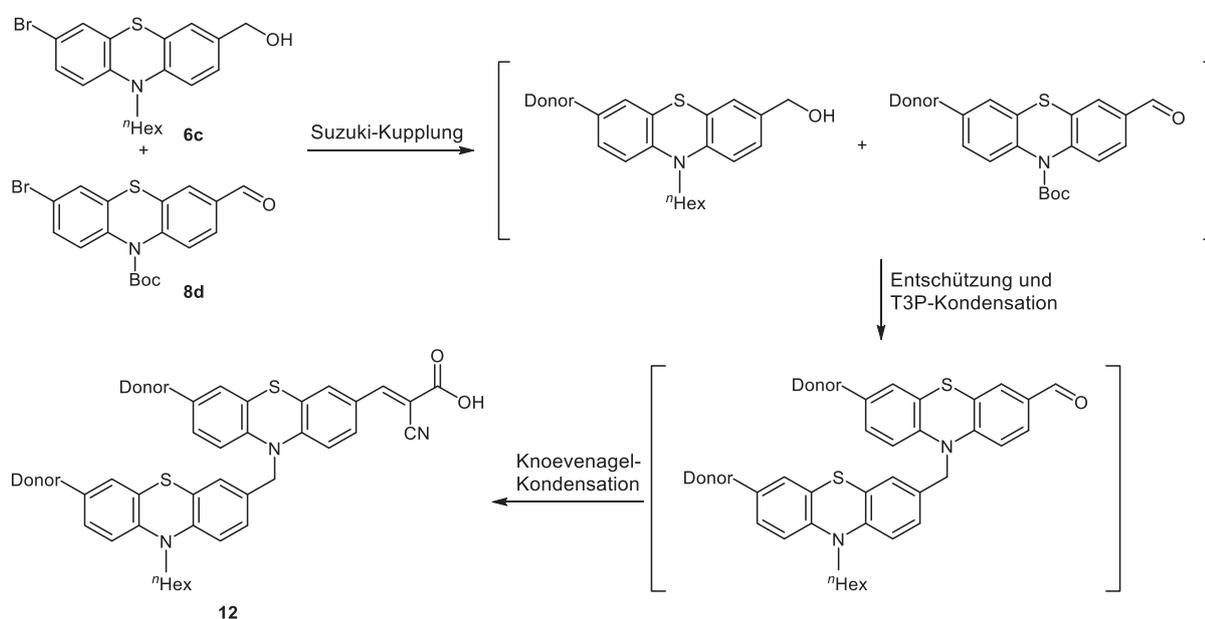


Schema 3.27: Darstellung des donor-akzeptorsubstituierten 10-Benzylphenothiazins **11** via zweistufiger Ein-Topf-Synthese. Diese Reaktion wurde von Lars May im Rahmen der Bachelorarbeit unter meiner Anleitung durchgeführt.

Die Reaktionszeit konnte von 24.5 h auf nur 15 h für die gleichzeitige Einführung der Donor- und Akzeptorkomponente reduziert werden. Dennoch konnte das Produkt nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel nur in geringer Ausbeute (13 %) und nicht elementaranalysenrein isoliert werden. Bei diesem Ansatz wurde ebenfalls das Zersetzungsprodukt nachgewiesen, sodass außer der erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit keine Verbesserungen im Vergleich zur ursprünglichen Synthese registriert werden konnten.

Der Ansatz zur Darstellung der gewünschten Chromophore wurde erneut abgewandelt. Um die Palladium-katalysierte Abspaltung des Benzylrestes vorzubeugen, wurde erneut der 7-bromsubstituierte Phenothiazinalkohol **6c** eingesetzt. Durch den neuen zusätzlichen Bromsubstituenten an der 7-Position des Alkohols **6c** wurde überdies eine zweite gleichzeitige Suzuki-Kupplung im Laufe der Ein-Topf-Reaktion angestrebt. Trotz der entstehenden schlechteren Löslichkeit des Produktes wurde Cyanessigsäure als Akzeptor in der Sequenz eingesetzt. Die Reinigung des Produktes sollte durch dessen deutlich entgegengesetzte Polarität im Vergleich zu den Nebenprodukten und der Wechselwirkung mit Kieselgel möglicherweise zu erleichtert werden. Als weitere Modifikation wurde der Boc-geschützte Phenothiazincarbaldehyd **8d** in die Sequenz eingeführt. Dadurch sollte unter anderem die Abfolge der Sequenz verändert werden können.

Da die Kondensation mit T3P als Aktivierungsreagenz mit dem Phenothiazincarbaldehyd **8b** längere Reaktionszeiten in Anspruch nimmt, sollte zunächst die doppelte Suzuki-Kupplung durchgeführt werden. Die Einführung der Boc-Schutzgruppe sollte durch die Besetzung des freien Amins für eine höhere Selektivität der Kupplungsreaktion sorgen. Aus der Annahme, dass es sich bei der T3P-vermittelten Reaktion um eine nucleophile Substitution am aktivierten Methylenkohlenstoff des Alkohols handelt, folgt, dass die Erhöhung der Elektronendichte in beiden Phenothiazinsystemen zu einer Geschwindigkeitserhöhung führen sollte. Ein konjugierter Donorsubstituent kann die positive Teilladung am Methylenkohlenstoff des Alkohols stabilisieren, wodurch die Eliminierung der Austrittsgruppe nach dem nucleophilen Angriff begünstigt werden sollte. Eine erhöhte Elektronendichte im Phenothiazincarbaldehyd erhöht die Nucleophilie des Stickstoffs, sodass ein Angriff an die entstehende positive Ladung erleichtert werden sollte. In Schema 3.28 sind die obengenannten Änderungen zusammengefasst.



Schema 3.28: Modifizierte Sequenz der 4-Komponentensynthese zur Darstellung donor-akzeptorsubstituierter nichtkonjugierter Diphenothiazin-Merocyanin-Farbstoffe **12**.

Diese Sequenz wurde zunächst sowohl mit der *p*-Tolylboronsäure als auch mit dem Triphenylaminboronsäureester **13a** durchgeführt. Dabei zeigte der kleinere Substituent eine leichtere Handhabung bei der Aufarbeitung, während sich der sperrige Ester durch die große Polaritätsänderung nach der Suzuki-Kupplung auszeichnete. Durch diese Eigenschaft konnte der vollständige Umsatz der ersten Reaktion mittels Dünnschichtchromatographie einfacher festgestellt werden. Die anspruchsvolle Aufarbeitung des Chromophors mit den sperrigen Triphenylaminresten und die aufwändige Synthese des Esters an sich führten dazu, dass die Optimierung letztendlich mit der kommerziell erwerblichen *p*-Tolylboronsäure durchgeführt wurde (Tabelle 3.7).

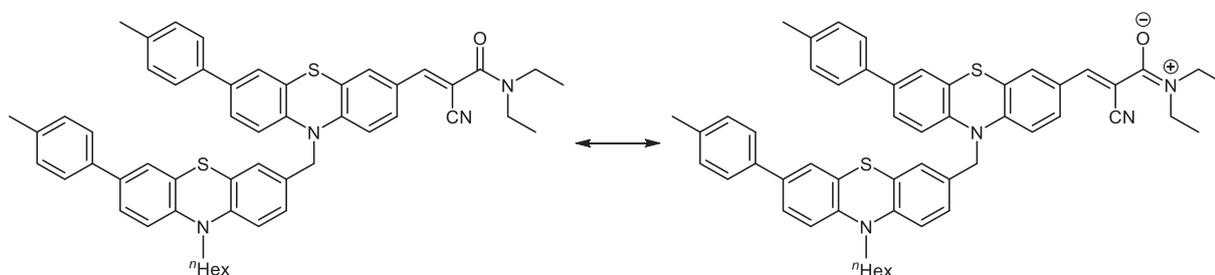
Tabelle 3.7: Optimierungsversuche der Sequenz zur Ein-Topf-Synthese der Chromophore **12** ausgehend vom Boc-geschützten Phenothiazincarbaldehyd **8d** und dem Phenothiazinalkohol **6c**. Ab Eintrag 2 sind jeweils nur die Änderungen im Vergleich zu Eintrag 1 angegeben.

Eintrag	Suzuki-Kupplung ^a	Entschützung / T3P-Kondensation	Knoevenagel-Kondensation ^b	Ergebnis ^c
1	2.5 Äq. Säure 6.0 Äq. Cs ₂ CO ₃ 5 mol% Pd(PPh ₃) ₄	thermisch 8.0 Äq. T3P	1.5 Äq. Akzeptor 2 mol% HNET ₂	15 % P 38 % NP
2	5.0 Äq. Cs ₂ CO ₃	10.0 Äq. T3P	4 mol% HNET ₂	P konnte nicht isoliert werden 47 % NP
3	5.0 Äq. Cs ₂ CO ₃	7.0 Äq. T3P		6 % P 8 % NP
4	2.7 Äq. Säure 5.0 Äq. Cs ₂ CO ₃	7.0 Äq. T3P	2.0 Äq. Akzeptor	n.i.
5	4.0 Äq. Cs ₂ CO ₃	1.5 Äq. CF ₃ COOH 1.4 Äq. T3P	2.0 Äq. Akzeptor	12 % P 25 % NP
6	4.0 Äq. Cs ₂ CO ₃	5.0 Äq. CF ₃ COOH 1.4 Äq. T3P	2.0 Äq. Akzeptor	18 % P 21 % NP
7	4.0 Äq. Cs ₂ CO ₃	5.0 Äq. CF ₃ COOH 1.4 Äq. T3P	2.0 Äq. Akzeptor 1.2 Äq. Pyridin	n.i.
8	4.0 Äq. Cs ₂ CO ₃	5.0 Äq. CF ₃ COOH 1.4 Äq. T3P	2.0 Äq. Akzeptor 1.2 Äq. NH ₄ OAc	n.i.
9	4.0 Äq. Cs ₂ CO ₃ 1.5 Äq. T3P ^d	3.0 Äq. K ₂ CO ₃ -	1.5 Äq. H ₂ O	n.i.

^a*p*-Tolylboronsäure als Säure. ^bCyanessigsäure als Akzeptor. ^cP: Produkt; NP: Nebenprodukt. ^dDer Alkohol **6c** wurde mit T3P versetzt, bevor er dem Reaktionsansatz für die Suzuki-Kupplung zugegeben wurde.

Unterschiedliche Bedingungen wurden innerhalb der Sequenz erprobt. Dabei konnte die Suzuki-Kupplung bedeutend optimiert werden. Mit 2.5 Äquivalenten *p*-Tolylboronsäure und 4.0 Äquivalenten Cäsiumcarbonat als Base konnte der vollständige Umsatz beider bromierter Phenothiazine bereits nach einstündiger Reaktionszeit festgestellt werden. Die Quantität der Base konnte erfolgreich auf nur zwei Äquivalente pro Phenothiazinderivat reduziert werden (Tabelle 3.7, Einträge 5-8). Auch die Menge der Säure und die Reaktionszeit wurden variiert, das obengenannte Ergebnis konnte jedoch nicht verbessert werden. Als Katalysator diente stets Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0), das in einer Stoffmenge von 5 mol% eingesetzt wurde. Parallel dazu wurden die Bedingungen der Entschützung und der T3P-vermittelte Kondensationsreaktion variiert. Die Entfernung der Boc-Schutzgruppe konnte sowohl thermisch als auch sauer mit 5.0 (1.5) Äquivalenten Trifluoressigsäure erzielt (Tabelle 3.7, Einträge 1-8). Diese große Menge wird zum Teil zur Neutralisierung der überschüssigen Base der Suzuki-Kupplung benötigt. Direkt im Anschluss wurde das Aktivierungsreagenz T3P zugegeben, wobei auch hier die Anzahl der Äquivalente variiert wurde. Nichtsdestotrotz konnte bislang der vollständige Umsatz zum Dimer mittels Dünnschichtchromatographie nicht beobachtet werden.

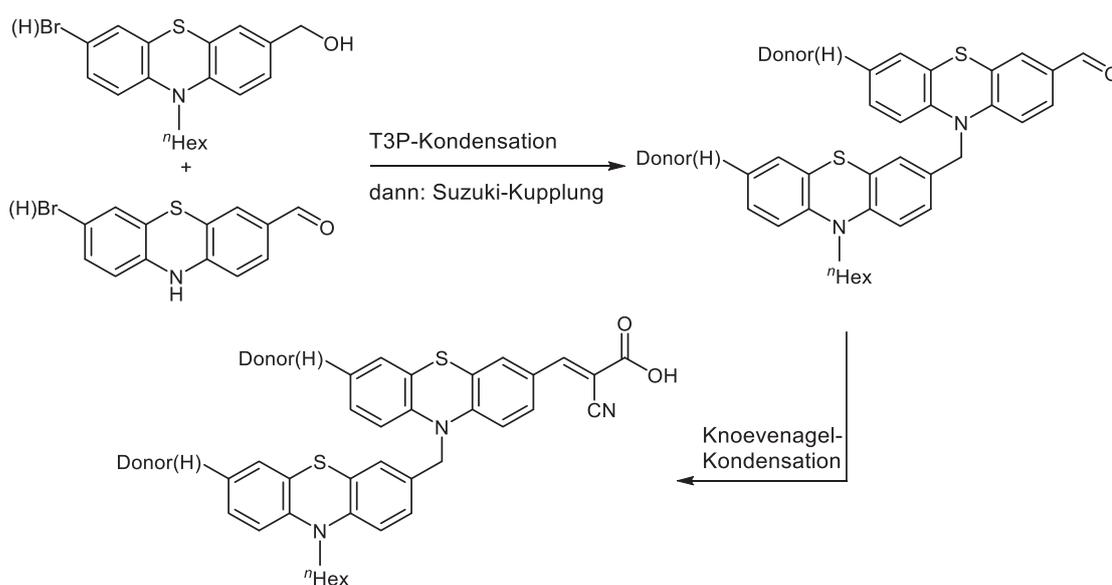
Für eine basische Entschützung mit Kaliumcarbonat musste die Reihenfolge der Sequenz leicht verändert werden. Da Basen die T3P-aktivierte Kondensationsreaktion stören (vgl. Kapitel 3.6.1) wurde der Alkohol mit T3P versetzt, bevor dieser dem Reaktionsansatz für die Suzuki-Kupplung zugegeben wurde, womit die Entstehung der aktiven Spezies für Schritt 2 garantiert wurde (Tabelle 3.7, Eintrag 9). Der vollständige Umsatz zum Dimer konnte jedoch nicht beobachtet werden. Die Knoevenagel-Kondensation wurde dennoch allen Ansätzen angeschlossen um den Erfolg der ganzen Sequenz zu verifizieren. Tatsächlich konnte das gewünschte donor-akzeptorsubstituierte Diphenothiazin nach der Knoevenagel-Kondensation mit Diethylamin als Organokatalysator und Cyanessigsäure als CH-acide Verbindung mit maximal 18 % Ausbeute isoliert werden. Darüber hinaus ein weiteres Nebenprodukt isoliert werden. Mittels MALDI-Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie konnte dessen Struktur identifiziert werden (Schema 3.29).



Schema 3.29: Struktur des isolierten Nebenproduktes der 4-Komponentensynthese.

Durch die Amidresonanz sind die Protonen der Ethylsubstituenten am Stickstoffatom des Amids nicht mehr chemisch Äquivalent und zeigen dadurch einen doppelten Signalsatz im ¹H-NMR-Spektrum. In der Literatur ist die Kondensation von Carbonsäuren mit sekundären Aminen mithilfe von T3P als Aktivierungsreagenz bereits beschrieben.⁶¹ In einem basischen Milieu bei hoher Temperatur können Peptidbindungen geknüpft werden. Daher wurde auf andere Basen wie Pyridin und Ammoniumacetat zurückgegriffen und die Menge an T3P so weit reduziert, dass es bei der gewünschten Kondensation vollständig verbraucht werden sollte (Tabelle 3.7, Einträge 6-8). In diesem komplexen Milieu scheinen sowohl Ammoniumacetat als auch Pyridin nicht die nötige Aktivierungsenergie für die Knoevenagel-Kondensation zu erreichen. Die Konsequenz sind lange Reaktionszeiten und nur ein geringer Umsatz des Zwischenproduktes. Ein letzter Versuch wurde erneut mit Diethylamin vorgenommen (Tabelle 3.7, Eintrag 9). Dabei wurde vor der Zugabe der Base in der letzten Reaktion destilliertes Wasser beigemischt um mögliche Reste der Phosphonsäureanhydride zu hydrolysieren. Das Produkt konnte meist nur in Spuren isoliert und zunächst nur mittels MALDI-Massenspektrometrie identifiziert werden. Die NMR-Spektren zeigten nur im aliphatischen Bereich definierte Signale, während der aromatische Bereich nicht die gewünschte Anzahl an Signalen und deutliche Aufspaltungen aufwies. Dementsprechend sollte nach der erfolgreichen Isolierung des Produktes vorerst eine NMR-Studie durchgeführt werden.

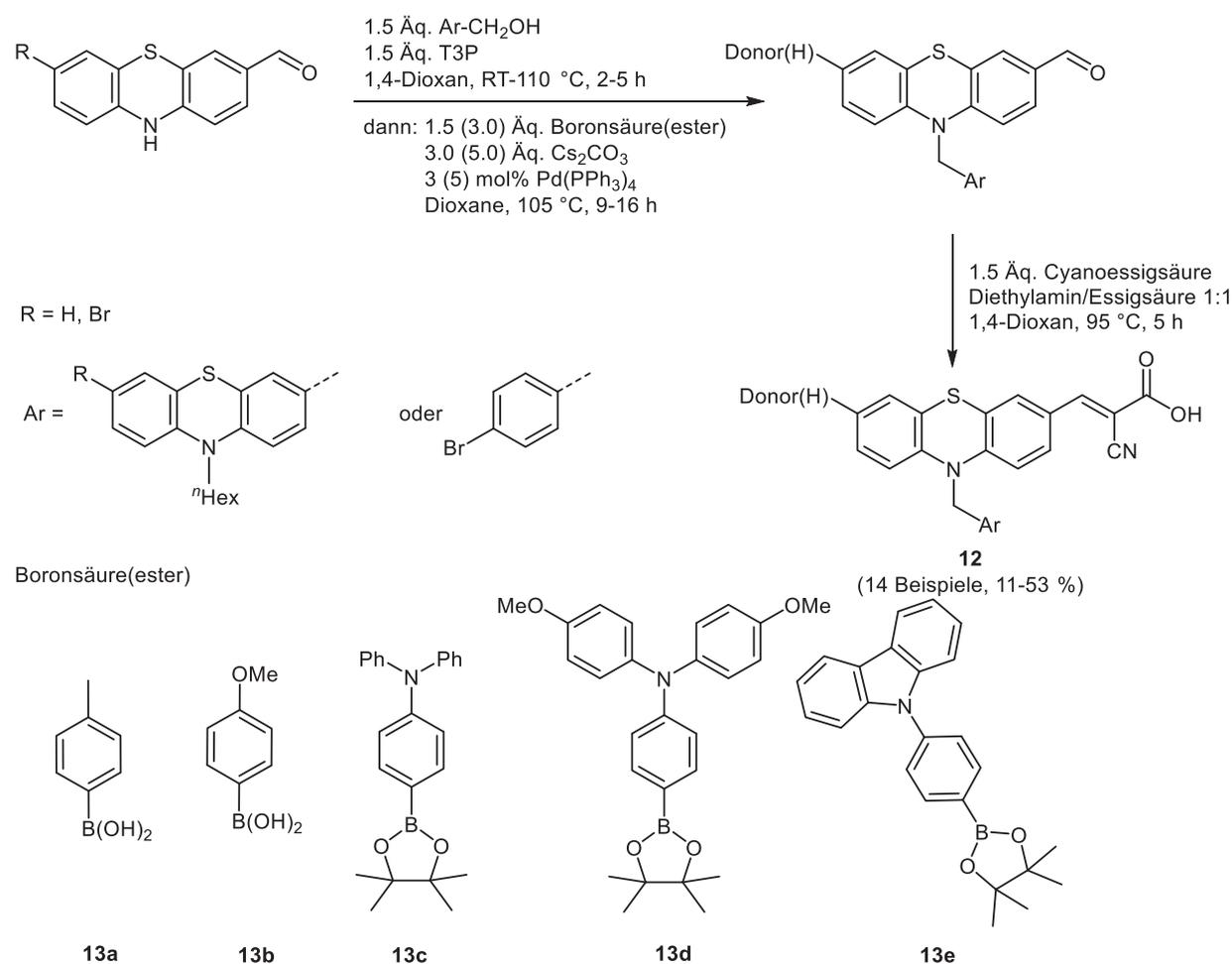
Die größte Herausforderung der Entwicklung von Multikomponentensynthesen ist die Suche nach idealen Reaktionsbedingungen für jede einzelne Stufe. Dabei sind besonders die Reaktivitäten der vorliegenden funktionellen Gruppen das zu überwindende Hindernis. In der vorliegenden Reaktionsequenz stellt der ständige Wechsel von basischen und sauren Bedingungen ein großes Problem für das Gelingen der unterschiedlichen Synthesestufen dar. Mit der zuletzt genannten Methode konnte stets nur der vollständige Umsatz der Suzuki-Kupplung und der Entschützung mittels Dünnschichtchromatographie nachgewiesen werden. Die Transformationen der Zwischenstufen nach den folgenden Reaktionen, also die T3P-aktivierte sowie die anschließende Knoevenagel-Kondensation, konnten dagegen nicht gänzlich beobachtet werden. Aus diesem Grund wurde die Anzahl der folgenden Reaktionsschritte im Ein-Topf-Verfahren wiederum reduziert. Im Hinblick darauf wurde erneut der freie 7-bromsubstituierte, *N*-unsubstituierte Carbaldehyd **8b** eingesetzt, um die Entfernung der Boc-Schutzgruppe aus der Sequenz zu eliminieren. Demzufolge musste die Kreuzkupplung wieder als zweite Reaktion der Reihe, also nach der Kondensation der zwei Ringsysteme, ausgeführt werden, um die Bildung von Nebenprodukten zu limitieren (Schema 3.30). Da bislang die Knoevenagel-Kondensation ausschließlich mit Diethylamin als Katalysator erfolgreich war, sollte diese Base erneut eingesetzt werden. Um der ungewünschten Amidsynthese durch T3P vorzubeugen, wurde der Reaktionsansatz von der Knoevenagel-Kondensation mit Wasser und Dichlormethan extrahiert um jegliche wasserlösliche T3P-Nebenprodukte zu entfernen. Das hat zur Folge, dass nur die T3P-aktivierte Kondensation und die Suzuki-Kupplung in einem Ein-Topf-Verfahren durchgeführt wurden. Obwohl keine vollständige Aufreinigung erfolgte, beispielsweise durch Säulenchromatographie, kann wegen der Extraktion und anschließender Entfernung des Lösungsmittels nicht *in senso stricto* von einer Ein-Topf-Synthese bis zum Schluss gesprochen werden.



Schema 3.30: Endgültige Methode zur Darstellung nichtkonjugierter Diphenothiazin-Merocyanin-Chromophore.

Mit diesem Vorgehen konnten verschiedene Farbstoffe dargestellt werden. Dabei wurden sowohl mono- als auch didonorsubstituierte Systeme hergestellt (vgl. Schema 3.30), indem die Suzuki-Kupplung ein- oder zweimal durchgeführt wurde. Außer nichtkonjugierten Diphenothiazin-Chromophoren wurden mithilfe von *p*-Brombenzylalkohol weitere Donoren an das Stickstoffatom des donor-akzeptorsubstituierten Phenothiazins angefügt. In der Synthese der Farbstoffe mit dem substituierten Benzylalkohol wurde die T3P Kondensation bei 110 °C durchgeführt und zeigte nach zweistündiger Reaktionszeit vollständigen Umsatz. Dagegen wurde das Diphenothiazin nach den optimierten Bedingungen bei Raumtemperatur in 5 h synthetisiert. Dabei wurde die Suzuki-Kupplung vor dem vollständigen Umsatz des Carbaldehyds **8a,b** angeschlossen, da wie bereits beschrieben nach 5 h keine weitere Veränderung zu vermerken war. Als weitere Variable wurden die Bedingungen der Suzuki-Kupplung an die Anzahl der zu bindenden Donoren angepasst (Schema 3.31).

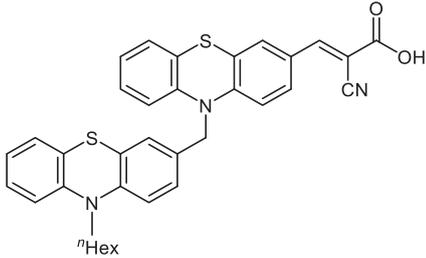
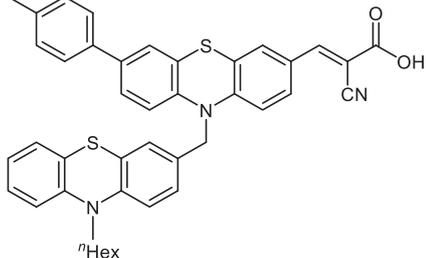
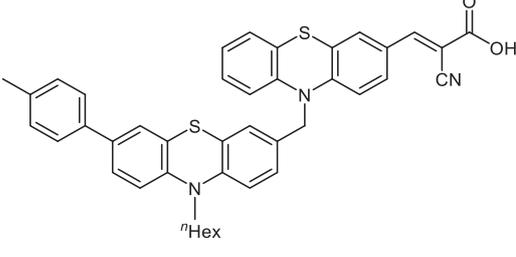
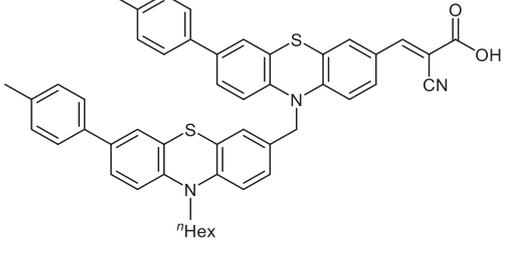
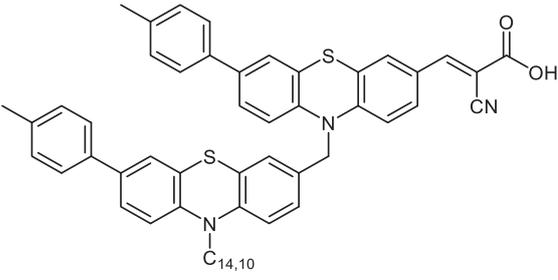
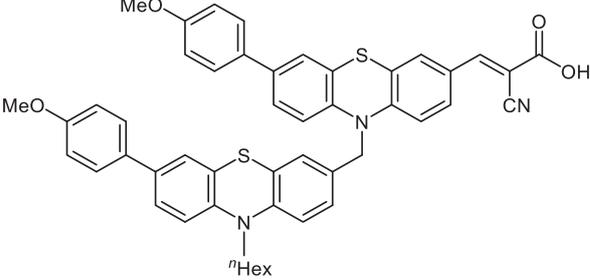
Für den Diphenothiazin-Farbstoff **12a** ohne weiteren konjugierten Donor wurde das Zwischenprodukt direkt nach der Kondensation mit T3P aufgearbeitet, bevor die Knoevenagel-Kondensation angeschlossen wurde.



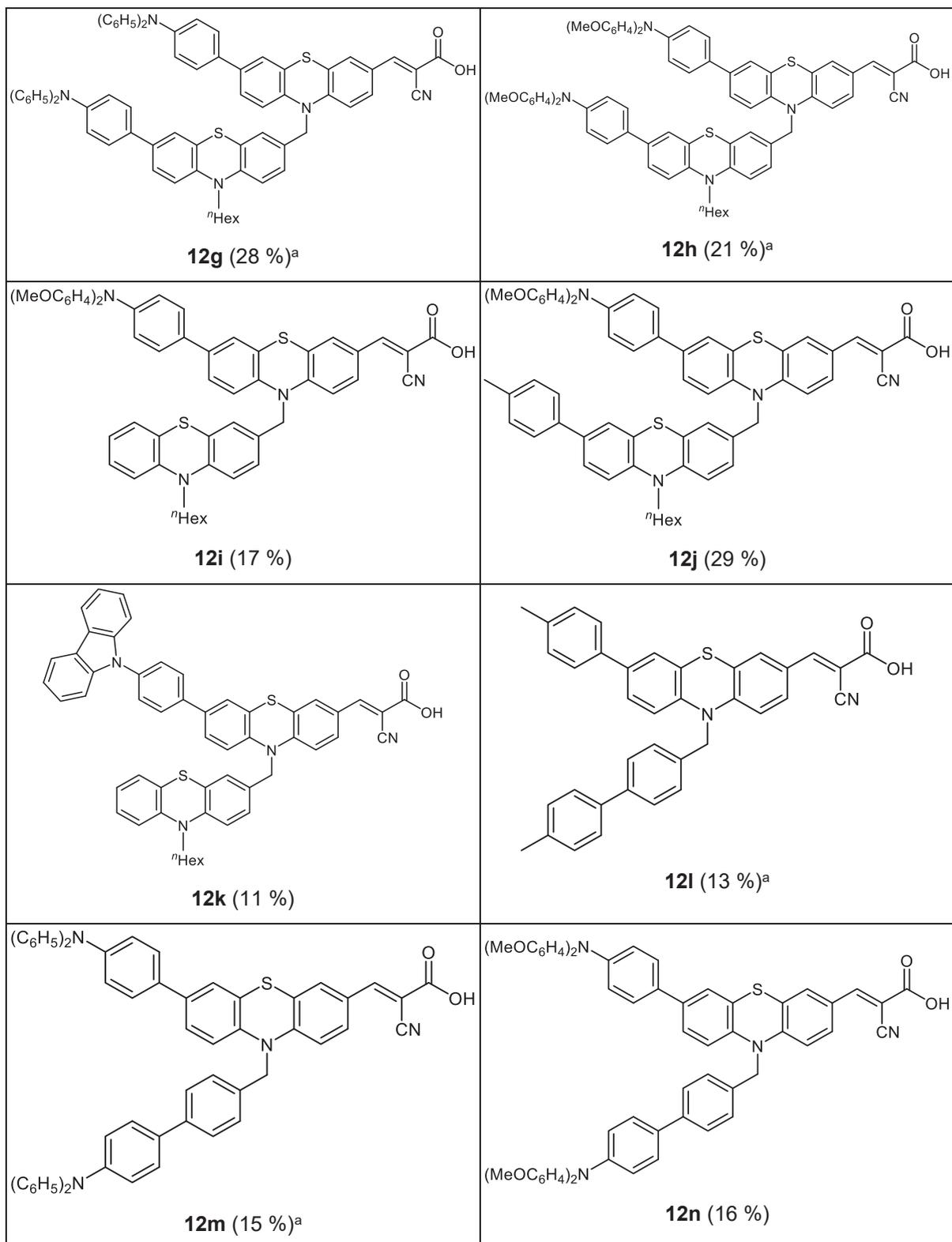
Schema 3.31: Synthesesequenz zur Darstellung der Merocyanin-Farbstoffe **12**.

Die Synthesen zeichneten sich durch eine schwierige Isolierung und Reinigung aus. Dabei mussten zum Teil zwei aufeinanderfolgende Säulenchromatographien durchgeführt werden, um die Produkte in reiner Form zu erhalten. Außerdem wurde stets das zersetzte Nebenprodukt erhalten, dass unter anderem durch langsames Chromatographieren entstand. Infolgedessen konnten die Farbstoffe nur in niedrigen bis moderaten Ausbeuten von 11-53 % isoliert werden (Tabelle 3.8). Die Säulenchromatographie wurde stets mit einer Mischung aus Dichlormethan und Methanol durchgeführt. Dabei wurde mit einem Gradienten gearbeitet. Die säurefreien Komponenten konnten mit Dichlormethan entfernt werden, während die säurehaltigen Systeme durch eine stetig steigende Polarität voneinander getrennt wurden. Um das Mitlaufen der Farbstoffe mit der Dichlormethan-Front zu verhindern wurden die Rohprodukte zunächst auf Kieselgel statt auf Celite® adsorbiert. Im Laufe der synthetischen Arbeiten wurde erkannt, dass durch Auftragung einer Lösung deutlich weniger Zersetzungsprodukt entstand, sodass in Folgearbeiten diese Variante favorisiert wurde.

Tabelle 3.8: Synthetisierte Beispiele der Chromophore **12** nach der zweistufigen Ein-Topf-Synthese mit anschließender Knoevenagel-Kondensation.

 <p>12a (53 %)</p>	 <p>12b (23 %)</p>
 <p>12c (39 %)</p>	 <p>12d (37 %)</p>
 <p>12e (38 %)</p>	 <p>12f (24 %)</p>

Fortsetzung Tabelle 3.8: Synthetisierte Beispiele der Chromophore **12** nach der zweistufigen Ein-Topf-Synthese mit anschließender Knoevenagel-Kondensation.



^aDie Verbindungen wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von Jonas Niedballa unter meiner Anleitung synthetisiert.

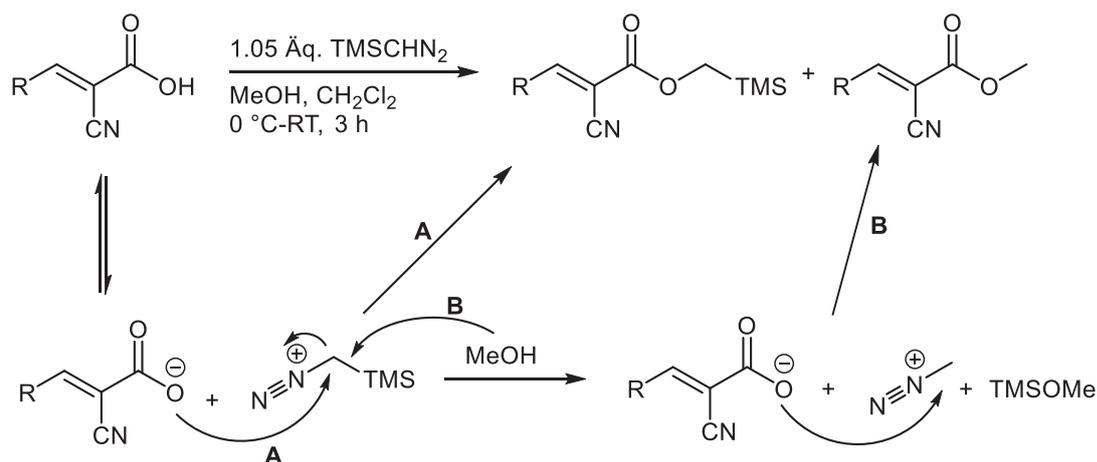
Alle Chromophore **12** sind rote bis dunkelrote Farbstoffe und zeichnen sich durch eine mäßige Löslichkeit in den meisten Lösungsmitteln aus. Nur in Dichlormethan und

Dimethylsulfoxid können die Farbstoffe relativ mühelos aufgenommen werden. Die Produkte sollten nach der Strukturcharakterisierung auch in ihren elektronischen und photochemischen Eigenschaften untersucht werden. Der Einsatz der Farbstoffe in selbstgefertigte Solarzellen ermöglichte die Messung ihrer Effizienzen als Sensibilisatoren in DSSC.

3.6.4.1 Strukturaufklärung der Chromophore 12

Die spektroskopische Analyse der Farbstoffe erwies sich zunächst als problematisch. Mittels MALDI-Massenspektrometrie konnten zunächst die gewünschten Produkte unter den verschiedenen isolierten Fraktionen der säulenchromatographischen Aufreinigung identifiziert werden. Die Aufnahme der NMR-Spektren stellte dagegen eine Herausforderung dar. Da die Moleküle eine sehr hohe Anzahl an Wasserstoff- und Kohlenstoffkerne besitzen, ist eine Überlagerung der jeweiligen Signale nicht zu verhindern. Außerdem fehlten charakteristische Peaks der Verbindungen, wie die verbrückende CH₂-Bindung, in den Abbildungen oder zeigten nicht die erwartete Aufspaltung. Eine NMR-Studie wurde zunächst für die Protonen-Spektren unternommen um Überlagerungen der Signale möglichst zu minimieren und die Auflösung der Spektren zu optimieren.

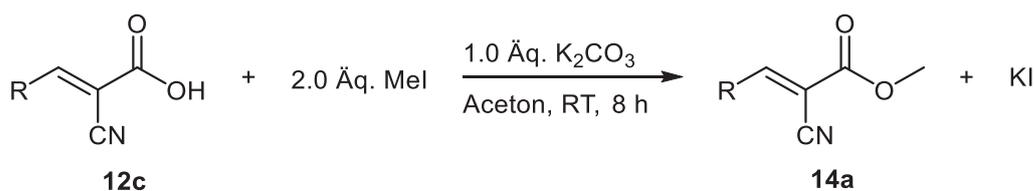
Carbonsäuren erschweren durch die freie Carboxylgruppe die Aufnahme von ¹H-NMR-Spektren, da eine Dimerisierung der Moleküle durch Wasserstoffbrückenbindungen nur mithilfe unterschiedlicher Additive zu verhindern ist. Da die verbrückende Methylengruppe nur eine schwache Stabilität gegenüber stark sauren oder basischen Bedingungen aufweist, wurden zunächst Methoden zur Veresterung untersucht. Eine milde Variante stellt die literaturbekannte Derivatisierung mittels Trimethylsilyldiazomethan dar (Schema 3.32).¹⁸⁰ Hierbei handelt es sich um eine weniger reaktive Alternative zum explosiven Diazomethan.



Schema 3.32: Mechanismus der Veresterung mit Trimethylsilyldiazomethan mit der Entstehung des gewünschten Methylesters **B** und des Nebenproduktes in Form des Trimethylsilylesters **A**.

Wie der Mechanismus zeigt, wird der gewünschte Methylester nur bei der Reaktion von Methanol mit dem Trimethylsilyldiazomethan gebildet (Pfad **B**). Die Entstehung des Trimethylsilylesters als Nebenprodukt (Pfad **A**) konnte nicht verhindert werden, sodass nach dieser Reaktion erneut eine Säulenchromatographie angeschlossen werden musste. Da die Chromophore nur in sehr geringen Mengen synthetisiert werden konnten, wurde eine andere Variante zur Derivatisierung angestrebt.

Als Methylierungsreagenz wurde dabei auf Methyljodid zurückgegriffen.¹⁸¹ Mit 2.0 Äquivalenten des Halogenalkans und 1.0 Äquivalent Kaliumcarbonat als Base konnte nach 8 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur der vollständige Umsatz zum Produkt ohne weitere Verunreinigungen nachgewiesen werden (Schema 3.33).



Schema 3.33: Beispiel einer Veresterung mit Methyljodid.

Die Reaktionen wurden mit wenigen Milligramm des Chromophors **12c** durchgeführt, nur die nötige Menge um ein NMR-Spektrum aufzunehmen. Bei abgeschlossener Reaktion wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, da das entstandene Kaliumjodid keinen Störfaktor für die Spektroskopie darstellte. Auf die erfolgreiche Veresterung folgte die ergebnislose Auswertung des ^1H -NMR-Spektrums der Verbindung **14a** (Abbildung 3.31).

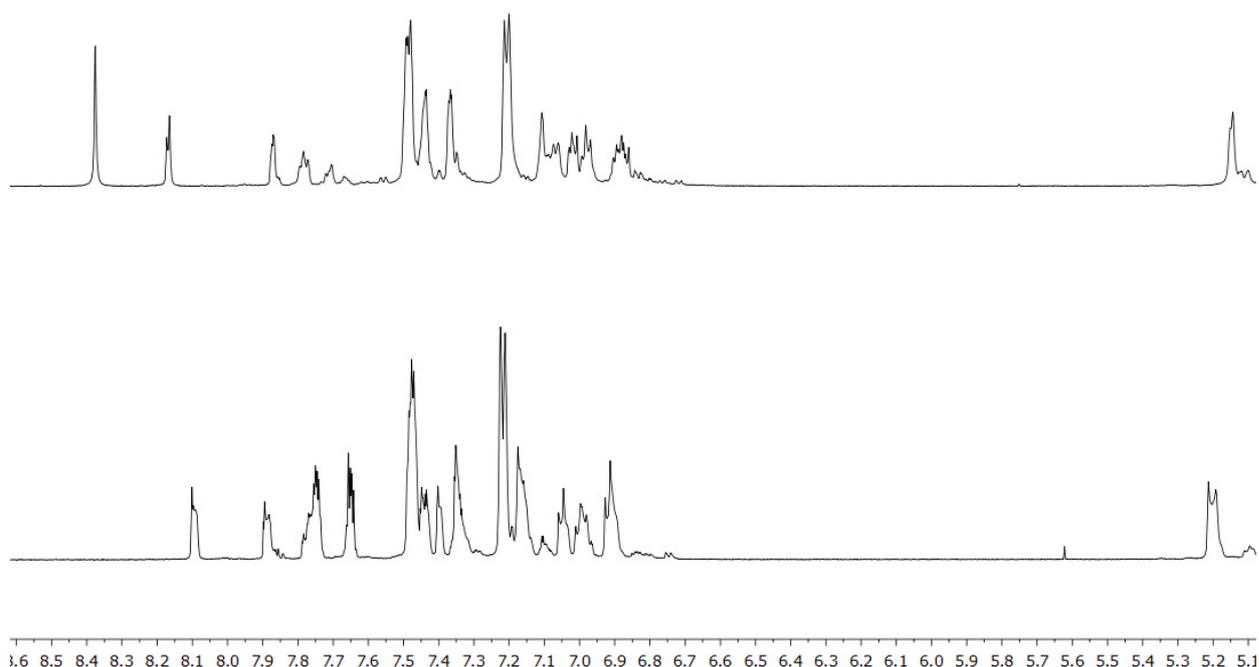


Abbildung 3.31: Ausschnitte der aromatischen Bereiche der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der freien Säure **12c** (oben, DMSO-d_6 , 600 MHz, 298 K) und des Methylesters **14a** (unten, Aceton-d_6 , 600 MHz, 25 °C).

Wie in Abbildung 3.31 deutlich zu erkennen ist, bringt die Veresterung keine bessere Auflösung der Spektren. Die leichte Verschiebung der Signale der Spektren zueinander ist außer der Änderung einer freien Funktionalität des Moleküls den unterschiedlichen Lösungsmitteln zu verschreiben. Der Ester wurde durch die erhöhte Löslichkeit in Aceton-d_6 gemessen, während die Säure in DMSO-d_6 aufgenommen wurde. In beiden Spektren ist die verbrückende Methylengruppe bei einer Verschiebung von etwa δ 5.2 nicht als klares Singulett zu erkennen. Weiterhin kann im aromatischen Bereich nur ein Dublett deutlich identifiziert werden.

Demzufolge wurde sich von einer Derivatisierung abgewandt und weitere Optimierungsversuche mit Änderung des Lösungsmittels und der Messtemperatur durchgeführt. Wegen der moderaten Löslichkeit der Chromophore in den meisten Solventien wurden besonders Lösungsmittelgemische getestet. Dabei kann Chloroform für Phenothiazine nicht eingesetzt werden, da es zur Oxidation des Systems führen kann. Mit Dichlormethan- d_2 konnten sogleich klare Lösungen erhalten werden. Das Lösungsmittel erwies sich jedoch als zu unpolar, da die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sowohl bei Raumtemperatur als auch bei tiefen Temperaturen (-15 °C) nur sehr breite und undefinierte Banden zeigten. Mithilfe von Aceton-d_6 sowie Nitrobenzol wurde versucht die Polarität der Dichlormethanlösung zu erhöhen, da beide ein höheres Dipolmoment aufweisen als das chlorierte Lösungsmittel. Mit beiden Gemischen konnten jedoch nur geringe Verbesserungen in der Auflösung der Spektren beobachtet werden. Pyridin- d_5 wurde ebenfalls als Lösungsmittel eingesetzt, da es als Base in der Lage sein sollte die Dimere durch Deprotonierung und somit der Trennung der Wasserstoffbrückenbindungen aufzulösen. Die

Spektren wurden bei Raumtemperatur, bei 5 °C und bei 45 °C aufgenommen und zeigten bei jeder dieser Temperaturen keinen vollständigen Signalsatz. Außerdem liegen die Signale des nicht deuterierten Anteils des Pyridins-d₅ im aromatischen Bereich und überlagern mit den Peaks der Chromophore.

Schließlich führte DMSO-d₆ zu den ersten viel versprechenden Ergebnissen. Außer der guten Löslichkeit der Farbstoffe weist das Lösungsmittel eine hohe Polarität auf, die deutlich schmalere Signale mit sich brachte. Da das Spektrum bei Raumtemperatur noch nicht die gewünschte Auflösung präsentierte, wurden weitere Messungen bei erhöhter Temperatur erstellt. Eine Erniedrigung der Temperatur ist mit diesem Lösungsmittel durch den hohen Schmelzpunkt von 18 °C nur eingeschränkt möglich. Die Messreihe wurde beispielhaft an Farbstoff **12m** durchgeführt, wobei die Spektren bei 45 °C, 55 °C und 65 °C aufgenommen wurden (Abbildung 3.32).

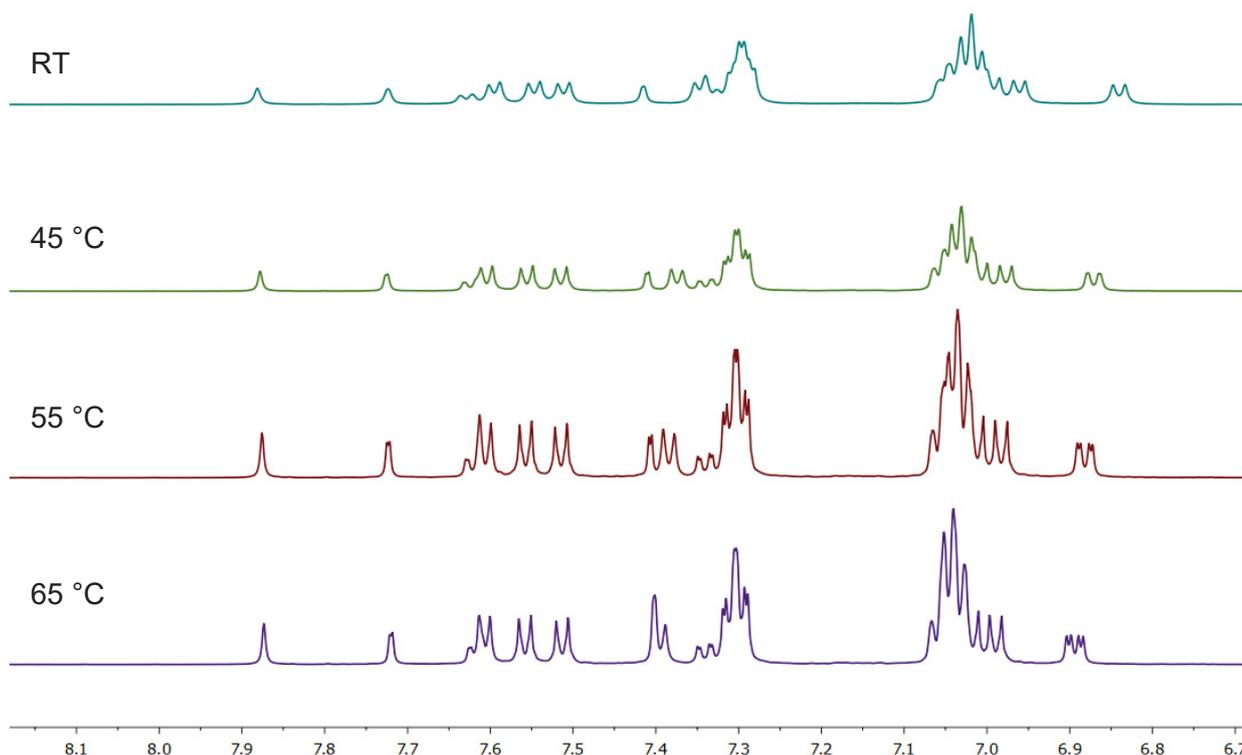


Abbildung 3.32: Ausschnitte des aromatischen Bereichs der temperaturabhängigen ¹H-NMR-Spektren des Farbstoffes **12m**. (DMSO-d₆, 600 MHz).

Die Spektren zeigen bei der Erhöhung auf bis zu 55 °C immer schärfere Peaks, die eine genauere Zuordnung der Signale zulassen. Das weitere Erhöhen auf 65 °C führte zu der erneuten Überlagerung mancher Signale. Dieses Verhalten ist insbesondere für die Signale, die bei einer Verschiebung von δ 7,4 Resonanz zeigen. Während bei 55 °C zwei klare Dubletts mit unterschiedlich großen Kopplungskonstanten zu erkennen sind, überlagern diese bei 65 °C zu einem einzigen Dublett mit Peaks unterschiedlicher Intensität. Die erhöhte Temperatur von

55 °C ist jedoch notwendig um beispielsweise das phenothiazintypische Dublett vom Dublett bei einer Verschiebung von etwa δ 6.9 als solches zu erkennen. Des Weiteren zeigt sich das vinyliche Proton der Brücke zum Akzeptor erst bei höheren Temperaturen als schmales Singulett bei etwa δ 7.9.

Durch die hohe Anzahl an Wasserstoffkerne lassen sich Überlagerungen der Signale nicht ausnahmslos verhindern. Eine bessere Auflösung hilft jedoch besonders bei den Diphenothiazinen bei der Zuordnung der charakteristischen Phenothiazinsignalen. Eine Temperaturabhängigkeit der Sensibilität wurde auch bei den ^{13}C -NMR-Spektren der Chromophore beobachtet. Trotz langer Messzeiten fehlten bei Raumtemperatur stets viele Signale insbesondere quartärer Kohlenstoffkerne. Bei 55 °C wurden ebenfalls lange Messzeiten benötigt, um alle Signale zum Vorschein zu bringen. Bei manchen Verbindungen können auch bei erhöhter Temperatur die Signale des Nitril-Kohlenstoffkerns oder der Carboxylgruppe nicht beobachtet werden. Die fehlenden Signale können durch die charakteristische Verschiebung der funktionellen Gruppen eindeutig zugeordnet werden und es wurden keine weiteren Optimierungsversuche unternommen. Infolgedessen wurden sowohl die ^1H -NMR- als auch die ^{13}C -NMR-Spektren aller Chromophore **12** bei 55 °C aufgenommen.

Alle Chromophore zeigen sowohl in den ^1H -NMR- als auch in den ^{13}C -NMR-Spektren charakteristische Signale. Dabei zeichnen sich besonders die verbrückende Methylengruppe bei einer Verschiebung von etwa δ 5.1 und das vinyliche Proton der Bindung zur Akzeptorkomponente aus. Eine leichte Verschiebung der Signale der CH_2 -Protonen auf δ 5.2 ist für die Verbindungen mit dem Benzylrest als Stickstoffsubstituent **12I-n** zu verzeichnen. Für die diphenothiazinbasierten Chromophore können im aliphatischen Bereich die Protonen der Hexylkette bzw. des Schwalbenschwanzes identifiziert werden. Die Protonen der Methoxysubstituenten zeigen ebenfalls Resonanzen im aliphatischen Bereich, sind jedoch tieffeldverschoben ($\approx \delta$ 3.8) im Vergleich zu den Methylgruppen der Toly substituenten ($\approx \delta$ 2.3) vorzufinden.

Die Kohlenstoffkerne der Methylengruppen resultieren auch in Signalen mit einer charakteristischen Verschiebung von δ 50.0. Weiterhin liegen die quartären Kohlenstoffkerne des Nitrilsubstituenten und der Carboxylgruppe bei jeweils ca. δ 100.0 und 163.0. Die Signale der Alkylketten der diphenothiazinbasierten Farbstoffe liegen erwartungsgemäß im aliphatischen Bereich mit Verschiebungen, die den einfachen nichtkonjugierten Diphenothiazinen **9** entsprechen. Die Signale der Kohlenstoffkerne der Methylgruppe der Methoxysubstituenten liegen ebenfalls im aliphatischen Bereich, erfahren aber durch den Einfluss des Sauerstoffatoms eine Tieffeldverschiebung auf etwa δ 55.0.

Die genaue Strukturaufklärung der Chromophore, wird beispielhaft an Chromophor **12c** durchgeführt. Diese Verbindung weist durch den kleinen Toly substituenten nur wenige

Überlagerungen der Signale auf und kann teilweise mit dem einfach tolylsubstituierten Diphenothiazin **9e** verglichen werden. Abweichend ist zusätzlich zur fehlenden Symmetrie des primären Phenothiazins die Verschiebung mancher Signale durch den elektronenziehenden Einfluss der Cyanessigsäure.

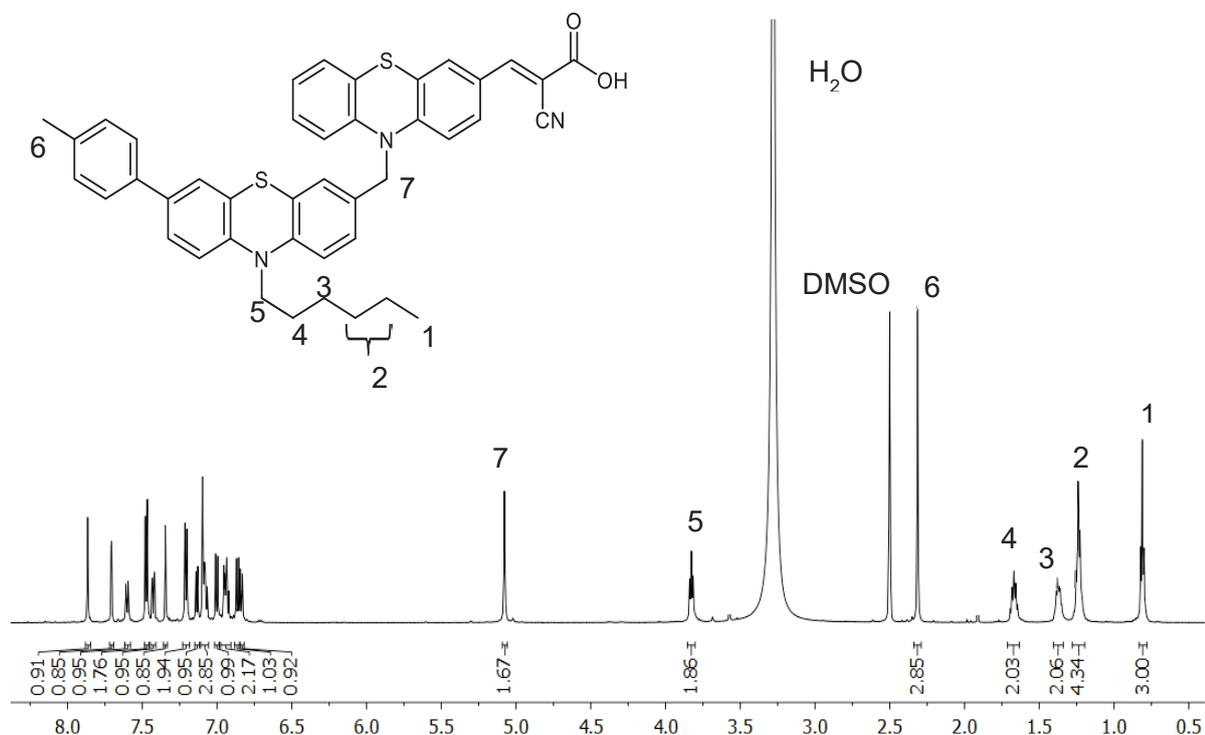


Abbildung 3.33: ^1H -NMR-Spektrum des Chromophors **12c** mit der Zuordnung der aliphatischen Signalen (DMSO- d_6 , 600 MHz, 55 °C).

Im aliphatischen Bereich (Abbildung 3.33) zeigen die Protonen der CH_3 -Gruppe der Hexylkette **1** Resonanz bei einer Verschiebung im Bereich von δ 0,77-0,87. In Abhängigkeit der Auflösung des Spektrums kann hierbei ein Triplet oder nur ein Multiplett erkannt werden. Die Wasserstoffkerne **2** überlagern zu einem Multiplett mit der Intensität von vier Protonen bei δ 1,19-1,30. Die Protonen **3** und **4** spalten zu zwei Quintetts jeweils mit einer Kopplungskonstanten von $^3J = 7,2$ Hz auf und sind bei δ 1,37 und 1,67 zu finden. Die Protonen **5** der letzten CH_2 -Gruppe der Hexylkette sind durch die elektronische Abschirmung des Stickstoffatoms weiter tieffeldverschoben und spalten zu einem Triplet ($^3J = 7,1$ Hz) bei δ 3,84 auf. Das Singulett der Wasserstoffkerne **6** der Methylgruppe des Tolylysubstituenten ist bei einer Verschiebung von δ 2,32 vorzufinden, während das Singulett bei δ 5,09 erwartungsgemäß den Protonen der verbrückenden Methylengruppe **7** zugeordnet werden kann. Der aliphatische Bereich ist für alle Chromophore mit einer Hexylkette entsprechend aufgebaut, abgesehen von zusätzlichen oder fehlenden Signalen von weiteren Methyl- oder Methoxysubstituenten. Für den

schwalbenschwanzsubstituierten Chromophor überlagern 40 Protonen der Methylengruppen der Kette zu einem einzigen Multipllett.

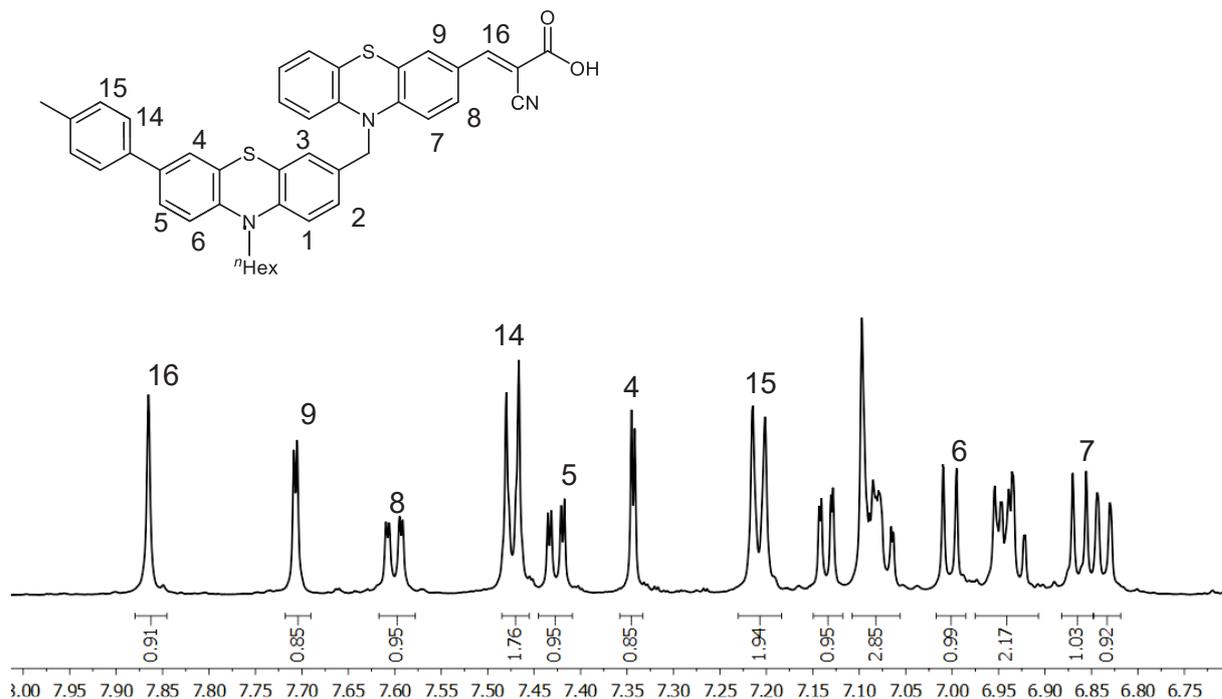


Abbildung 3.34: Ausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (aromatischer Bereich, 6.80-7.90 ppm) des Chromophors **12c** mit Zuordnung der Signale (DMSO- d_6 , 600 MHz, 55 °C).

Im aromatischen Bereich können nicht alle Signale eindeutig zugeordnet werden, da diese zum Teil überlagern (Abbildung 3.34). Nichtsdestotrotz erfolgte eine partielle Zuordnung mithilfe von Inkrementrechnung und der Aufnahme eines H-H-COSY-2D-NMR-Spektrums. Die Protonen des Toly substituenten **14** und **15** spalten in zwei Dubletts mit einer Kopplungskonstante von $^3J = 7.8$ Hz auf und liegen als Signale mit doppelter Intensität vor. Wie bereits bei den nichtkonjugierten Diphenothiazinen **9e,f** beobachtet wurde, sind die Wasserstoffkerne **14** (δ 7.48) weiter tieffeldverschoben als die Kerne **15** (δ 7.22). Die Zuordnung des vinylichen Protons **16**, welches die Brücke zwischen Phenothiazin und Akzeptor bildet, erfolgt ebenfalls mühelos, da im aromatischen Bereich ein einziges Singulett bei δ 7.87 zu finden ist. Mithilfe des 2D-NMR-Spektrums können zunächst die zusammenhängenden Protonen der unterschiedlichen Phenylringe der Phenothiazine eingegliedert werden. Dabei koppeln die Signale bei δ 6.87, 7.61 und 7.72 und die Signale bei δ 7.01, 7.35 und 7.44 miteinander und gehören daher jeweils einem substituierten Phenylring des Phenothiazins an. Durch den starken elektronenziehenden Charakter des Cyanoessigsäuresubstituenten liegen besonders die Protonen **8** und **9** weit im Tieffeld. Mithilfe der Aufspaltungen und deren Kopplungskonstanten gelingt eine genauere Zuordnung. Dabei spaltet Proton **9** durch die 4J -Kopplung mit Proton **8** zu einem Dublett mit kleiner Kopplungskonstante bei einer Verschiebung von δ 7.72 auf. Der Wasserstoffkern resultiert durch die Kopplungen mit Protonen **7** und **9** in einem Dublett von Dublett ($^3J = 8.8$ Hz, $^4J = 2.2$ Hz) und zeigt eine Resonanz bei δ 7.61. Dadurch kann das Dublett

($^3J = 8.7$ Hz) bei einer Verschiebung von $\delta 6.87$ dem Proton **7** zugeordnet werden. Weiterhin erfahren die Protonen am tolylsubstituierten Phenylring des sekundären Phenothiazins eine weniger signifikante Tieffeldverschiebung und können auch mithilfe des Vergleichs des ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **9e** zugeordnet werden. Dabei erscheint das Proton **6** als Dublett mit einer großen Kopplungskonstante bei $\delta 7.01$. Proton **5** spaltet durch die Kopplung mit den Protonen **4** und **6** zu einem Dublett vom Dublett ($^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 2.2$ Hz) auf und liegt bei $\delta 7.44$. Der Wasserstoffkern **4** kann somit mithilfe der Kopplung aus dem COSY-Spektrum dem Dublett bei $\delta 7.35$ zugeordnet werden. Durch die Überlagerung mit zwei Multipletts mit einer Intensität von 2 und 3 Protonen können die weiteren Signale auch mithilfe des 2D-NMR-Spektrums nicht eindeutig zugeordnet werden. Die übrigen Chromophore zeigen auch im aromatischen Bereich ein ähnliches Verhalten. Eine zweifelsfreie Zuordnung aller Signale kann besonders bei den triarylaminsubstituierten Systemen durch die Überlagerung vieler Peaks nicht gestaltet werden.

Die Auswertung der ^{13}C -NMR-Spektren ist durch die hohe Anzahl an Kohlenstoffkerne besonders im aromatischen Bereich ebenfalls nicht trivial. Der Farbstoff **12e** weist auch im aliphatischen Bereich zahlreiche Signale, die dem langen und verzweigten Schwabenschwanz zugeordnet werden können. Viele der Verbindungen erforderten sehr lange Messzeiten bei 55°C bevor das Signal-zu-Rauschen Verhältnis einen geeigneten Maßstab erreichte. Nichtsdestotrotz konnten wie bereits erwähnt die Signale der quartären Kohlenstoffkerne des Nitrilrestes und der Carboxylgruppe nicht im Spektrum jeder Verbindung nachgewiesen werden. Einer der zwei Signale und das Singulett im aromatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums reichen jedoch um zu bestätigen, dass der Akzeptor erfolgreich eingeführt werden konnte. Das Signal der Methylengruppe bei einer Verschiebung von etwa $\delta 50.0$ beweist dagegen die erfolgreiche T3P-aktivierte Kondensation.

Weiterhin wurden die Chromophore mittels hochaufgelöster ESI-Massenspektrometrie und IR-Spektroskopie untersucht. Erstere bestätigte mit dem Massenpeak die Summenformel der dargestellten Chromophore. Alle IR-Spektren präsentieren die charakteristische starke Bande der C=O-Valenzschwingung im Bereich zwischen $1740\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$. Weiterhin finden sich schwache und breite Banden im Bereich um 3000 cm^{-1} die von den aromatischen C-C-Bindungen sowie der O-H-Valenzschwingung stammen. Die C \equiv N-Valenzschwingung der Cyanogruppe ist als schwache Bande im Bereich um 2200 cm^{-1} zu finden.

3.6.4.2 Elektrochemische und photophysikalische Eigenschaften der Merocyanin-Chromophore **12**

Nach erfolgreicher struktureller Charakterisierung wurden die elektronischen und photophysikalischen Eigenschaften der Chromophore **12** mittels Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie sowie mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Alle Farbstoffe

präsentieren sich als dunkelrote Feststoffe und haben dementsprechende Absorptionsmaxima im Bereich von 440-480 nm (Tabelle 3.9). Als einziger Ausreißer stellt sich der Chromophor **12I** mit über einen Benzyl-Spacer an das Stickstoffatom des Phenothiazins angebindenen Tolyrest dar. Dessen längstwelliges Maximum liegt in Dichlormethan bei 415 nm und weist einen kleinen Extinktionskoeffizienten von $6000 \text{ m}^{-1}\text{cm}^{-1}$ auf, was unter anderem durch die Verdrillung der *N*-Substituenten verursacht wird. Diese Charakteristik macht ihn uninteressant für den Einsatz in organischen Solarzellen, deren Sensibilisatoren breite Absorptionsbanden mit hohen Extinktionskoeffizienten in einem niederenergetischen Bereich des sichtbaren Spektrums besitzen sollten. Als weiterer Nachteil zeichnete sich Verbindung **12I** durch eine deutlich schlechtere Löslichkeit als die anderen Farbstoffe aus, was zu Schwierigkeiten in den Messreihen führte. Die moderate Löslichkeit ergibt sich möglicherweise durch die Starrheit des relativ kleinen Moleküls, wodurch ein π -Stacking zwischen den Benzyl- und Tolylysubstituenten unterschiedlicher Systeme entstehen kann (Abbildung 3.35).

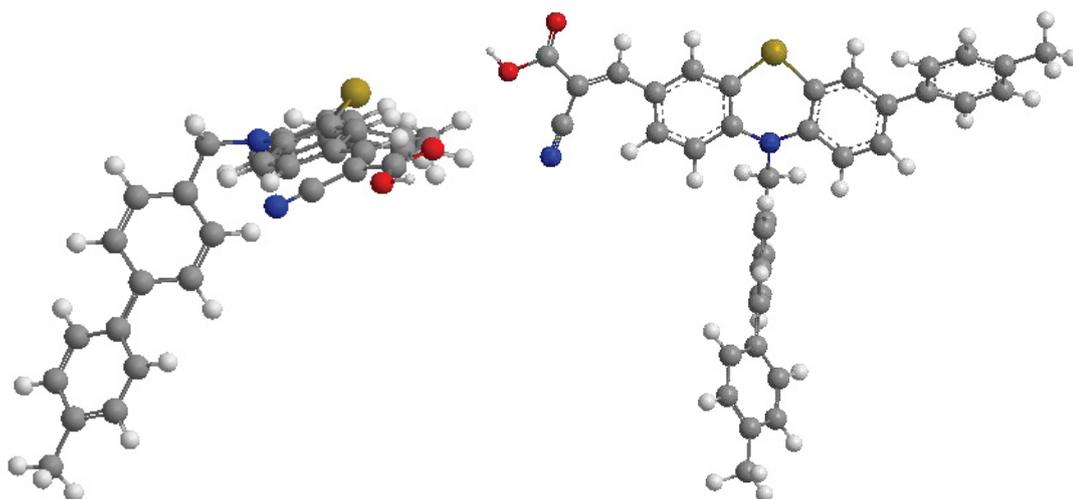


Abbildung 3.35: Optimierte Struktur des elektronischen Grundzustandes des Chromophors **12I** (B3LYP/6-311G*).

Dieses Verhalten wird durch die großen Substituenten der weiteren benzylsubstituierten Farbstoffe (**12m-n**) oder durch die Orthogonalität der zwei Phenothiazineinheiten zueinander im Falle der nichtkonjugierten Diphenothiazin-Merocyanine (**12a-k**) verhindert. Da eine mögliche Aggregatbildung der Moleküle in der Solarzelle ein weiteres Defizit in den Effizienzen der Module darstellen würde, wurde der Chromophor **12I** nicht in den Zellen getestet, sondern diente primär der Betrachtung der Bandbreite und Optimierung der Synthese der benzylsubstituierten Farbstoffe.

Die Chromophore **12** unterscheiden sich von den nichtkonjugierten Diphenothiazinen **9** besonders durch die neue Absorptionsbande im Bereich von 440-460 nm (vgl. Tabelle 3.6 mit Tabelle 3.9). Diese entsteht durch die neue Merocyanineinheit der Systeme, die einen intramolekularen Charge-Transfer bewirkt. Die Farbstoffe zeigen erwartungsgemäß weiterhin

die Absorptionsbanden des π - π^* -Übergangs im Phenothiazin im Bereich von 304-327 nm.¹⁷⁶ Dabei erreichen die Farbstoffe deutlich höhere molare Extinktionskoeffizienten als die entsprechenden Diphenothiazine **9**. Die Einführung der starken konjugierten Donoren und des Akzeptors in den Systemen hat demzufolge ebenfalls Auswirkung auf das Absorptionsvermögen der Verbindungen. Dabei entstehen mehrere mögliche Übergänge mit einer hohen Energie, die dementsprechend im UV-Bereich liegen. Somit setzt sich die erste Absorptionsbande im Bereich von 315 nm aus einer Vielzahl von Übergängen zusammen die für diese Farbstoffe mit Dichlormethan als Lösungsmittel zu nur einer Bande mit größeren Extinktionskoeffizienten überlagern. Besonders auffällig ist der Extinktionskoeffizient der hochenergetischen Absorptionsbande des carbazolsubstituierten Diphenothiazin-Merocyanins **12k** ($>90000 \text{ m}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Dieser hohe Wert kommt durch den zusätzlichen π - π^* -Übergang des dritten Heterocyclus zustande, der ebenfalls ein Maximum um 315 nm aufweist.¹⁸²

Tabelle 3.9: Zusammenfassung der Absorptions- und Emissionseigenschaften der Merocyanin-Chromophore **12**.

Verbindung	Absorption ^a	Emission ^b	Stokes-shift
	λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$])	λ_{max} [nm]	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]
12a	319 (21000), 458 (8000)	667	6800
12b	313 (32000), 459 (13000)	674	7000
12c	319 (39000), 443 (15000)	671	7700
12d	304 (24000), 453 (8000)	679	7400
12e	310 (51000), 462 (18000)	679	6900
12f	304 (43000), 459 (13000)	691	7300
12g	263 (29000), 323 (38000), 469 (8000)	660	6200
12h	263 (44000), 327 (58000), 467 (12000)	661	6300
12i	325 (45000), 478 (14000)	699	6600
12j	321 (54000), 455 (14000)	667	7000
12k	314 (97000), 462 (28000)	672	6800
12l	260 (23000), 295 (16000), 415 (6000)	651	8700
12m	325 (60000), 475 (14000)	674	6200
12n	327 (70000), 465 (15000)	693	7100

^aAufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 298 \text{ K}$. ^bAufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 298 \text{ K}$, $c = 10^{-6} \text{ M}$.

Mithilfe der photophysikalischen Untersuchungen der Farbstoffe mittels Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie sollten die Effekte der unterschiedlichen Substitutionsmuster auf das Verhalten des Grundgerüsts analysiert werden. Dabei steht besonders die Veränderung der Charge-Transfer-Bande im Fokus, da für die Solarzellen das Anregungsvermögen im sichtbaren

Spektralbereich relevant ist. Bei genauer Betrachtung der Messergebnisse kann jedoch keine unmittelbare Systematik in den Verschiebungen und Intensitäten der Charge-Transfer-Banden erkannt werden. Diese scheinen durch die Komplexität der Verbindungen stark beeinflusst zu sein, sodass die Absorptionseigenschaften meist von der individuellen Struktur abhängen. Durch ihre Größe und Verzweigungen können die Moleküle in Lösung stets unterschiedlich vorliegen, sodass nicht eindeutig ein systematischer Einfluss des hinzugefügten, konjugierten Donors beobachtet werden kann. Nichtsdestotrotz werden nun ähnliche Verbindungen untereinander verglichen und mögliche systematische Änderungen diskutiert.

Insgesamt sind bei ähnlichen Strukturen nur geringfügige Verschiebungen der Absorptionsmaxima zu verzeichnen ($<480\text{ cm}^{-1}$). Erst bei dem Einsatz von starken Donoren wie dem (un)substituierten Triphenylamin kommt es erwartungsgemäß zu einer deutlicheren bathochromen Verschiebung von bis zu 910 cm^{-1} . Zunächst wurde der Einfluss des kleinen Toly substituenten als Donor untersucht, indem es einmal am primären Phenothiazin (**12b**), einmal am sekundären Phenothiazin (**12c**) und einmal an beiden Heterocyclen (**12c**) eingeführt wurde (Abbildung 3.36). Diese Untersuchung sollte erste Aufschlüsse hinsichtlich der Effizienzen der entsprechenden Chromophore in den Solarzellen geben.

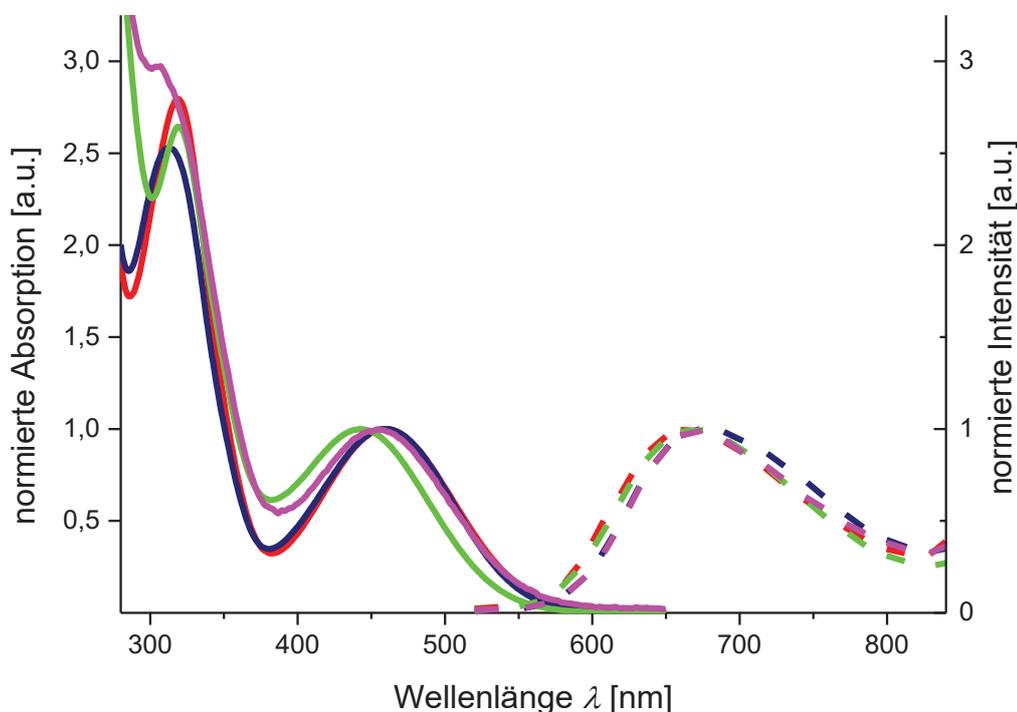


Abbildung 3.36: Normierte Absorptions- (durchgängige Linie) und Emissionsspektren ($\lambda_{\text{Ex}} = 460\text{ nm}$, gestrichelte Linie) der Chromophore **12a** (rot), **12b** (blau), **12c** (grün) und **12d** (Magenta).

Die direkte Konjugation zum Toly substituenten sollte eine bathochrome Verschiebung des längstwelligen Maximums im Vergleich zum unsubstituierten System **12a** ($\lambda_{\text{max}} = 458\text{ nm}$)

bewirken. Bereits diese einfache Reihe liefert inkongruente Ergebnisse. Während die Einführung des Donors an dem primären Phenothiazin **12b** keine Auswirkung auf die Lage des Absorptionsmaximums ($\lambda_{\max} = 459 \text{ nm}$) hat, führt die Substitution am sekundäre Phenothiazin **12c** zu einer hypsochromen Verschiebung von 790 cm^{-1} ($\lambda_{\max} = 443 \text{ nm}$). Der Substituent an der sekundären Komponente sollte theoretisch keinen starken Einfluss auf die CT-Bande des Merocyanins haben, da dieses nicht direkt mit dem Polymethin konjugiert ist. Damit kann die große Blauverschiebung im Vergleich zu Chromophor **12b** erklärt werden. Dagegen kann das Verhältnis zum unsubstituierten Farbstoff **12a** nicht über elektronische Effekte veranschaulicht werden. Hier liegen möglicherweise unterschiedliche Konformationen der Verbindungen in Lösung vor, die die Ergebnisse beeinflussen. Für das zweifach substituierte System **12d** wurde das Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max} = 453 \text{ nm}$ gemessen. Dieser erfährt erwartungsgemäß eine bathochrome Verschiebung relativ zum sekundär substituierten Systems **12c**, ist jedoch leicht hypsochrom verschoben ($\approx 240 \text{ cm}^{-1}$) im Vergleich zum un- und primär substituierte Farbstoff. Diese vier Chromophore zeigen für Phenothiazine typische große Stokes-Verschiebungen im Bereich von $6800\text{-}7700 \text{ cm}^{-1}$.

Der ditolylysubstituierte Farbstoff (**12d**) wurde ebenfalls mit dem Schwalbenschwanz als Stickstoffsubstituenten (**12e**) synthetisiert und hinsichtlich seiner photophysikalischen Eigenschaften untersucht. Der Austausch der Hexylkette am Stickstoffatom der sekundären Komponente zeigte ebenfalls eine Auswirkung auf das gemessene Absorptionsspektrum. Dabei wurden sowohl eine Rotverschiebung auf $\lambda_{\max} = 462 \text{ nm}$ als auch ein höherer Extinktionskoeffizient registriert. Da Alkylsubstituenten unabhängig von ihrer Länge ähnliche elektronische Eigenschaften aufweisen, muss hier eine Konformationsänderung vorliegen. Der Winkel des sekundären Phenothiazins kann durch den großen und verzweigten Substituenten ausgeweitet werden. Weiterhin kann die deutlich höhere Anzahl an Freiheitsgrade und die daraus folgende Beweglichkeit der Alkylkette zu einer veränderten Lösungsumgebung mit veränderten Effekten führen.

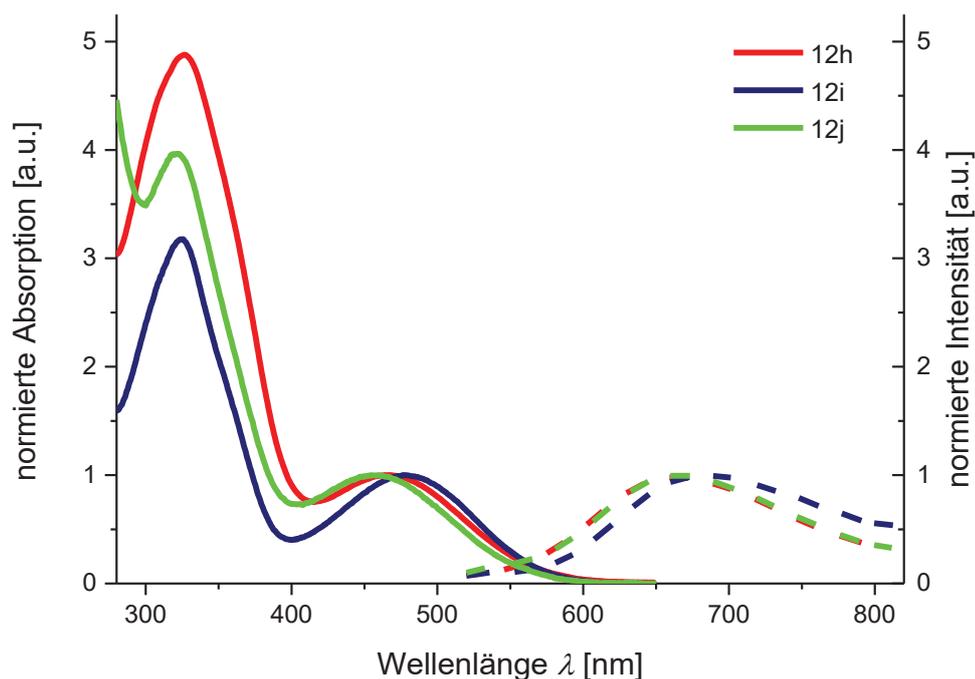


Abbildung 3.37: Normierte Absorptions- (durchgängige Linie) und Emissionsspektren ($\lambda_{\text{Ex}} = 460 \text{ nm}$, gestrichelte Linie) der Chromophore **12h** (rot), **12i** (blau) und **12j** (grün).

Mit dem *p*-methoxysubstituierten Triphenylamin (**12h-j**) als starkem und sperrigem Donor kann die maximale bathochrome Verschiebung von 910 cm^{-1} der langwelligeren Bande im Vergleich zum unsubstituierten Merocyanin **12a** erreicht werden (Abbildung 3.37). Mit diesem Donor wurden ebenfalls unterschiedliche Substitutionsmuster der entsprechenden nichtkonjugierten Diphenothiazin-Merocyanine dargestellt. Dabei wurden beide Phenothiazine (**12h**), nur das primäre (**12i**) und das primäre mit Triarylamin und das sekundäre Phenothiazin mit dem Toly substituenten (**12j**) funktionalisiert. Durch die Größe des Substituenten werden hier besonders starke konformationsbedingte Unterschiede der Absorptionsverhalten erwartet. Eine bathochrome Verschiebung auf $\lambda_{\text{max}}(\mathbf{12i}) = 478 \text{ nm}$ konnte durch die einfache Substitution am primären Phenothiazin realisiert werden. Der Einsatz eines weiteren sperrigen Triphenylamins resultiert in einer hypsochromen Verschiebung bezüglich des einfach substituierten Systems auf $\lambda_{\text{max}}(\mathbf{12h}) = 467 \text{ nm}$ ($\Delta E = 493 \text{ cm}^{-1}$). Eine deutlichere Rotverschiebung erfährt der Chromophor **12j** durch den Einsatz des Toly substituenten am sekundären Phenothiazin. Dieser weist das Maximum der Charge-Transfer-Bande bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{max}} = 455 \text{ nm}$ auf, was einer Energiedifferenz von 1058 cm^{-1} entspricht. Dieses Verhalten ist auch durch eine mögliche Konformationsänderung der Systeme schwer zu erklären. Einen stärkeren Unterschied erwartete man beim Vergleich der Farbstoffe **12h** und **12i**, da die Einführung eines zweiten sperrigen Substituenten zu weiteren Einschränkungen der 3D-Struktur des Diphenothiazins führt. Die Emissionsspektren dieser drei Verbindungen zeigen ein entsprechendes Verhalten,

wobei der Farbstoff **12i** die deutlichste Rotverschiebung erfährt. Die Stokes-Verschiebungen liegen im Bereich von 6300-7000 cm^{-1} .

Weiterhin konnte nur ein geringer Einfluss des zusätzlichen *p*-Methoxysubstituenten festgestellt werden. Dieser sollte als Fragment mit einem +M-Effekt eine weitere kleine Donoreinheit darstellen. Damit wurden die elektronischen Eigenschaften und die Effizienzen der Farbstoffe **12d** und **12h** mit denen der Farbstoffe **12f** und **12g** in den Solarzellen verglichen. Die Absorptionsbanden verändern sich durch diese zusätzliche elektronenschiebende Gruppe kaum verglichen mit den entsprechenden un- oder methylsubstituierten Pendants (vgl. Tabelle 3.9).

Insgesamt zeigen die Chromophore relativ schmale Banden, die sich für den Einsatz in den Solarzellen zunächst nicht ideal eignen, da hier breite Absorptionsbanden im niederenergetischen, sichtbaren Bereich erforderlich sind. Messungen der Farbstoffe an der Oberfläche des Titandioxids, also im Festkörper, wurden hier nicht durchgeführt, diese sollten aber, wie bereits in der Literatur beschrieben, verbreitert sein.¹⁶⁷

Die Oxidationspotentiale der Chromophore **12** wurden mittels Cyclovoltammetrie bestimmt. Die Auswertung der Cyclovoltammogramme wurde mit steigender Komplexität der Moleküle ebenfalls kompliziert. Hier überlagern zum Teil die Signale, sodass auch Mehrelektronenübertragungen innerhalb eines Potentialsignals beobachtet werden. Eine Zuordnung der Potentiale zu den entsprechenden Strukturelementen ist mit einfachen cyclovoltammetrischen Messungen nicht möglich, da bereits die erste Oxidation die nächsten Elektronenübertragungen beeinflussen kann. Die meisten Verbindungen zeigen jedoch die typischen aufeinanderfolgenden Einelektronenübertragungen, bei denen die Peaks mit einer Potentialdifferenz von mehr als 150 mV voneinander entfernt sind (vgl. Kapitel 3.5.1). Dieses Verhalten ist besonders bei den Chromophoren mit kleinen Substituenten zu erkennen, da diese selbst meist nicht leicht zu oxidieren sind und somit eine Überlagerung der Oxidation des Phenothiazins mit deren Potentialen unwahrscheinlich ist (Abbildung 3.38).

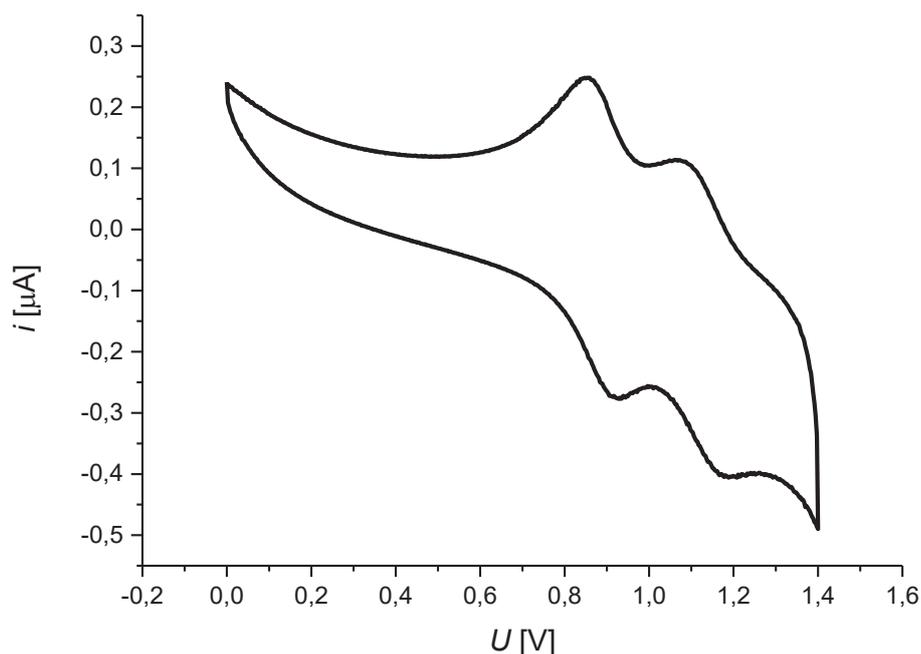


Abbildung 3.38: Cyclovoltammogramm der Verbindung **12b** als Beispiel für zwei aufeinanderfolgende Einelektronenübertragungen mit einer Potentialdifferenz von >150 mV der meisten Chromophore **12** ($\nu = 100$ mV s $^{-1}$, Dichlormethan, 298 K).

Insgesamt liegen die Oxidationspotentiale im Bereich der Potentiale der akzeptorfreen nichtkonjugierten Diphenothiazine (vgl. Kapitel 3.6.3.1). Die Cyclovoltammogramme der Chromophore **12** zeigen stets reversible Oxidationen, die je nach Donorfragment weiter in den kathodischen Bereich verschoben werden (Tabelle 3.10). Eine Systematik der Substituenteneinflüsse auf die elektrochemischen Eigenschaften kann ebenfalls nicht verzeichnet werden. Die Diphenothiazine mit den Triarylaminsubstituenten weisen ein niedrigeres erstes Oxidationspotential auf im direkten Vergleich zu den anderen Verbindungen. Diese ersten Elektronenübertragungen sollten dennoch am Phenothiazin stattfinden, da Triphenylamine mit Methoxysubstituenten erst ab einem Potential von 0.80 V oxidiert werden können.¹⁸³ Die direkte Konjugation der zwei Systeme kann durch den starken elektronendonierenden Charakter beider Elemente die Oxidationspotentiale beeinflussen, sodass es zu einer Erniedrigung beider Werte kommt. Insgesamt weist Verbindung **12h** durch die Konjugation mit den zwei stärksten Donoren die niedrigsten Potentiale auf und sollte sich in dieser Hinsicht gut für den Einsatz in farbstoffsensibilisierten Solarzellen eignen.

Tabelle 3.10: Zusammenfassung der Oxidationspotentiale der Chromophore **12**.

Verbindung	$E_0^{0/+1}$ [V] ^a	$E_0^{+1/+2}$ [V] ^a	$E_0^{+2/+3}$ [V] ^a
12a		0.72 ^b	1.00
12b	0.72	0.94	--
12c	0.69	0.99	-- ^c
12d	0.70	0.97	--
12e	0.74	0.94	--
12f	0.68	0.93	-- ^c
12g	0.68	0.81	0.96 ^b
12h	0.61	0.78	1.04 ^b
12i	0.69	1.01	--
12j	0.67	0.96	--
12k	0.71	0.98	--
12m	0.80	0.97	
12n	0.66		0.96 ^b

^a Aufgenommen in CH₂Cl₂, T = 298 K, v = 100 mVs⁻¹, 0.1 M Elektrolyt [Bu₄N][PF₆], Pt-Arbeitselektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode. ^d $E_0 = (E_{pa} + E_{pc})/2$ mit [DMFc]/[DMFc]⁺. ^bMöglicher Zweielektronenübergang. ^cKonnte nicht bestimmt werden, da es am Rand des Lösungsmittelfensters liegt.

Die Bestimmung einer Mehrelektronenübertragung innerhalb eines Potentialsignals geschieht über den Vergleich der Höhe der jeweiligen Signale innerhalb eines Cyclovoltammogramms. Zusätzlich zum unsubstituierten Diphenothiazin-Merocyanin-Chromophor **12a** kann womöglich eine Zweielektronenübertragung für die (*p*-methoxy)triphenylaminsubstituierten Derivate **12g,h,n** beobachtet werden. Ein Verhältnis von eins zu ca. 2.41, wie für eine Überlagerung von zwei aufeinanderfolgenden Einelektronenübertragungen mit einer Potentialdifferenz von <100 mV üblich (vgl. Kapitel 3.5.1), ist besonders bei Verbindung **12a** zu sehen (Abbildung 3.39).

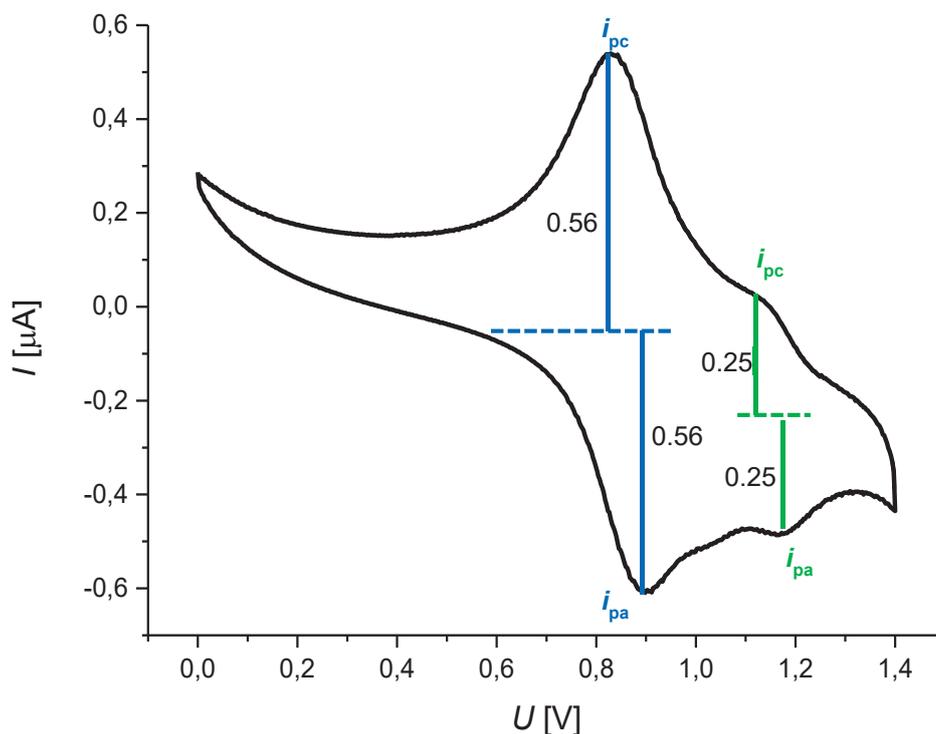


Abbildung 3.39: Cyclovoltammogramm der Verbindung **12a** mit den Spitzenströmen der zwei reversiblen Peaks.

Der Cyclovoltammogramm der Verbindung **12a** zeigt zwei reversible Oxidationspotentiale mit deutlich unterschiedlichen Intensitäten der Spitzenströme. Die Differenz zwischen anodischem und kathodischem Spitzenstrom der ersten reversiblen Elektronenübertragung entspricht etwa $\Delta i_1 = 1.12 \mu\text{A}$, während die Differenz der zweiten etwa $\Delta i_2 = 0.50 \mu\text{A}$ ist. Es resultiert ein Verhältnis von eins zu 2.24 für die Intensität der Signale. Wie beispielhaft an Verbindung **12a** gezeigt, wurden auch die Verhältnisse für die Verbindungen **12g,h,n** bestimmt. Die Verhältnisse ergeben für diese Chromophore deutlich kleinere Werte als das literaturbekannte Verhältnis von 2.41 und liegen zwischen 1.62 und 2.00. In diesen Fällen kann also nicht zweifellos von einer Zweielektronenübertragung ausgegangen werden. Nichtsdestotrotz liegt hier die Vermutung nahe, dass mehr als eine Reaktion stattfindet. Eine Überlagerung zweier Signale, die eine Potentialdifferenz zwischen 100 und 150 mV aufweisen, (vgl. Kapitel 3.5.1) kann möglicherweise die Ergebnisse der Berechnung der Verhältnisse fälschen, sodass nicht der exakte Wert von 2.41 erhalten wird. Weiterhin können Messungenauigkeiten gegeben durch die eingesetzten Elektroden die Auswertung beeinflussen.

Insgesamt kann durch die fehlende Systematik der Ergebnisse, keine genaue Voraussage über die Effizienzen der Chromophore in den farbstoffsensibilisierten Solarzellen mithilfe der

photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften gemacht werden. Durch die Größe und Komplexität der Strukturen und dadurch, dass stets zwei unterschiedliche Molekülsegmente betrachtet werden, kann kein direkter Zusammenhang zwischen Substitutionsmuster und Eigenschaften identifiziert werden. Ebenfalls wurden quantenmechanische Rechnungen zurate gezogen um mögliche Einflüssen der Substituenten auf die Strukturen vorherzusagen.

3.6.4.3 Geometrieoptimierung und quantenchemische Betrachtungen

Die elektronischen Strukturen einiger Chromophore wurden auch mithilfe quantenchemischer Rechnungen analysiert. Dafür wurden zunächst die Geometrien der Verbindungen im Grundzustand optimiert. Diese wurden in einer DFT-Rechnung im Programmpaket Gaussian09¹⁷⁷ mit dem B3LYP¹⁷⁸ Funktional und dem *Pople* Basissatz 6-311G*¹⁷⁹ berechnet. Die optimierte Struktur wurde durch eine Frequenzanalyse mit dem B3LYP Funktional und dem Basissatz 6-311G**¹⁷⁹ als lokales Minimum verifiziert. Um die Anzahl der Freiheitsgrade und der Basisfunktionen zu reduzieren, wurde die Hexylkette durch eine Ethylgruppe ersetzt. Der Cyanessigsäurerest wurde in der *E*-Konfiguration festgelegt. Da die Energiebarriere zwischen den zwei Konfigurationen hoch ist, wird die Struktur während der Rechnung nicht in das lokale Minimum der *Z*-Konfiguration überführt.

Anschließend wurden die Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeiten der Grenzorbitale sowie des HOMO-1 Energieniveaus berechnet. Mithilfe dieser quantenchemischen Betrachtungen konnten in erster Näherung zwei getrennte Verteilungen identifiziert werden. Ohne Ausnahme zeigen alle Chromophore die Lokalisierung des Großteils der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit des LUMO-Grenzorbitals auf der Akzeptorkomponente. Dabei erstreckt sich die Verteilung im Wesentlichen entlang des Merocyaninmotivs, also vom Stickstoffatom des Thiazinrings des primären Phenothiazins über den substituierten Benzolring, entlang der Methineinheit bis hin zu der Cyanessigsäure (Abbildung 3.40). Der Schwerpunkt der Dichteverteilung liegt auf dem eigentlichen Akzeptormotiv, also der Säurefunktionalität.

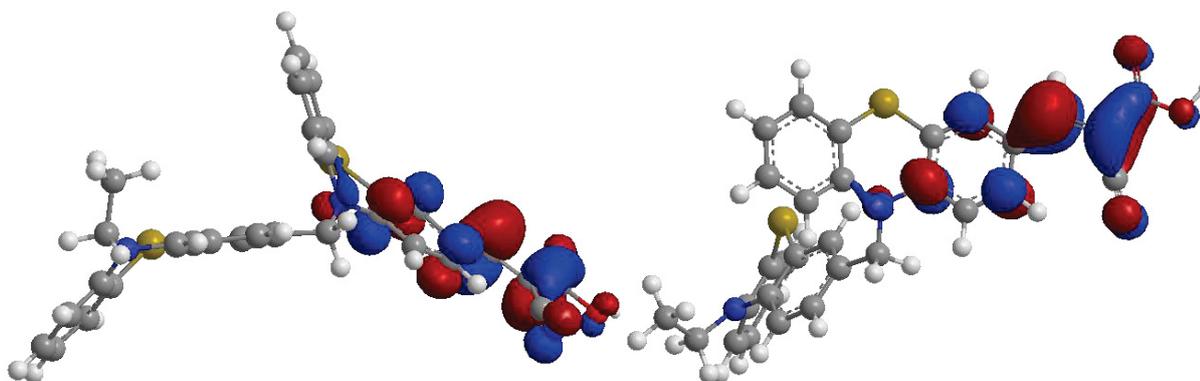
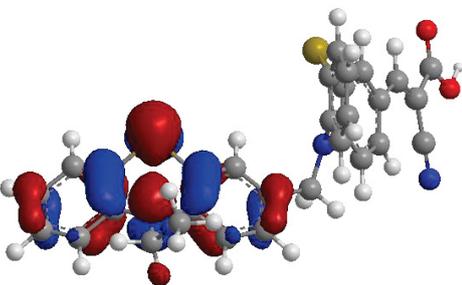
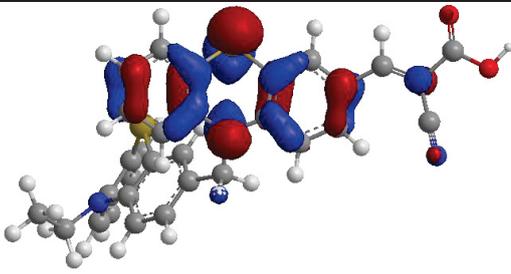
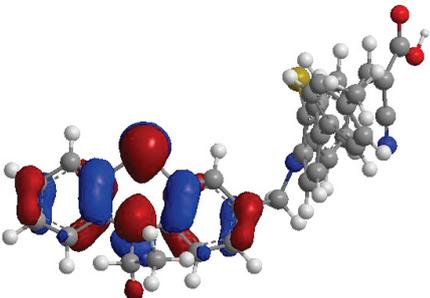
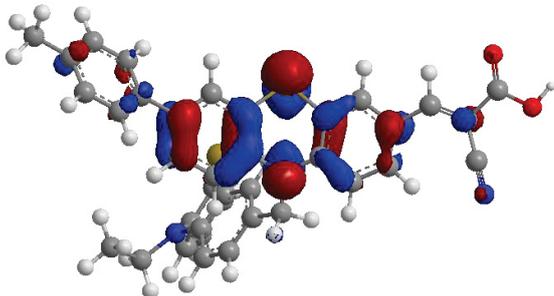


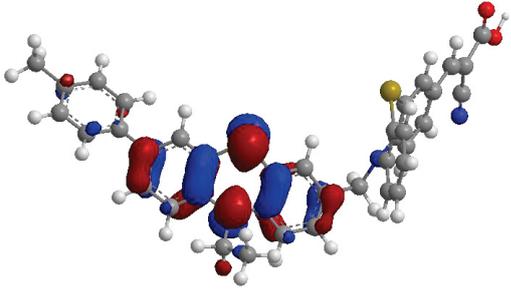
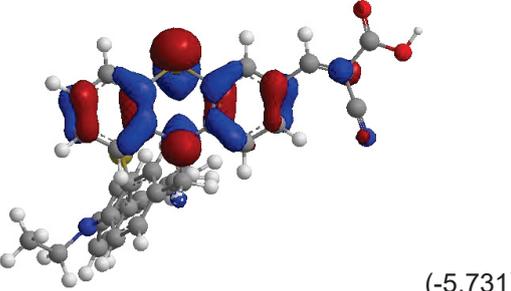
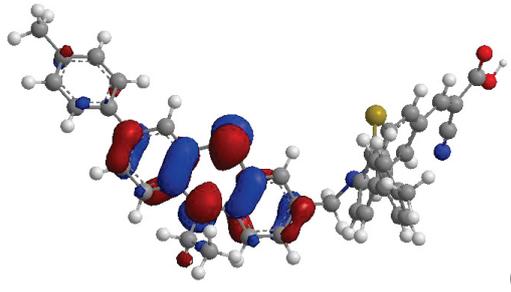
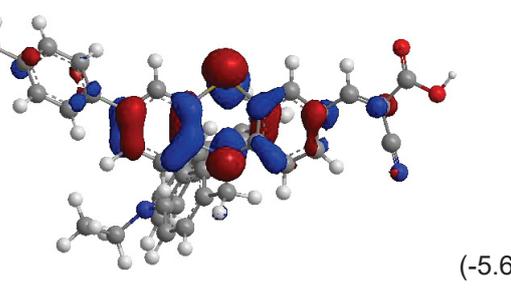
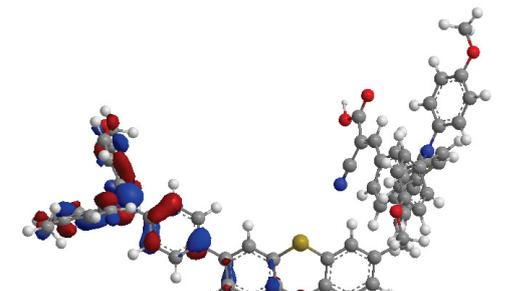
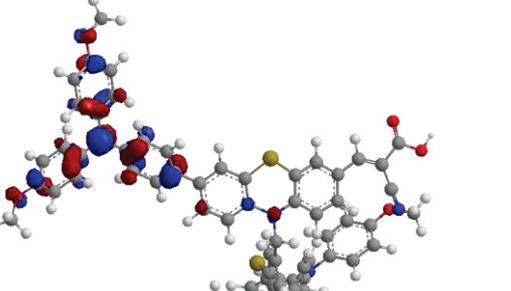
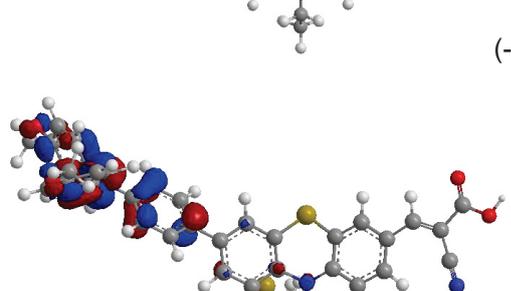
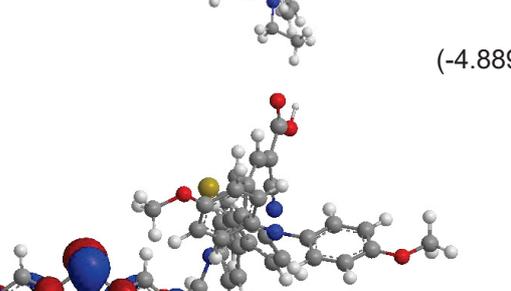
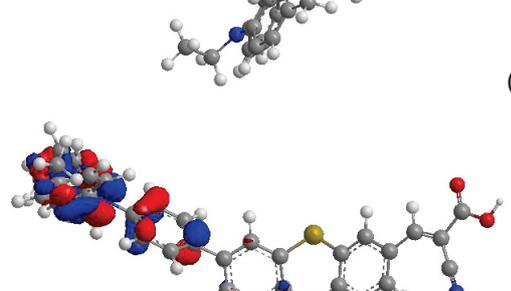
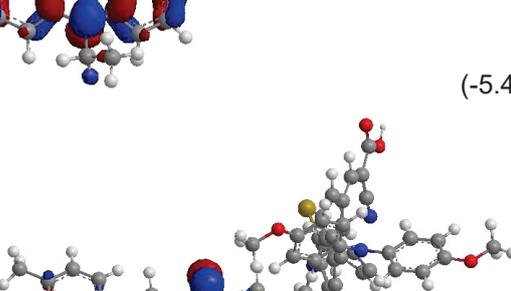
Abbildung 3.40: Elektronendichteverteilung des LUMOs ($E = -2.605$ eV) am Beispiel der Verbindung 12a.

Bei der Elektronendichteverteilung des HOMO-Grenzorbitals ist ein klarer Einfluss der Lage, der Anzahl und besonders der Art der hinzugefügten konjugierten Donorkomponenten zu erkennen. Die Chromophore mit kleinen und vergleichsweise schwachen Donoren wie die tolylsubstituierten Derivate (**12b-d**) oder das unsubstituierte Diphenothiazin-Merocyanin **12a** weisen die Lokalisierung der Elektronen auf dem sekundären Phenothiazin auf. Der Einsatz des Triarylaminsubstituenten als Donor kann dieses Verhalten verändern (Tabelle 3.11). Die Chromophore **12i** und **12j**, die jeweils den sperrigen Substituenten an der primären Komponente und entweder den unsubstituierten oder tolylsubstituierten Heterocyclus als sekundäres System haben, zeigen die Lokalisierung der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf dem oberen, akzeptorsubstituierten Phenothiazin. Die Einführung eines zweiten Triarylaminsubstituenten wie bei Verbindung **12h** der Fall, sorgt für eine erneute Verschiebung der Elektronendichte auf das sekundäre, alkylierte Phenothiazin (Tabelle 3.11). Während die Lokalisierung der Elektronen der Chromophore mit schwachen Donoren größtenteils auf dem entsprechenden Phenothiazinheterocyclus liegt, ist diese bei den Verbindungen mit starken Donorsubstituenten überwiegend auf diesen Systeme zu identifizieren.

Tabelle 3.11: Elektronendichteverteilungen der HOMO- und HOMO-1-Orbitale gewählter nichtkonjugierter Diphenothiazin-Merocyanine. Die Ansicht des HOMO ist auf das sekundäre und die des HOMO-1 auf das primäre Phenothiazin zentriert.

Verb.	HOMO (E [eV])	HOMO-1 (E [eV])
12a	 (-5.468)	 (-5.739)
12b	 (-5.452)	 (-5.626)

Fortsetzung Tabelle 3.11: Elektronendichteverteilungen der HOMO- und HOMO-1-Orbitale gewählter nichtkonjugierter Diphenothiazin-Merocyanine. Die Ansicht des HOMO ist auf das sekundäre und die des HOMO-1 auf das primäre Phenothiazin zentriert.

Verb.	HOMO (E [eV])	HOMO-1 (E [eV])
12c	 (-5.390)	 (-5.731)
12d	 (-5.366)	 (-5.621)
12h	 (-4.765)	 (-4.889)
12i	 (-4.912)	 (-5.430)
12j	 (-4.905)	 (-5.356)

In den Solarzellen soll nach Absorption des Sonnenlichtes ein Elektron aus dem primären Phenothiazin in den Akzeptor angeregt werden um die Reaktionskaskade zu starten. Die DFT-Rechnungen der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronendichten bestätigen nur für die Verbindungen mit nur einem Triarylaminsubstituenten dieses Verhalten. Damit könnten zunächst nur diese Chromophore in der Solarzelle zu den gewünschten Prozessen führen. Bei einer anschließenden Betrachtung der HOMO-1-Orbitale erhält man die genaue Umkehrung der Elektronenverteilungen der jeweiligen Verbindungen. Damit entsprechen alle Chromophore den gewünschten Eigenschaften, mit dem einzigen Unterschied, dass die Anregungen in den Solarzellen bei den meisten Farbstoffen überwiegend vom HOMO-1 und bei den Systemen mit starken Donoren vom HOMO stattfinden. Diese Ergebnisse sind nur eine erste Näherung, da die Rechnungen in der Gasphase gemacht wurden, also ohne jeglichen Einfluss der Solarzellenkomponenten, wie Elektrolyt oder die Verknüpfung an das Titandioxid.

Um eine hohe Effizienz der Solarzellen zu erreichen, spielen besonders der photoinduzierte Charge-Transfer-Prozess innerhalb der Chromophorstruktur, sowie die Position der Ladungsverteilung des angeregten Zustands in Bezug zur Anbindungsstelle zum Titandioxid eine Rolle. Diese Eigenschaften haben einen Einfluss auf die Effizienz der Elektronenübertragung ins Halbleitermaterial und auf die Rekombinationsrate. Der dominierende Anteil der niederenergetischen Absorptionsbande wird dem HOMO(-1)-LUMO-Übergang zugewiesen, wodurch sich der angeregte Zustand durch einen markanten Charge-Transfer-Charakter auszeichnen sollte. Wie in Tabelle 3.11 gezeigt, weisen besonders die Chromophore mit starken Donoren einen ausgeprägten ladungstrennten Zustand auf. Nach erfolgreicher Elektroneninjektion ist die positive Ladung am anderen Ende des Moleküls bezüglich der Halbleiteranbindung lokalisiert. Diese große Entfernung erschwert den Rekombinationsprozess mit den Elektronen des Titandioxids und begünstigt die Reaktion mit dem Elektrolyten.

Weiterhin wurden die Energien der Grenzorbitale und des HOMO-1 bestimmt und der Einfluss der Substituenten darauf untersucht (Abbildung 3.41). Alle Substituenten stehen in direkter Konjugation zum Phenothiazin, das heißt, sie bewirken eine Vergrößerung des π -Systems, da alle in einem Winkel von etwa $\theta = 40^\circ$ zum Phenylring des Phenothiazins stehen.¹⁸⁴ Da alle Chromophore die Cyanessigsäure als Akzeptor besitzen und nur diese Komponente einen Einfluss auf das LUMO-Grenzorital hat, sind die Energien dieses Orbitals für jeden Farbstoff ähnlich, mit einem Energieunterschied von maximal 0.13 eV. Dagegen führt die Einführung eines konjugierten Donors in den Systemen zu einer Anhebung der HOMO/HOMO-1 Orbitale. Der Vergleich des unsubstituierten Diphenothiazin-Merocyanins **12a** mit den unterschiedlichen tolylsubstituierten Systemen **12b-d** zeigt, dass die Orbitale entsprechend der Lage der Substitution beeinflusst werden. Da für diese Chromophore die Elektronendichteverteilung des HOMOs auf dem sekundären Phenothiazin lokalisiert ist, wird dieses Orbital bei der Einführung des Substituenten an das alkylierte System destabilisiert

(**12c,d**). Das HOMO-1 wird dagegen durch die Substitution am primären Phenothiazin beeinflusst (**12b,d**). Mit der zweifachen Substitution erhält man eine Erhöhung der Energien beider Grundzustandsorbitale (**12d**).

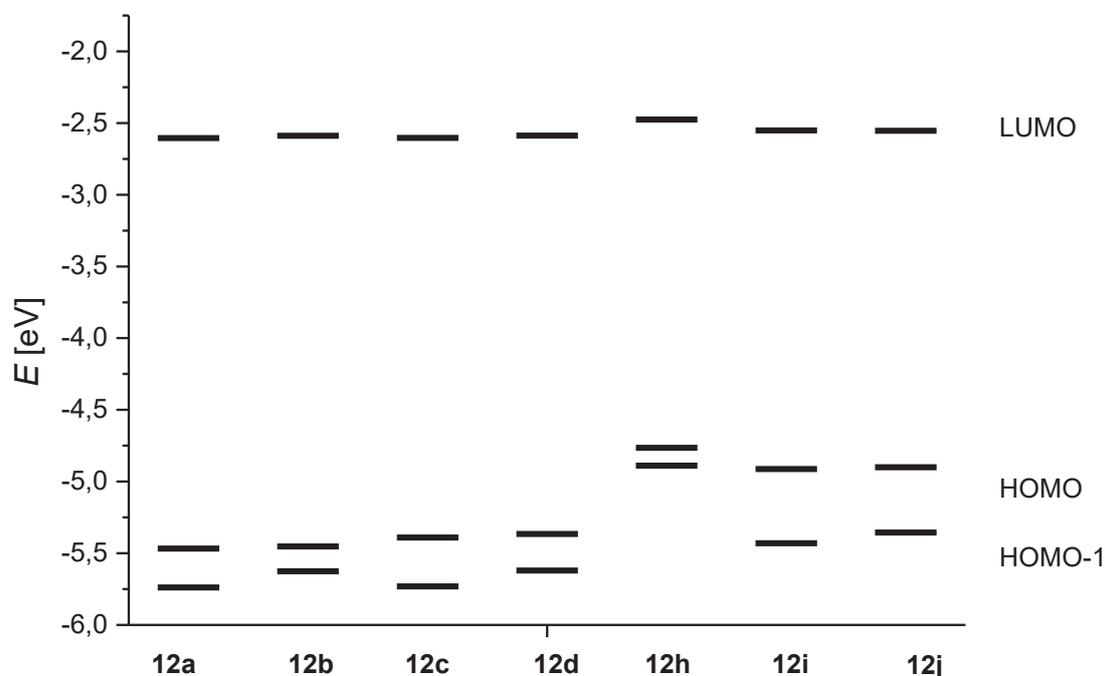


Abbildung 3.41: Energiediagramm der HOMO-LUMO-Grenzorbitale sowie des HOMO-1-Orbitals ausgewählter Chromophore (B3LYP, 6-311G*).

Der Einsatz des starken Triarylamindonors führt zunächst unabhängig von der Lage des Substituenten zu einer starken Anhebung beider Orbitale. Für die einfachsubstituierten Systeme (**12i,j**) ist eine deutlichere Verschiebung des HOMO's zu verzeichnen, da die elektronische Aufenthaltswahrscheinlichkeit in diesem Orbital am primären Phenothiazin lokalisiert ist.

Durch die Verkleinerung der Energielücke und der ausgeprägten Ladungstrennung werden für die triarylaminsubstituierten Farbstoffe höhere Effizienzen in den Solarzellen erwartet. Diese theoretische Studie berücksichtigt jedoch keine morphologischen Effekte, wie die intermolekularen Wechselwirkungen der Chromophore untereinander oder zu den weiteren Medien wie das Titandioxid und den Elektrolyten. Um eine genaue Abschätzung der Leistungen der entsprechenden Solarzellen zu ermöglichen, müssten deutlich aufwendigere quantenchemische Rechnungen unternommen werden. Die Chromophore wurden in entsprechenden elektrochemischen Solarzellen eingesetzt und deren tatsächliche Performance gemessen.

3.6.4.4 Farbstoffsensibilisierte Solarzellen der Chromophore 12

Die synthetisierten Farbstoffe **12** wurden mit Ausnahme des weniger geeigneten Farbstoffs **12i** auf ihre Funktion als Sensibilisatoren in DSSC untersucht. Die Chromophore wurden in entsprechenden selbstgefertigten Solarzellen eingesetzt (vgl. Kapitel 3.5.4) und ihre Performance ermittelt. Zusätzlich zu den Chromophoren wurde der Ruthenium(II)-Tripyridyl-Farbstoff (N3, vgl. Kapitel 3.4.2.2) als Standard vermessen, um eine interpretationsfähige Grundlage der gemessenen Daten zu gewährleisten. In einer idealen Messapparatur besitzt N3 eine Effizienz von 11.0 %¹³⁵. Unsere Apparatur liefert grundsätzlich niedrigere Werte. Für N3 ergibt sich in unseren Zellen ein Wert von 4.1 %. Daher werden auch die Effizienzen der Farbstoffe hier kleiner ausfallen als unter Idealbedingungen.

Als kleine Studie wurden zunächst die Chromophore **12a-d** vermessen. Damit sollte der Einfluss der Lage und der Anzahl der direkt konjugierten Donorsubstituenten auf die gesamte Performance der Solarzelle untersucht werden (Tabelle 3.12).

Tabelle 3.12: Ergebnisse der Solarzellenmessungen^a der Diphenothiazin-Merocyanine **12a-d** und des Ruthenium-Komplexes N3.

Chromophor	IPCE [%]	J_{sc} [mA cm ⁻²]	U_{oc} [mV]	FF	η [%]
12a	36	6.90	793	0.51	2.8
12b	67	7.37	757	0.51	2.8
12c	83	7.17	801	0.56	3.2
12d	91	8.72	812	0.53	3.7
N3	--	11.73	690	0.51	4.1

^aGemessen unter Lichtbestrahlung simulierten Sonnenlichts AM 1.5G (100 mW cm⁻²) bei Raumtemperatur, 13 μ m Titandioxid-Filmdicke und 0.78 cm² Bestrahlungsfläche (vgl. Kapitel 3.5.4).

Die Chromophore **12a-d** zeigen hohe Gesamteffizienzen im direkten Vergleich zum N3-Chromophor. Mit dem ditolylysubstituierten Chromophor **12d** (Tabelle 3.12) kann 90 % der Effizienz des Ruthenium-Komplexes erreicht werden. Der Einsatz des Tolylysubstituenten am primären Phenothiazin hat keinen Einfluss auf die Effizienz der Solarzelle im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung. Beide weisen eine Gesamteffizienz von 2.8 % auf (Tabelle 3.12). Der Tolylysubstituent führt jedoch zu einer Erhöhung der wellenlängenabhängigen IPCE mit 67 % auf über das Doppelte. Durch die Substitution am sekundären Phenothiazin kann dagegen eine Erhöhung der Gesamteffizienz auf 3.2 % registriert werden (Tabelle 3.12).

Die tolylysubstituierten Chromophore zeigen hohe IPCE-Werte von bis zu 91 % für das disubstituierte System (Tabelle 3.12, Abbildung 3.42). Das IPCE-Maximum der relativ schmalen

Banden der substituierten Systeme liegt bei etwa 425 nm. Der unsubstituierte Farbstoff hat dagegen Maximum mit einer vergleichsweise breiten Bande. Diese Charakteristik entspricht den Anforderungen einer Solarzelle besser, ist jedoch durch die geringe Effizienz von 36 % eingeschränkt.

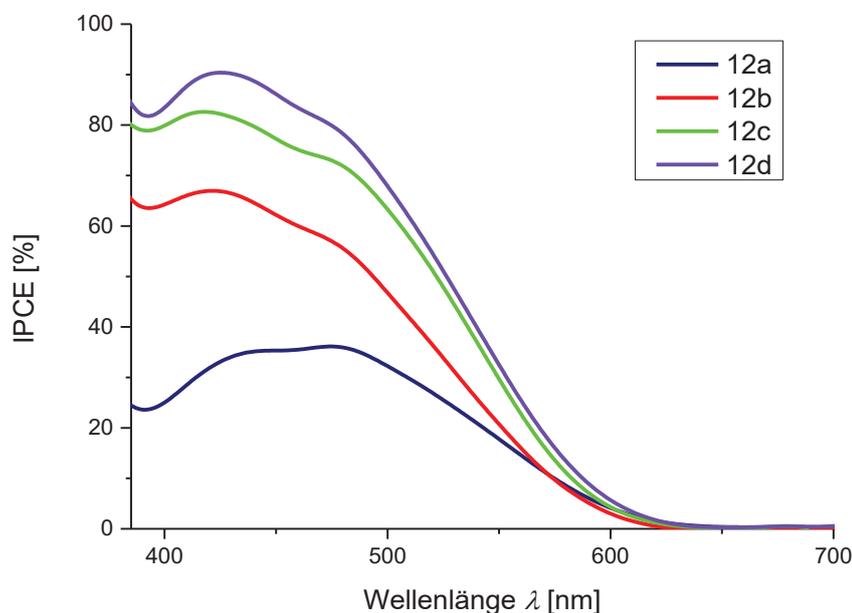


Abbildung 3.42: IPCE-Spektren der Diphenthiazin-Merocyanin-Chromophore **12a-d**.

Die konstruierten Solarzellen zeigen vergleichsweise hohe Kurzschlussstromdichten J_{sc} von 6.90 bis 8.72 mA cm^{-2} und hohe Leerlaufspannungen von 757 bis 812 mV. Die Füll-Faktoren liegen zwischen 0.51 und 0.56 (Tabelle 3.12, Abbildung 3.43).

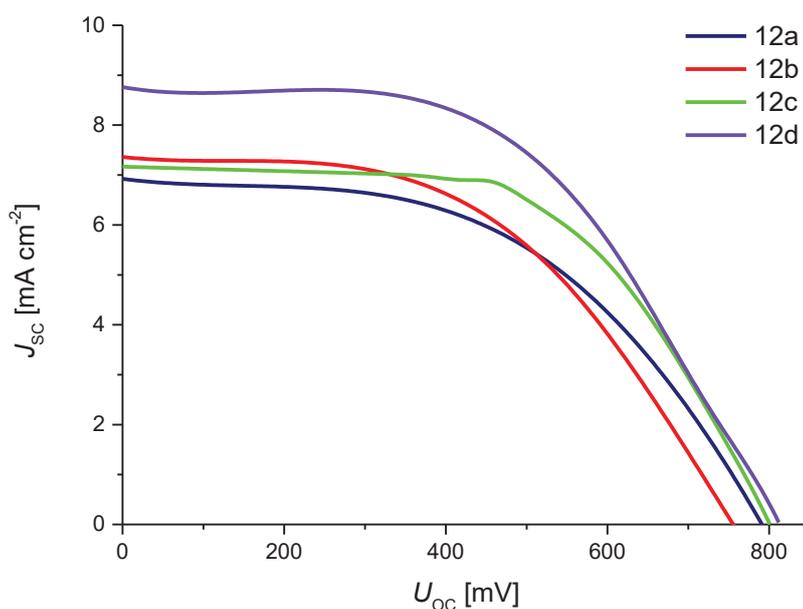


Abbildung 3.43: Strom-Spannungs-Kennlinien der Chromophore **12a-d**.

Die Strom/Spannungs-Eigenschaften der Chromophore **12a-d** entsprechen dem Trend der IPCE-Kurve und geben die Grundlage zur Bestimmung der Gesamteffizienz η . Die Ergebnisse dieser ersten Studie zeigen, dass eine zweifache Substitution von Vorteil für die Effizienz der entsprechenden Solarzelle ist. Außerdem kann mit der Einführung des Donors am sekundären Phenothiazin eine höhere Effizienz als bei der Substitution am primären System erreicht werden. Diese Eigenschaft führt zur Annahme, dass nicht die erste Anregung des Phenothiazins durch das Sonnenlicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, sondern die Reduktion durch das zweite System.

In der nächsten Studie wurden die stärkeren Triarylaminsubstituenten und der carbazolbasierte Substituent eingesetzt um höhere Gesamteffizienzen zu erzielen (Tabelle 3.13). Dabei stand das *p*-methoxysubstituierte Triphenylamin im Mittelpunkt, da dieses für die einfachen phenothiazinbasierten Merocyanin-Chromophore von Meyer die höchste Gesamteffizienz von 3.9 % erzielte.^{167a} Weiterhin wurden die Ergebnisse der benzylischen Chromophore mit denen der Diphenothiazin-Chromophore verglichen.

Tabelle 3.13: Ergebnisse der Solarzellenmessungen^a der Diphenothiazin-Merocyanine **12g-i,k,m,n** und des Ruthenium-Komplexes N3.

Chromophor	IPCE [%]	J_{sc} [mA cm ⁻²]	U_{oc} [mV]	FF	η [%]
12g	27	4.39	839	0.61	2.3
12h	9	1.32	716	0.68	0.7
12i	38	5.64	728	0.53	2.2
12k	79	7.58	806	0.54	3.3
12m	55	4.92	824	0.62	2.5
12n	27	3.92	805	0.61	1.9
N3	--	11.73	690	0.51	4.1

^aGemessen unter Lichtbestrahlung simulierten Sonnenlichts AM 1.5G (100 mW cm⁻²) bei Raumtemperatur, 13 μ m Titandioxid-Filmdicke und 0.78 cm² Bestrahlungsfläche (vgl. Kapitel 3.5.4).

Der Einsatz von stärkeren Donoren in den Systemen führte nicht zur gewünschten Erhöhung der gemessenen Effizienz. Die Ergebnisse der Verbindungen **12h-i** widersprechen deutlich den ursprünglichen Annahmen aus den quantenchemischen Rechnungen, da diese Chromophore Effizienzen von nur 0.7 und 2.2 % erreichen (Tabelle 3.13). Die Solarzellen mit dem unsubstituierten Triphenylamin als Substituenten (**12g,m**) erzielten höhere Ausbeuten als die entsprechenden Zellen der *p*-methoxysubstituierten Verbindungen (**12h,n**). Eine hohe Gesamteffizienz von 3.3 % konnte mit der Solarzelle mit dem carbazolbasierten Donorsubstituenten (**12k**) erreicht werden.

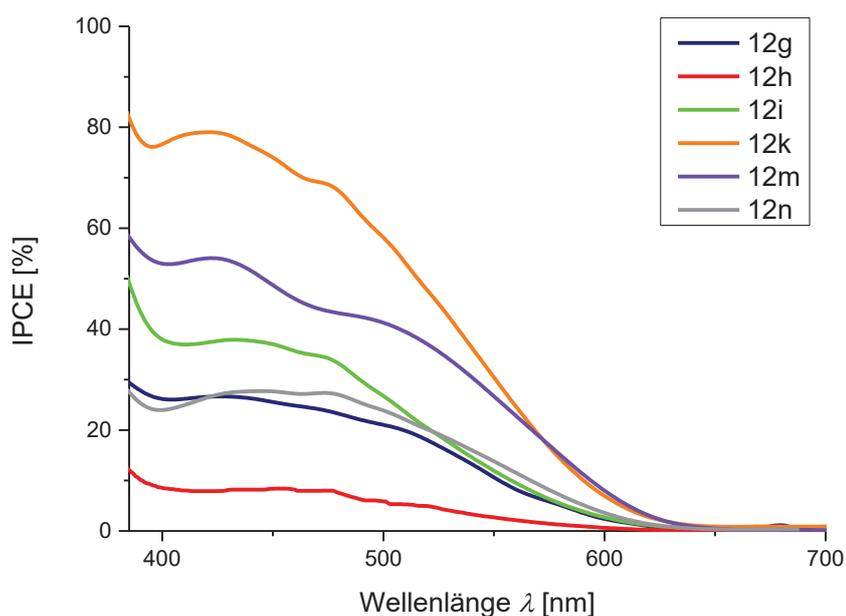


Abbildung 3.44: IPCE-Spektren der Diphenothiazin-Merocyanin-Chromophore **12g-i,k,m,n**.

Insgesamt sind die IPCE-Werte der Chromophore **12g-i,k,m,n** niedriger als die der tolylsubstituierten Diphenothiazin-Chromophore **12b-d** (Abbildung 3.44, Tabelle 3.13). Eine Ausnahme der geringen Photon-zu-Elektron-Umwandlungseffizienzen ist der Chromophor **12k**. Dieser weist eine IPCE von 79 % mit einem Maximum bei 420 nm auf und liegt somit im Bereich der Merocyanine **12b-d**. Die hohe IPCE kann über den hohen molaren Absorptionskoeffizienten der Verbindung begründet werden.

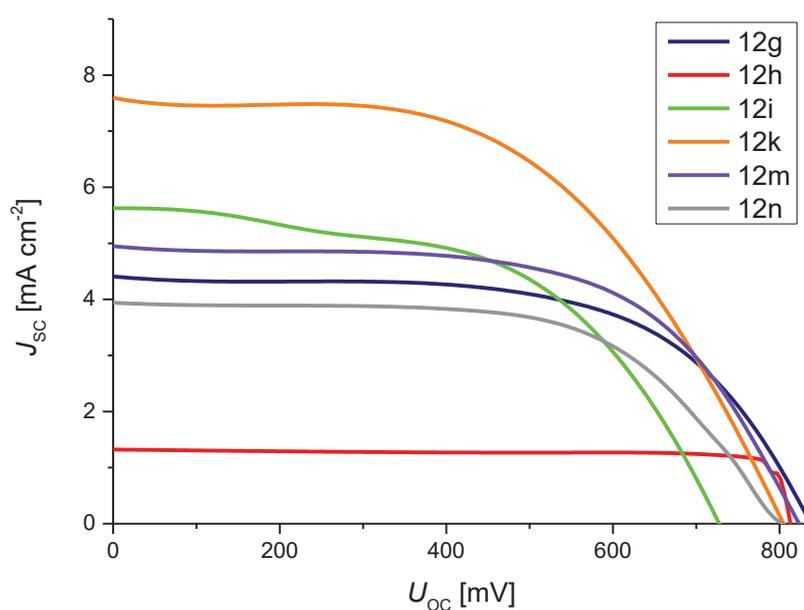


Abbildung 3.45: Strom-Spannungs-Kennlinien der Chromophore **12g-i,k,m,n**.

Die UI-Kennlinien der Verbindungen **12g-i,k,m,n** spiegeln den Trend der IPCE-Charakteristiken wider (Abbildung 3.45, Tabelle 3.13). Besonders negativ fällt das Ergebnis des Chromophors **12h** aus. Dieser sollte basierend auf den theoretischen Betrachtungen (vgl. Kapitel 3.6.4.3) und den literaturbekannten Ergebnissen^{167a} die beste Performance einer Solarzelle erreichen. Das Experiment beweist den starken Einfluss der intermolekularen Wechselwirkungen mit den Medien der Zelle. Außerdem findet möglicherweise durch die Größe der Substituenten eine geringere Beladung des Chromophors auf dem Titandioxid im Vergleich zu den anderen Strukturen statt. Eine zeitabhängige Messung zeigte eine stetige Verbesserung der Performance der Solarzelle, bis diese durch die Kristallisation des Elektrolyten und weitere aufbaubedingte Probleme unbrauchbar wurde. In farbstoffsensibilisierten organischen Solarzellen spielt die Ordnung der Moleküle eine große Rolle für die resultierende Leistung der Zelle. Die Ausrichtung der Moleküle kann bei sperrigen Systemen wie bei den Verbindungen **12g-i,m,n** längere Zeit in Anspruch nehmen, sodass eine zeitabhängige Verbesserung der Effizienz resultiert.

Insgesamt zeigten die Chromophore mit sperrigen konjugierten Donorsubstituenten nicht die gewünschten Ergebnisse, sodass weitere Ansätze zur Erhöhung der Gesamteffizienz vollendet wurden (Tabelle 3.14). Dabei wurde zunächst die Hexylkette des besten Chromophors **12d** durch den Schwalbenschwanz (**12e**) ersetzt um durch die große Anzahl an Freiheitsgraden Aggregatbildungen in der Zelle zu verhindern. Weiterhin wurde die Methylgruppe der Tolylysubstituenten der Verbindung **12d** durch eine Methoxygruppe (**12f**) ersetzt um durch den +M-Effekt des Substituenten eine höhere Elektronendichte im Donor zu erreichen. Chromophor **12i** wurde um einen Tolylysubstituenten am sekundären Phenothiazin (**12j**) erweitert, um eine schnellere Regeneration des angeregten primären Systems zu ermöglichen.

Tabelle 3.14: Ergebnisse der Solarzellenmessungen^a der Diphenothiazin-Merocyanine **12e,f,j** und des Ruthenium-Komplexes N3.

Chromophor	IPCE [%]	J_{sc} [mA cm^{-2}]	U_{oc} [mV]	FF	η [%]
12e	88	6.54	788	0.59	3.0
12f	27	7.85	797	0.46	2.9
12j	41	4.86	777	0.63	2.4
N3	--	11.73	690	0.51	4.1

^aGemessen unter Lichtbestrahlung simulierten Sonnenlichts AM 1.5G (100 mW cm^{-2}) bei Raumtemperatur, $13 \mu\text{m}$ Titandioxid-Filmdicke und 0.78 cm^2 Bestrahlungsfläche (vgl. Kapitel 3.5.4).

Die Chromophore **12e,f,j** erreichen hohe Effizienzen von 2.4 bis 3.0 %, also einer Ausbeute von 59 % bezogen auf den Ruthenium-Komplex. Die Gesamteffizienz des ditolylysubstituierten Farbstoffes **12d** konnte jedoch nicht übertroffen werden.

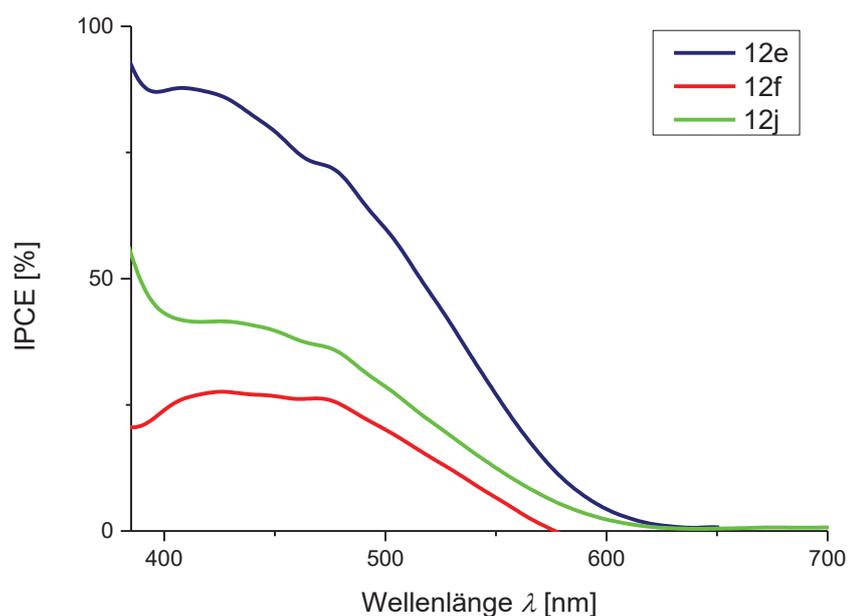


Abbildung 3.46: IPCE-Spektren der Diphenothiazin-Merocyanin-Chromophore **12e,f,j**.

Die IPCE-Spektren der Merocyanine **12e,f,j** weisen relativ breite Banden mit Maxima um 420 nm auf (Abbildung 3.46, Tabelle 3.14). Dabei weist Chromophor **12e** eine sehr hohe IPCE von 88 % auf.

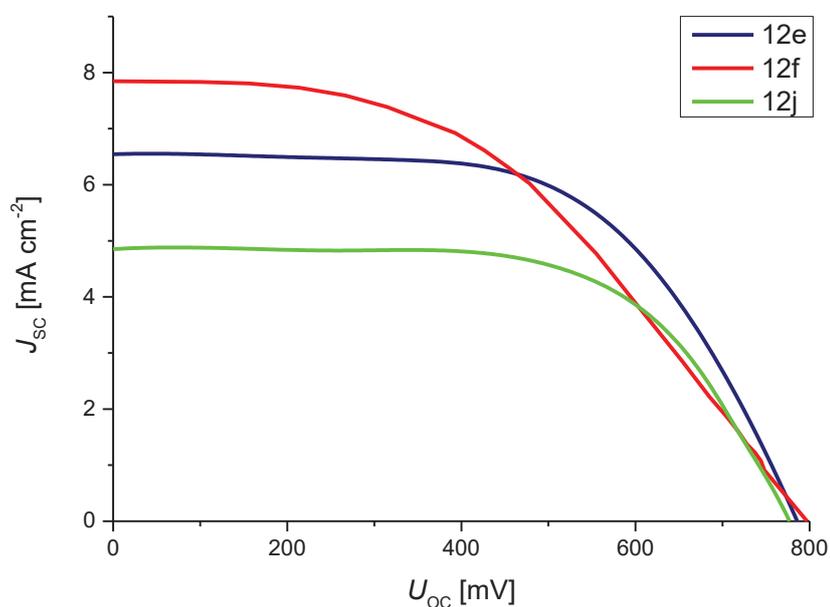


Abbildung 3.47: Strom-Spannungs-Kennlinien der Chromophore **12e,f,j**.

In Abbildung 3.47 sind die Strom-Spannungskurven der Verbindungen **12e,f,j** zusammengefasst. Die Chromophore **12e,f,j** weisen hohe Leerlaufspannungen um 800 mV, sowie moderate bis hohe Kurzschlussstromdichten von bis zu 7.85 mA cm⁻² auf (Abbildung 3.47,

Tabelle 3.14). Die Solarzellen der Farbstoffe **12e** und **12j** haben weiterhin zufriedenstellende Füll-Faktoren von 0.59 und 0.63, während der Chromophor **12f** die höchste Kurzschlussstromdichte mit einem moderaten Füll-Faktor von 0.46 verbindet.

Im Allgemeinen wurden mit den nichtkonjugierten Diphenothiazin-Merocyanin-Chromophore hohe Gesamteffizienzen der Solarzellen von bis zu 3.7 % (90 % der Effizienz des Ruthenium-Komplexes N3) erreicht, wobei nur zwei Farbstoffe unter einer Effizienz von 2.0 % lagen. Eine Verbesserung der Leistungen konnte mithilfe großer konjugierter Donorsubstituenten nicht erzielt werden. Der Einsatz des Schwalbenschwanzes führte zu einer hohen Gesamteffizienz von 3.0 %, kann jedoch nicht die Effizienz des entsprechenden hexylsubstituierten Farbstoffs erreichen (**12a**, 3.7 %). Die Methoxygruppe als elektronenschiebender Substituent anstelle der Methylgruppe des Toly substituenten konnte mit 2.9 % ebenfalls nicht die bislang beste Effizienz überbieten.

3.7 Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist die Etablierung einer effizienten T3P-aktivierten Kondensationsreaktion zwischen benzylichen Alkoholen und sekundären Aminen gelungen. Die Reaktion weist verschiedene Vorteile, wie die *in situ* Darstellung einer Austrittsgruppe innerhalb einer nucleophilen Substitutionsreaktion und das vergleichsweise einfache präparative Arbeiten durch die Wasserlöslichkeit der Nebenprodukte, auf. Bisher wurde die T3P-vermittelte Kondensation ausschließlich mit Aminen als Nucleophile vollbracht, die Reaktion mit weiteren Nucleophilen ist jedoch nicht ausgeschlossen. Dabei könnte auch der Einsatz von Metallsalzen für eine direkte Anbindung eines benzylichen Systems an einen Metallkern erprobt werden.

Die optimierte Kondensationsreaktion konnte in einem Ein-Topf-Verfahren mit einer Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion zur Darstellung donorsubstituierter nichtkonjugierter Diphenothiazine eingesetzt werden. Die Kompatibilität dieser Reaktion mit weiteren Kreuzkupplungsreaktionen ist ebenfalls nicht unwahrscheinlich, da als Nebenprodukt zunächst nur Phosphonsäure(anhydrid) entsteht. Wenn jedoch der Einsatz von Basen in der Kreuzkupplungsreaktion nötig wird, ist die Reihenfolge der Reaktionen in der Ein-Topf-Sequenz festgelegt, da die Effizienz der T3P-aktivierten Kondensation mit dem Einfluss von Basen sinkt. Außerdem müssen die funktionellen Gruppen der Edukte akkurat gewählt werden, da beispielsweise der Einsatz einer Carbonylfunktionalität an dem Molekül, das den benzylichen Alkohol trägt, beim Angriff des T3Ps zu einer Konkurrenzreaktion führen kann.

Die Erweiterung der Sequenz zur Darstellung nichtkonjugierter Diphenothiazine mit einer Knoevenagel-Kondensation konnte zwar nicht im Sinne einer Ein-Topf-Synthese erfolgen, lieferte aber die gewünschten nichtkonjugierten Diphenothiazin-Merocyanin-Chromophore. Weitere Optimierungen in dieser Hinsicht sollten die Synthese der gewünschten Farbstoffe weiterhin erleichtern.

Die synthetisierten Diphenothiazin-Merocyanine konnten hohe Gesamteffizienzen in den entsprechenden selbstgefertigten Solarzellen erreichen. Der Einsatz von kleinen, sterisch anspruchslosen konjugierten Donorsubstituenten wie Tolygruppen führte zu höheren Leistungen, als die Einführung der stärkeren Triarylamindonoren. Der Methoxysubstituent als zusätzliche elektronenschiebende Gruppe verbesserte nicht die bereits erzielten Effizienzen. Die Nähe des Sauerstoffatoms zum Elektrolyten kann zu elektronischen Nebenreaktionen führen, die die Effizienz der Solarzelle begrenzen können. Diese externen Einflüsse könnten durch den Einsatz einer längeren Alkoxygruppe reduziert werden, da die Alkylkette das Sauerstoffatom abschirmen kann (Abbildung 3.48, links).

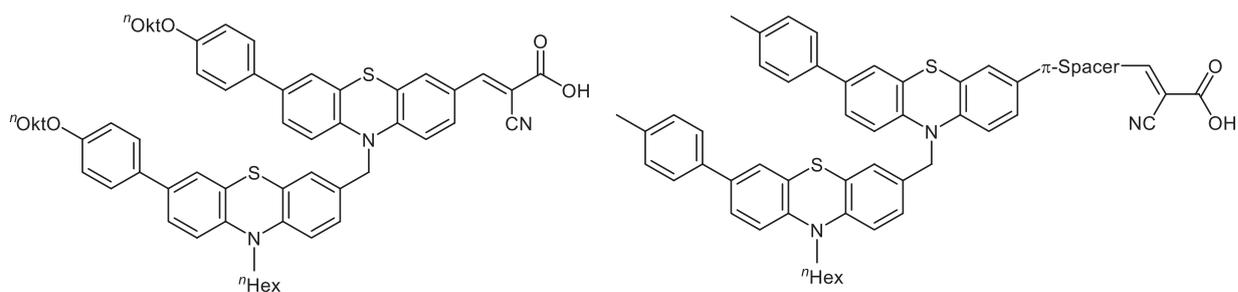


Abbildung 3.48: Modifizierte Strukturen der nichtkonjugierten Diphenothiazin-Chromophore mit einer Oktoxygruppe als zusätzlicher elektronenschiebender Substituent (links) und einem π -Spacer zwischen Phenothiazin und Akzeptor (rechts).

Die bislang dargestellten Chromophore präsentieren sich alle als (dunkel)rote Farbstoffe und absorbieren im Bereich von 440-480 nm. In diesem spektralen Bereich liegt nur ein kleiner Teil des Sonnenlichtes, sodass nur wenige Prozente der Strahlen von den Molekülen in den Solarzellen tatsächlich absorbiert und in Strom umgewandelt werden können. Diese Eigenschaft ist besonders durch die Cyanessigsäure als Akzeptor gegeben. Der Einsatz eines weiteren kleinen π -Systems als Spacer zwischen der 3-Position des primären Phenothiazins und dem Akzeptor sorgt für ein erweitertes konjugiertes π -System, sodass eine bathochrome Verschiebung und eine Verbreiterung der Absorptionsbande entstehen könnte (Abbildung 3.48, rechts).

In der Literatur zeigten metallfreie Chromophore mit zwei Anbindungsstellen für das Titandioxid, also zwei Carbonsäuregruppen, höhere Effizienzen im Vergleich zu den entsprechenden einfach akzeptorsubstituierten Systemen.¹⁸⁵ Diese Substitution könnte auch an den nichtkonjugierten Diphenothiazin-Chromophoren vorgenommen werden. Dabei zeichnen sich zwei Möglichkeiten zur Einführung der zweiten Akzeptorkomponente aus (Abbildung 3.48). Der Einsatz der zweiten Cyanessigsäuregruppe am primären Phenothiazin (Abbildung 3.48, links) führt zu keiner Änderung der intramolekularen elektronischen Prozesse in der Solarzelle, da stets nur das primäre Phenothiazin durch das Sonnenlicht angeregt werden kann. Nach der Elektronenübertragung in das Leitungsband würde die Reduktion über das sekundäre Phenothiazin erfolgen.

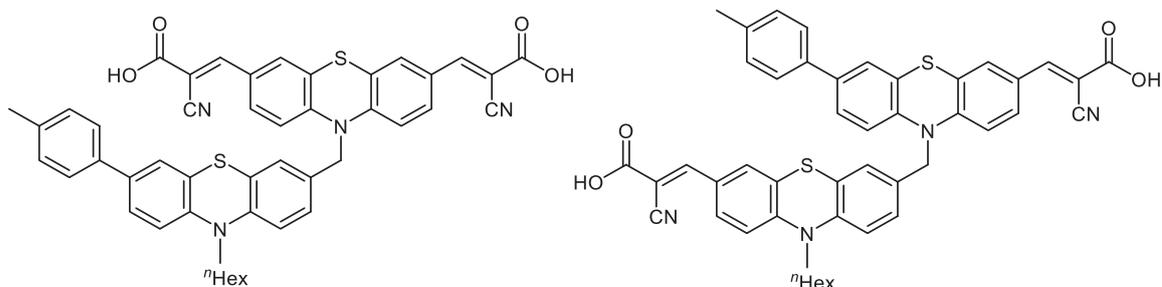


Abbildung 3.49: Strukturen der zweifach akzeptorsubstituierten Systeme, mit der zweifachen Substitution am primären Phenothiazin (links) und der Substitution am primären und sekundären Phenothiazin (rechts).

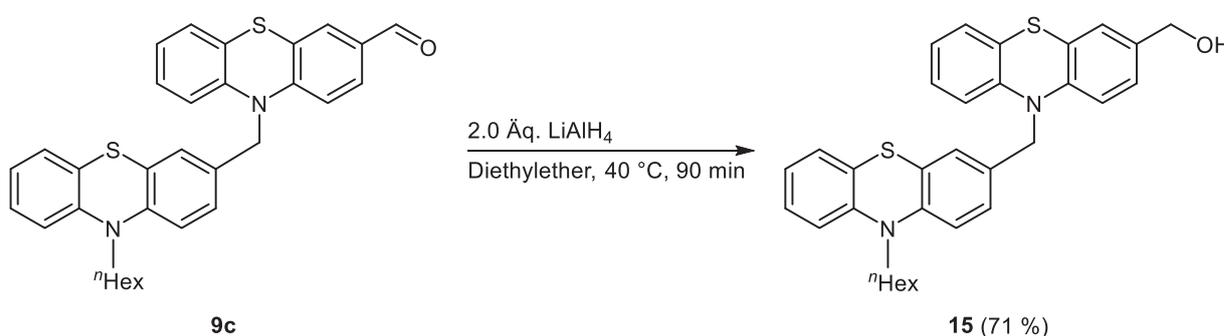
Die Substitution an den zwei verschiedenen Phenothiazinen (Abbildung 3.48, rechts) führt zu einer starken Änderung der photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften des Chromophors, die zu modifizierten Prozessen in der Solarzelle führen. Durch die neue Merocyanineinheit am nichtkonjugierten System entsteht eine zweite Möglichkeit eines Charge-Transfer-Prozesses nach der Anregung des Moleküls. Diese sollte sich im Absorptionsspektrum durch ein additives Verhalten der niederenergetischen Absorptionsbande widerspiegeln, da nun beide Systeme getrennt voneinander im Bereich von etwa 450 nm angeregt werden können. Somit sollte eine breite Absorptionsbande mit hohen Extinktionskoeffizienten entstehen. Ein Nachteil dieses Substitutionsmusters ist, dass die Regeneration nach der Anregung in der Solarzelle nicht mehr intramolekular über das zweite Phenothiazin stattfinden kann, da beide Systeme das Sonnenlicht im gleichen Maße absorbieren können.

4. Anhang

4.1 Versuche zur Darstellung von nichtkonjugierten Triphenothiazinen

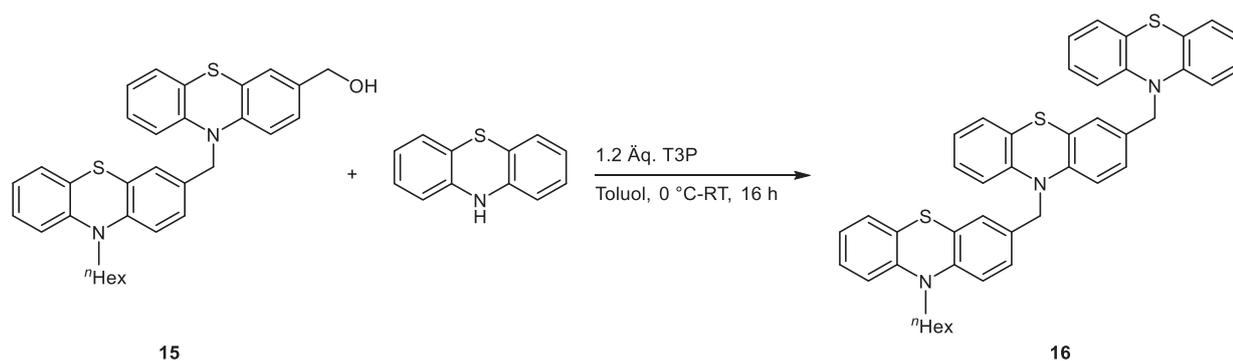
Die intramolekulare Reduktion der angeretzten Chromophoreinheit in der Solarzelle, scheint der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Reaktionskaskade der elektronischen Prozesse der Zelle zu sein. Mithilfe dieser intramolekularen Regeneration können insgesamt hohe Effizienzen der Devices erreicht werden. Um eine weitere Erhöhung der Effizienz zu schaffen, sollte eine weitere Phenothiazineinheit über eine Methylengruppe an das Stickstoffatom nichtkonjugiert verknüpft werden. Dieses weitere System sollte die intramolekulare Reduktionskaskade in der Solarzelle um eine Einheit verlängern.

Die Synthese des nichtkonjugierten Triphenothiazin wurde ausgehend von einem Diphenothiazin versucht. Dafür wurde das nichtkonjugierte Diphenothiazincarbaldehyd **9c** mithilfe von zwei Äquivalenten Lithiumaluminiumhydrid innerhalb von 2 h zum entsprechenden Alkohol reduziert (Schema 4.1).



Schema 4.1: Reduktion des Diphenothiazincarbaldehyds **9c** zum entsprechenden Alkohol **15**.

Der Alkohol **15** sollte anschließend mit 10*H*-Phenothiazin (**1**) und T3P als Aktivierungsreagenz zum gewünschten Triphenothiazin transformiert werden. Die Kondensationsreaktion wurde in einem Verhältnis von 1:1 zwischen Alkohol und Amin und 1.2 Äquivalente T3P durchgeführt (Schema 4.2). Die Reaktion wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei bereits nach wenigen Stunden der Umsatz zum vermeintlichen Produkt verzeichnet werden konnte.



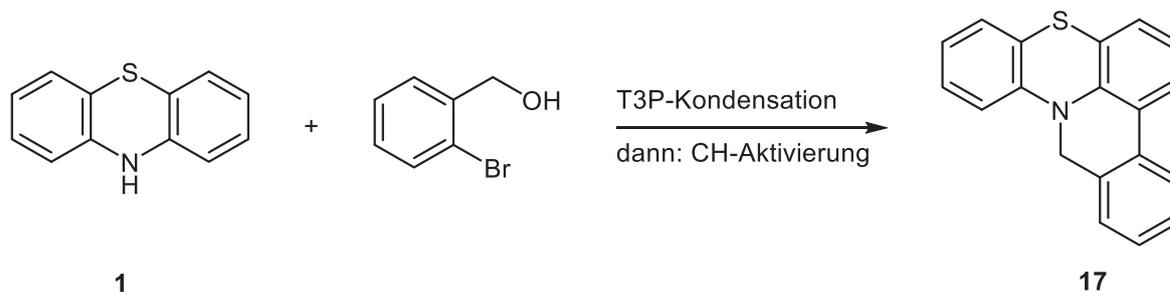
Schema 4.2: Versuch zur Kondensation des Diphenothiazinalkohols **15** zum nichtkonjugierten Triphenothiazin **16**.

Während der Reaktion bildeten sich viele Nebenprodukte, die zu einer erschwerten Isolierung des gewünschten Produktes **16** führten. Insgesamt konnten nur wenige Milligramm einer Substanz isoliert werden. Die Auswertung der resultierenden spektroskopischen Daten erwies sich ebenfalls als nicht trivial. Mittels MALDI-Massenspektrometrie konnte zunächst das nichtkonjugierte Triphenothiazin ($m/z = 705$) identifiziert werden. Neben der gewünschten Masse konnte ein Signal bei $m/z = 494$, das der Masse des unsubstituierten Diphenothiazin **9a** entspricht, festgehalten werden. Obwohl in MALDI-Massenspektren üblicherweise keine Fragmente entstehen, kann es im Falle der nichtkonjugierten Diphenothiazine oft zu einer Trennung der Methylengruppe kommen. Hierbei wird jedoch stets die C-N-Bindung gespalten, sodass nicht das unsubstituierte System entstehen kann. Weiterhin konnten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der isolierten Verbindung nur 14 Protonen im aromatischen Bereich registriert werden. Hiermit sind eindeutig zu wenige Wasserstoffkerne für das Triphenothiazin (22 Protonen) sowie für das unsubstituierte Diphenothiazin (15 Protonen) vorhanden. Eine Zuordnung der Signale kann nur für den aliphatischen Bereich gemacht werden, da die Peaks im aromatischen Bereich auch im zweidimensionalen H-H-COSY-NMR-Spektrum stark überlagern. Zu guter Letzt kann die eingesetzte Methylengruppe bei einer Verschiebung von ca. $\delta 5.1$ nicht mehr in der Lösung der isolierten Verbindung identifiziert werden.

Für die versuchte Synthese des Triphenothiazins konnte somit kein eindeutiges Ergebnis erhalten werden. Das nichtkonjugierte System konnte nicht über die obengenannte Methode dargestellt werden. Weitere Versuche wurden nicht unternommen, da die Synthese der Diphenothiazin-Chromophore eine höhere Priorität hatte.

4.2 Versuche zur Cyclisierung

Zusätzlich zur Synthese der Diphenothiazin-Merocyanine für die farbstoffsensibilisierten Solarzellen, sollte eine Sequenz basierend auf T3P-vermittelter Kondensation und CH-Aktivierung untersucht werden. Hierbei sollte der 2-Brombenzylalkohol zuerst über die Methylengruppe an das Stickstoffatom des Phenothiazins gebunden werden, anschließend sollte eine intramolekulare Cyclisierung mithilfe des Bromatoms durchgeführt werden (Schema 4.3)



Schema 4.3: Geplante Sequenz zur Cyclisierung, bestehend aus T3P-vermittelter Kondensation und CH-Aktivierung.

Das Zwischenprodukt wurde mit den optimierten Bedingungen der T3P-aktivierten Kondensationsreaktion synthetisiert und mit einer Ausbeute von 91 % elementaranalysenrein isoliert (vgl. Kapitel 3.6.1). Anschließend wurden Versuche zur Sequenz durchgenommen, wobei die CH-Aktivierung mit literaturbekannten Katalysatorsystemen erprobt wurde. In den letzten Jahrzehnten ist die Suche nach ökonomisch und ökologisch günstigen Syntheserouten stets gestiegen. Vor allem die Atomökonomie¹⁸⁶ wird zur Betonung der minimalen Reaktantenanzahl genutzt. Dabei sollen vor allem niederenergetische Substrate für günstige Synthesen eingesetzt werden. Daher liegt einer der Schwerpunkte der modernen Forschung im Einsatz von mehr CH-aktiven Verbindungen und weniger Halogenkohlenstoffe, wobei nichtsdestotrotz auf zu harsche Reaktionsbedingungen verzichtet werden soll.¹⁸⁷ Erste Versuche zur Ein-Topf-Synthese dieser neuartigen 14*H*-Isochinolinphenothiazine wurden geplant, wobei die Reaktionsbedingungen beider Stufen variiert wurden. Als Katalysatoren wurden stets Palladiumkomplexe mit der Einwirkung von Kupfer(I)jodid im Verhältnis 1:2 eingesetzt (Tabelle 4.1).

Tabelle 4.1: Reaktionsbedingungen der Sequenz mit T3P-aktivierter Reaktion und intramolekularer CH-Aktivierung.

Eintrag ^a	Alkohol / T3P [®]	Reaktionszeit 1. Schritt	Pd-Komplex ^b	Base ^b	Zusatz ^c	T, t 2.Schritt	Umsatz
1	2.0 Äq.	1.5 h	Pd(OAc) ₂	KOAc	PPh ₃	110 °C; > 3 d	-
2	2.0 Äq.	1.5 h	Pd(dba) ₂	KOAc	PPh ₃ / NMP	150 °C, > 3 d	-
3	1.5 Äq.	2 h	Pd(OAc) ₂	KOAc	PPh ₃ / NMP	150 °C, > 3 d	-
4	1.5 Äq.	2 h	Pd(PPh ₃) ₄	NEt ₃	DMF	110 °C, 2 d	50 %
5	2.0 Äq.	1.5 h	Pd(PPh ₃) ₄	NEt ₃	DMF	130 °C (MW), 5 h	40 %

^aDie Ansätze wurden im 1.0 mmol Maßstab durchgeführt. Als Lösungsmittel für die erste Stufe diente nur das Toluol des T3P. ^bEs wurden jeweils 5 mol% des Palladiumkomplexes mit 10 mol% Kupferiodid, sowie 3.0 Äquivalente Base benutzt. ^c10 mol% PPh₃. Das zusätzliche Lösungsmittel wurde in einem Verhältnis von 1:1 gegenüber das Toluol zugegeben.

Die Bedingungen der T3P-Reaktion wurden für die Sequenz leicht im Vergleich zu den etablierten Bedingungen modifiziert. Hierbei wurde ausschließlich das Toluol der 50 Gew.-%igen Lösung von T3P benutzt. Die CH-Aktivierung mit Palladiumacetat und Kupfer(I)iodid als Katalysatorsystem und Kaliumacetat als Base zeigte auch nach über dreitägiger Reaktionszeit keinen Umsatz (Tabelle 4.1, Eintrag 1). Der Einsatz von Pd(dba)₂ und die Zugabe eines zusätzlichen, polaren Lösungsmittels wie NMP in der zweiten Stufe ermöglichte zwar das Erreichen einer höheren Temperatur, ergab jedoch auch keinen Umsatz (Tabelle 4.1, Eintrag 2). Mit der Erniedrigung der Menge an T3P und Brombenzylalkohol auf 1.5 Äquivalente verlängerte zwar die Zeit der ersten Reaktion, lieferte trotzdem den vollen Umsatz des Phenothiazins zum kondensierten Zwischenprodukt. Dies sollte dazu führen, dass eine geringere Menge an offener Phosphonsäure in der Lösung vor dem zweiten Schritt vorhanden ist, dadurch sollte eine geringere Menge an Base nötig sein. Dennoch konnte auch in diesem Versuch kein Umsatz mittels Dünnschichtchromatographie bestimmt werden (Tabelle 4.1, Eintrag 3). Erst mithilfe von Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) als Katalysator und DMF als zusätzliches polares Lösungsmittel konnte nach zwei Tagen Reaktionszeit ein 50 %iger Umsatz des Eduktes festgestellt werden (Tabelle 4.1, Eintrag 4). Auch mithilfe von dielektrischem Heizen wurde nach 5 h Reaktionszeit im zweiten Schritt 40 % Umsatz detektiert. Da Produkt und Zwischenprodukt eine ähnliche Polarität aufweisen, konnten diese mittels Säulenchromatographie nicht getrennt werden, wodurch die Entstehung des Ringsystems bislang nicht bestätigt werden konnte. Die Mischung erwies sich nicht geeignet für eine GCMS-Messung, es konnten zwei unterschiedliche Substanzen detektiert werden, das entsprechende EI-Massenspektrum zeigte jedoch nur die Masse des Phenothiazins. Das NMR-Spektrum des Gemisches konnte hier jedoch zumindest den Umsatz zu einem neuen Molekül beweisen (Abbildung 4.1).

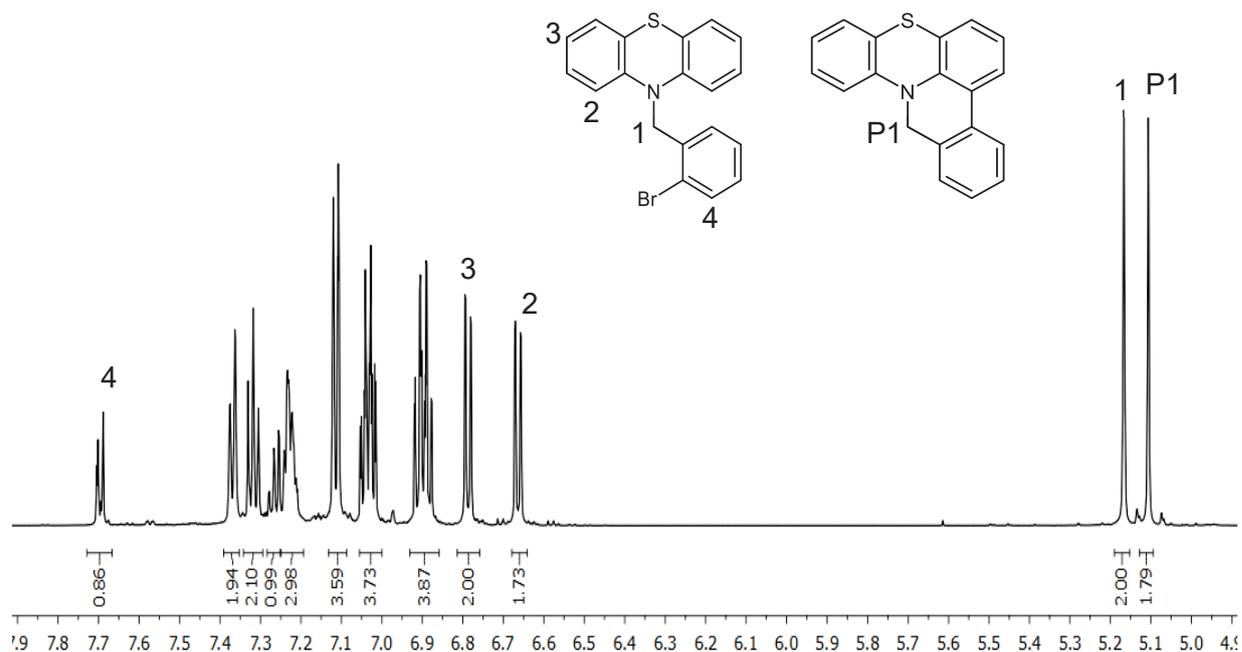


Abbildung 4.1: Ausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (4.90-7.80 ppm) des Gemisches aus der Sequenz von T3P-Kondensation und CH-Aktivierung (Aceton- d_6 , 600 MHz, 25 °C).

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Gemisches weist die bekannten Signale des Zwischenproduktes auf. Dazu kommen die Signale eines zweiten Moleküls zur Geltung. Dabei sind vor allem die Singulett bei einer chemischen Verschiebung von δ 5.11 (Proton **P1**) und 5.17 (Proton **1**) ausschlaggebend für das Verhältnis. Mittels Integration und entsprechend derer Verschiebung muss es sich dabei jeweils um die CH_2 -Gruppe der Verbindungen handeln, die in einem Verhältnis von 1:1 zueinander stehen. Daher und aus dem Grund, dass keine weiteren Nebenprodukte beobachtet wurden, kann ein Umsatz des Zwischenproduktes zum möglichen Produkt auf 50 % vorausgesagt werden. Weiterhin konnten die typischen Signale für die Protonen des symmetrischen Phenothiazins wiedergefunden werden. Bei einer Verschiebung von δ 6.66 und 6.79 findet man zwei Dublett von Dubletts mit jeweils einem Integral von 2 Wasserstoffkernen, diese sind den Protonen **2** und **3** zuzuordnen. Weiter tieffeldverschoben überlagern mehrere Signale von Zwischenprodukt und Produkt. Bei einer Verschiebung von δ 6.90 ist das typische Dublett von Triplett des Phenothiazins zu erkennen, das mit einem weiteren Signal zu einem Multiplett überlagert. Bei einer chemischen Verschiebung von δ 7.03 kann außerdem die Struktur eines Dublett von Dubletts eines Phenothiazinringes vermutet werden. Die Ähnlichkeit der Phenothiazinsysteme der verschiedenen Moleküle zueinander ermöglicht keine genaue Zuordnung der jeweiligen Signale. Am weitesten tieffeldverschoben ist bei δ 7.70 das Multiplett für das Proton **4** des Zwischenproduktes, also das Proton, das direkt neben dem Bromatom am Benzylring gebunden ist, zu finden. Dies entspricht dem Signal im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums des isolierten Zwischenproduktes (vgl. Kapitel 5.2.1).

Wegen der starken Überlagerungen der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann die Struktur des Produktes nicht unverkennbar identifiziert werden. Eindeutig zu erkennen ist jedoch, dass sich insgesamt 25 Protonen unter den Peaks im aromatischen Bereich wiederfinden. Das entspricht zwei Protonen mehr als für ein Gemisch aus Zwischenprodukt und gewünschtes Produkt nötig. Mittels EI-Massenspektrometrie wurde eine Masse von 289 für das vermeintliche Produkt bestimmt, was ebenfalls die Anwesenheit zweier Protonen zu viel bestätigt. Dieses Ergebnis wurde auf eine Hydrierung des bromsubstituierten Zwischenprodukts zum unsubstituierten *N*-benzylsubstituierten Phenothiazin (**2a**) statt der gewünschten Cyclisierung zurückgeführt.

Bevor weitere Versuche zur CH-Aktivierung unternommen wurden, sollte die Struktur des gewünschten cyclischen Systems mittels Geometrioptimierung vorhergesagt werden. Die Geometrie der Verbindung **17** wurde in einer DFT-Rechnung im Programmpaket Gaussian09¹⁷⁷ mit dem B3LYP¹⁷⁸ Funktional und dem *Pople* Basissatz 6-311G^{*179} berechnet. Die erhaltene Struktur wurde anschließend durch eine Frequenzanalyse mit dem B3LYP Funktional und dem Basissatz 6-311G^{**179} als lokales Minimum verifiziert (Abbildung 4.2).

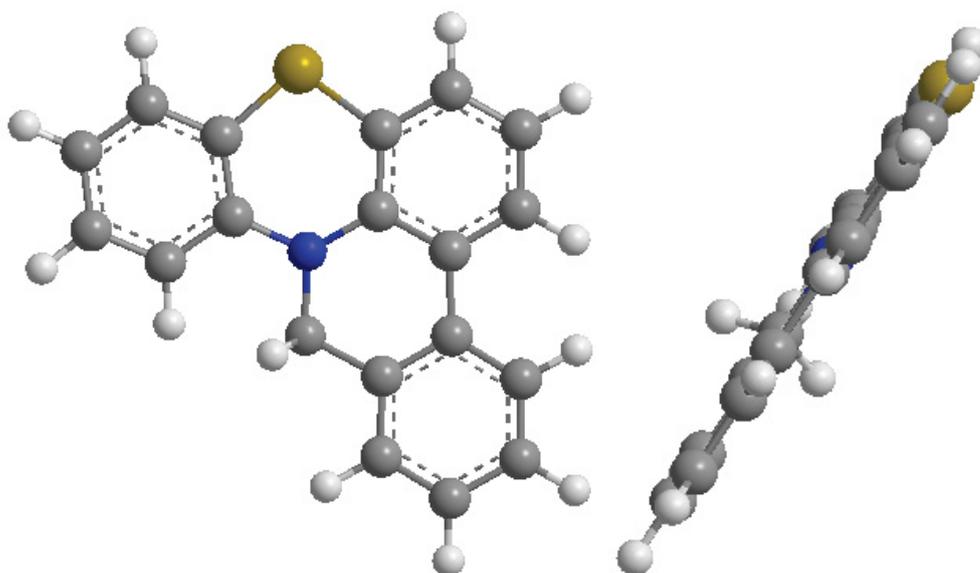


Abbildung 4.2: Geometrieoptimierte Struktur des Grundzustandes der Verbindung **17**.

Als Ergebnis dieser quantenchemischen Rechnung wurde eine komplett planare Struktur erhalten. Durch die Planarisierung des Phenothiazins entsteht ein antiaromatisches System, da die Delokalisierung der 16 π -Elektronen des Heterocyclus nicht über die Methylengruppe zum neuen Benzolring erweitert werden kann. Die Bildung des gewünschten Ringes über eine CH-Aktivierung ist nicht möglich, da die eine sehr hohe Aktivierungsbarriere überwunden werden muss um ein hochenergetisches System darzustellen.

5. Experimenteller Teil

5.1 Angaben zu allgemeinen Versuchsbedingungen und Analytik

Alle Reaktionen wurden, falls nicht anders angegeben, unter Schutzgasatmosphäre in ausgeheizten Schlenk- oder Mehrhalskolben mithilfe der Septum- und Kanülen-Technik durchgeführt. Tieftemperaturreaktionen wurden mittels Kühlbädern (Isopropanol/Trockeneis oder Eiswasser) gekühlt. Für Reaktionen bei höheren Temperaturen kamen beheizte Silikonölbäder zum Einsatz, deren Temperaturen auch der jeweils angegebenen Reaktionstemperatur entsprachen.

Die verwendeten trockenen Lösungsmittel (Dichlormethan, Dichlorethan, Tetrahydrofuran, Diethylether und 1,4-Dioxan) wurden aus der Lösungsmittelrocknungsanlage MB-SPS-800 der Firma M. Braun Inertgas-Systeme GmbH entnommen. Die verwendeten nicht selbst hergestellten Chemikalien wurden von den Firmen Merck KGaA, Grüssing, Carl Roth GmbH & Co. KG, Sigma Aldrich, Acros Organics und Deutero GmbH erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Für die Dünnschichtchromatographie, die zur Kontrolle des Reaktionsfortschrittes diente, wurden kieselgelbeschichtete und mit Fluoreszenz-Indikator versetzte Aluminium-Fertigfolien (60, F₂₅₄) der Firma Merck KGaA verwendet. Zur Auswertung wurde mit UV-Licht der Wellenlängen 254 und 366 nm bestrahlt und mit einer 10 %igen Molybdätophosphorsäure-Lösung in Ethanol entwickelt.

Die Reinigung der Rohprodukte wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel 60 (mesh 70 - 230, Korngröße 0.04-0.063 mm) der Firma Macherey und Nagel mit der Flash-Technik bei einem Überdruck von 2 bar vorgenommen. Als Laufmittel dienten Mischungen aus den reinen, destillierten Lösungsmitteln *n*-Hexan und Ethylacetat, *n*-Hexan und Aceton sowie Dichlormethan und Methanol. Die Rohprodukte wurden vorher an Celite® 545 der Firma Carl Roth GmbH, Karlsruhe oder an Kieselgel 60 adsorbiert. Zum Teil wurden die Farbstoffe als Lösung auf die Säule aufgetragen.

Sämtliche ¹H-, ¹³C- und 135-DEPT-NMR-Spektren wurden mit Hilfe der Geräte AV III 600 und AV III 300 des Herstellers Bruker aufgenommen. Um die Linienverbreiterung im aromatischen Bereich zu vermindern, wurden einige ¹H-NMR-Spektren bei erniedrigter oder erhöhter Temperatur gemessen. Als Standard diente immer der nicht deuterierte Anteil des verwendeten Lösungsmittels. Eingesetzt wurden Chloroform (δ_H 7.26, δ_C 77.23), Aceton-d₆ (δ_H 2.04, δ_C 29.8, 206.0) und Dimethylsulfoxid-d₆ (δ_H 2.50, δ_C 39.51). Die Spinmultiplizitäten wurden mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), dd (Dublett vom Dublett), ddd (Dublett vom Dublett vom Dublett), dt (Dublett vom Triplett), td (Triplett vom Dublett), tt (Triplett vom Triplett), q (Quartett),

quin (Quintett) m (Multipllett) und br (breites Signal) abgekürzt. Die Zuordnung der quartären Kohlenstoffatome, Methin-, Methylen- und Methylgruppen wurde unter Zuhilfenahme von ¹³C-DEPT-Spektren vorgenommen. Bei der Beschreibung von ¹³C-NMR-Spektren wurden primäre Kohlenstoffkerne mit CH₃, sekundäre mit CH₂, tertiäre mit CH und quartäre mit C_{quart} bezeichnet.

Die Massenanalyse wurde mittels unterschiedlicher Verfahren in der massenspektrometrischen Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Düsseldorf durchgeführt. EI-Massenspektren wurden mit Hilfe des Triple-Quadrupol-Massenspektrometers TSQ 7000 der Firma Finnigan MAT und Matrix-unterstützte Laserdesorption/Ionisations-Flugzeit-Massenspektren mit Hilfe des Gerätes Ultraflex I des Herstellers Bruker DALTONICS erstellt.

IR-Spektren wurden auf einem Shimadzu IRAffinity-1 mit ATR Technik aufgenommen. Die Intensitäten der IR-Absorptionsbanden wurden mit s (stark), m (mittel) und w (schwach) abgekürzt. Elementaranalysen wurden mit dem Gerät Perkin Elmer Series II Analyser 2400 und dem Elementar vario MICRO CUBE im Institut für Pharmazeutische und Medizinische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt. Es wurde jeweils der Gehalt der Elemente Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel bestimmt.

UV/Vis-Spektren wurden auf einem Lambda 19 Spektrometer der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Die Fluoreszenzeigenschaften wurden mit Hilfe eines Hitachi F-7000 untersucht, indem 10⁻⁶ molare Lösungen der Substanzen in Dichlormethan vermessen wurden. 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 glasummantelter Platindraht, als Referenzelektrode eine feste 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. Im ausgeheizten Messgefäß wurden 3.0 mL der Leitsalzlösung sowie die zu vermessene Probe vorgelegt und 3 min lang mit Argon von Sauerstoff befreit. Sämtliche Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. 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 interner Standard kamen Ferrocen oder Decamethylferrocen zum Einsatz, deren Redoxpotentiale zum Ferrocenium-Ion gleich 450 mV und zum Decamethylferrocenium-Ion gleich -95 mV gesetzt wurden.

Zur Bestimmung der Schmelzpunkte kam das Gerät Reichert Thermovar zum Einsatz.

Literaturbekannte Synthesen

2-Decyl-tetradecylbromid (**3**)¹⁶⁷, 10-Hexyl-10*H*-phenothiazin (**4a**)^{188,189}, 10-(2-Decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin (**4b**)¹⁶⁷, 10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd (**5a**)¹⁸⁹, 10-(2-Decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd (**5b**)¹⁶⁷, 7-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd (**5c**)¹⁸⁹, 7-Brom-10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd (**5d**)¹⁶⁷, 3-Brom-10*H*-phenothiazin (**7**)¹⁹⁰, 3,7-Dibrom-10*H*-phenothiazin (**8**)^{158b,191}.

5.2 Allgemeine Vorschrift (AV1) zur Kondensation von Alkoholen mit sekundären Aminen

Unter Schutzgasatmosphäre wurde die Alkoholverbindung (2.0 Äq.) vorgelegt, langsam T3P (2.0 Äq., 50 w% in Toluol) zugetropft und in trockenem Dioxan (0.5 mL/mmol) gelöst (genaue Mengenangaben sind Tabelle 5.1 zu entnehmen). Bei flüssigen Alkoholen wurde kein weiteres Lösungsmittel als das des T3Ps zugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf 0 °C (Eisbad) gekühlt und das sekundäre Amin (1.0 Äq.) zugegeben. Der Ansatz wurde mehrere Stunden lang bis zum vollständigen Umsatz des Amins bei 80-110 °C gerührt und nach Abkühlen wurde destilliertes Wasser (einige mL) hinzugefügt. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (4 x 2 mL) extrahiert und anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt.

Tabelle 5.1: Experimentelle Daten für die Kondensation von Alkoholen mit sekundären Aminen.

Eintrag	Alkohol	Sekundäres Amin	T, t	Ausbeute
1	Benzylalkohol 216 mg (2.00 mmol)	1 199 mg (1.00 mmol)	110 °C, 2 h	2a 275 mg (95 %)
2 ^a	Benzylalkohol 216 mg (2.00 mmol)	3-Bromphenothiazin (7) 277 mg (1.00 mmol)	110 °C, 75 min	2b 240 mg (65 %)
3 ^b	2-Iodbenzylalkohol 709 mg (3.00 mmol)	1 299 mg (1.50 mmol)	110 °C, 100 min	2c 412 mg (66 %)
4	2-Brombenzylalkohol 374 mg (2.00 mmol)	1 199 mg (1.00 mmol)	110 °C, 90 min	2d 335 mg (91 %)
5	4-Brombenzylalkohol 374 mg (2.00 mmol)	1 199 mg (1.00 mmol)	110 °C, 50 min	2e 350 mg (95 %)

Fortsetzung Tabelle 4.1: Experimentelle Daten für die Kondensation von Alkoholen mit sekundären Aminen.

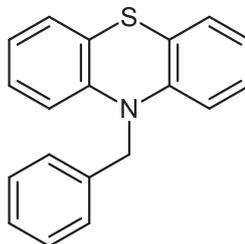
Eintrag	Alkohol	Sekundäres Amin	T, t [h]	Ausbeute
6 ^{b,c}	3-Trifluormethylbenzylalkohol 545 mg (3.0 mmol)	1 299 mg (1.50 mmol)	110 °C, 3 h	2f 455 mg (85 %)
7 ^{b,c}	4-Trifluormethylbenzylalkohol 545 mg (3.00 mmol)	1 299 mg (1.50 mmol)	110 °C, 19 h	2g 491 mg (92 %)
8	2-Nitrobenzylalkohol 315 mg (2.00 mmol)	1 199 mg (1.00 mmol)	110 °C, 24 h	2h 148 mg (44 %)
9 ^b	Thiophen-2-ylmethanol 229 mg (2.00 mmol)	1 199 mg (1.00 mmol)	80 °C, 3 h	2i 47 mg (11 %)
10	(4-Methoxyphenyl)methanol 276 mg (2.00 mmol)	1 199 mg (1.00 mmol)	110 °C, 20 h	2j 191 mg (60 %)
11	Methyl-4-(hydroxymethyl)benzoat 332 mg (2.00 mmol)	1 199 mg (1.00 mmol)	110 °C, 4 h	2k 305 mg (88 %)
12 ^c	Allylalkohol 232 mg (4.00 mmol)	1 398 mg (2.00 mmol)	130 °C, 16 h	2l 174 mg (36 %)
13	4-Bromphenetylalkohol 406 mg (2.00 mmol)	1 199 mg (1.00 mmol)	110 °C, 48 h ^d	2m 97 mg (25 %)
14 ^{b,c}	3-Butin-2-ol 207 mg (3.00 mmol)	1 299 mg (1.50 mmol)	130 °C, 20 h ^d	2n 46 mg (12 %)
15	Benzylalkohol 216 mg (2.00 mmol)	N-Methylanilin 107 mg (1.00 mmol)	110 °C, 1 h	2o 193 mg (98 %)
16	Benzylalkohol 216 mg (2.00 mmol)	Diphenylamin 169 mg (1.00 mmol)	110 °C, 6.5 h	2p 87 mg (34 %)
17	Benzylalkohol 216 mg (2.00 mmol)	9H-Carbazol 167 mg (1.00 mmol)	110 °C, 48 h ^[b]	2q 74 mg (29 %)

^aDie Verbindung wurde im Rahmen der Bachelorarbeit von Lars May unter meiner Anleitung synthetisiert.

^bDie Verbindungen wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von Sven Scheuren unter meiner Anleitung synthetisiert. ^cDioxan wurde als Cosolvens eingesetzt. ^dDie Reaktion wurde vor dem vollständigen Umsatz des Amins abgebrochen.

5.2.1 Spektroskopische Daten der Verbindungen 2a-q

10-Benzyl-10*H*-phenothiazin⁴⁴ (2a)



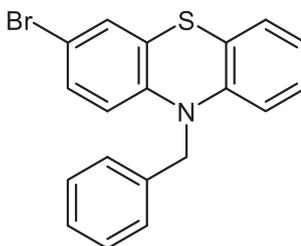
C₁₉H₁₅NS

289.39

Die Synthese erfolgte analog zu **AV1**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnten 275 mg (0.950 mmol, 95 % Ausbeute) des Produkts in Form eines farblosen Feststoffes gewonnen werden.

Smp.: 90 °C. **¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆):** δ 5.18 (s, 2 H), 6.79 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2 H), 6.89 (td, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2 H), 7.04 (td, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 2 H), 7.12 (dd, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 2 H), 7.20-7.27 (m, 1 H), 7.29-7.40 (m, 4 H). **¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆):** δ 52.6 (CH₂), 116.8 (CH^a), 123.5 (CH^a), 124.3 (C_{quart}^a), 127.6 (CH^a), 127.7 (CH^a), 127.8 (CH), 128.2 (CH^a), 129.5 (CH^a), 134.1 (C_{quart}), 145.7 (C_{quart}^a). **EI MS (70 eV, m/z (%)):** 289 (M⁺, 19), 199 ((M-C₇H₆)⁺, 17), 198 ((M-C₇H₅)⁺, 100), 154 (6).

10-Benzyl-3-brom-10*H*-phenothiazin (2b)



C₁₉H₁₄BrNS

368.29

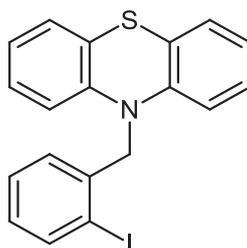
Die Synthese erfolgte analog zu **AV1**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 30:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnten

^aDoppelte Intensität.

240 mg (0.652 mmol, 65 % Ausbeute) des Produkts in Form eines farblosen Feststoffes gewonnen werden.

Smp.: 65 °C. **¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆):** δ 5.16, (s, 2 H), 6.70 (dt, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1 H), 6.81 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1 H), 6.88-6.96 (m, 1 H), 7.03-7.13 (m, 1 H), 7.13-7.20 (m, 2 H), 7.20-7.28 (m, 2 H), 7.29-7.40 (m, 4 H). **¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆):** δ 52.6 (CH₂), 115.0 (C_{quart}), 116.9 (CH), 118.2 (CH), 123.4 (C_{quart}), 123.8 (CH), 126.9 (C_{quart}), 127.7 (CH^a), 127.8 (CH), 127.9 (CH), 128.5 (CH), 129.5 (CH^a), 129.6 (CH), 130.8 (CH), 137.5 (C_{quart}), 145.0 (C_{quart}), 145.3 (C_{quart}). **EI MS (70 eV, m/z (%)):** 369 (M(⁸¹Br)⁺, 13), 367 (M(⁷⁹Br)⁺, 13), 278 ((M(⁸¹Br)-C₇H₇)⁺, 100), 276 ((M(⁷⁹Br)-C₇H₇)⁺, 99), 197 (C₁₂H₇NS, 32), 196 (23), 153 (12), 91 (C₇H₇⁺, 10). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3059 (w), 3024 (w), 2913 (w), 2860 (w), 1713 (w), 1589 (w), 1564 (w), 1485 (w), 1460 (s), 1443 (s), 1393 (m), 1354 (m), 1335 (w), 1302 (w), 1287 (w), 1254 (m), 1217 (m), 1134 (w), 1109 (w), 1076 (w), 1049 (w), 1028 (w), 1007 (w), 926 (w), 905 (w), 866 (w), 804 (m), 785 (m), 737 (s), 721 (m), 694 (s), 680 (w), 658 (w). **EA ber. für C₁₉H₁₄BrNS [368.3]:** C 61.96, H 3.83, N 3.80, S 8.71; gef.: C 62.21, H 3.90, N 3.71, S 8.52.

10-(2-Iodbenzyl)-10H-phenothiazin (2c)



C₁₉H₁₄I₁NS
415.29

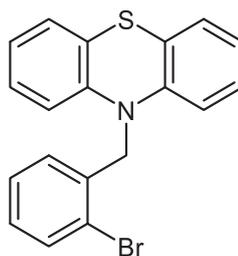
Die Synthese erfolgte analog zu **AV1**, wobei Dioxan als Cosolvens eingesetzt wurde. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnten 412 mg (0.992 mmol, 66 % Ausbeute) des Produkts in Form eines farblosen Feststoffes gewonnen werden.

Smp.: 129 °C. **¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆):** δ 5.01 (s, 2 H), 6.64 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2 H), 6.91 (td, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2 H), 7.05 (dddd, ³J = 8.1 Hz, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 3.4 Hz, ⁶J = 1.7 Hz, 3 H), 7.11 (dd, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 2 H), 7.20 (ddt, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, ⁵J = 0.9 Hz, 1 H), 7.30 (ddd, ³J = 7.8 Hz, ³J = 7.2 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1 H), 7.98 (dd, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1 H). **¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆):** δ 58.8 (CH₂), 98.1 (C_{quart}), 116.5 (CH^a), 123.8 (CH^a), 123.9 (C_{quart}^a), 127.7 (CH^a), 128.4 (CH^a), 129.2 (CH), 129.4 (CH), 130.1 (CH), 138.6

^aDoppelte Intensität.

(C_{quart}), 140.9 (CH), 145.0 (C_{quart}^a). **MS (MALDI-TOF) m/z:** 414.9 (M⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3674 (w), 3010 (w), 2954 (w), 2924 (w), 2850 (w), 2619 (w), 1919 (w), 1843 (w), 1732 (w), 1595 (w), 1571 (w), 1560 (w), 1489 (w), 1462 (s), 1438 (s), 1363 (s), 1348 (m), 1288 (w), 1255 (m), 1219 (s), 1192 (w), 1161 (w), 1126 (w), 1120 (w), 1101 (w), 1045 (m), 1010 (m), 921 (w), 854 (m), 734 (s), 713 (m), 700 (w), 677 (w), 640 (m). **EA ber. für C₁₉H₁₄INS [415.3]:** C 54.95, H 3.40, N 3.37, S 7.72; gef.: C 55.10, H 3.44, N 3.21, S 7.61.

10-(2-Brombenzyl)-10H-phenothiazin¹⁹² (2d)



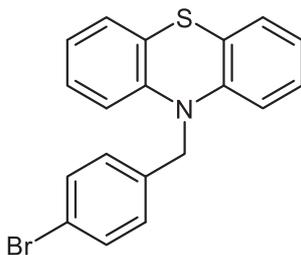
C₁₉H₁₄BrNS

368.29

Die Synthese erfolgte analog zu **AV1**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 100:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnten 335 mg (0.910 mmol, 91 % Ausbeute) des Produkts in Form eines farblosen Feststoffes gewonnen werden.

Smp.: 55 °C. **¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆):** δ 5.12 (s, 2 H), 6.68 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2 H), 6.91 (td, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2 H), 7.06 (ddd, ³J = 8.1 Hz, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 2 H), 7.12 (dd, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 2 H), 7.19-7.33 (m, 3 H), 7.66-7.75 (m, 1 H). **¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆):** δ 53.5 (CH₂), 116.4 (CH^a), 123.2 (C_{quart}), 123.7 (CH^a), 123.9 (C_{quart}^a), 127.7 (CH^a), 128.4 (CH^a), 128.5 (CH), 129.8 (CH), 129.9 (CH), 134.1 (CH), 136.0 (C_{quart}), 145.0 (C_{quart}^a). **EI MS (70 eV, m/z (%)):** 369 (M(⁸¹Br)⁺, 13), 367 (M(⁷⁹Br)⁺, 13), 198 (C₁₂H₈NS⁺, 100). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3059 (w), 3011 (w), 2909 (w), 2853 (w), 1593 (w), 1570 (w), 1487 (w), 1460 (s), 1441 (m), 1366 (m), 1352 (w), 1329 (w), 1285 (w), 1254 (m), 1219 (m), 1161 (w), 1121 (w), 1105 (w), 1044 (w), 1024 (m), 1005 (w), 926 (w), 853 (w), 739 (s), 667 (w), 642 (m). **EA ber. für C₁₉H₁₄BrNS [368.3]:** C 61.96, H 3.83, N 3.80, S 8.71; gef.: C 61.69, H 4.01, N 3.77, S 8.72.

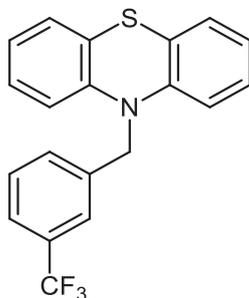
^aDoppelte Intensität.

10-(4-Brombenzyl)-10H-phenothiazin (2e)C₁₉H₁₄BrNS

368.29

Die Synthese erfolgte analog zu **AV1**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 50:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnten 350 mg (0.950 mmol, 95 % Ausbeute) des Produkts in Form eines farblosen Feststoffes gewonnen werden.

Smp.: 125-127 °C. **¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆):** δ 5.16 (s, 2 H), 6.80 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2 H), 6.91 (td, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2 H), 7.06 (ddd, ³J = 8.1 Hz, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 2 H), 7.14 (dd, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 2 H), 7.30-7.38 (m, 2 H), 7.46-7.55 (m, 2 H). **¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆):** δ 51.9 (CH₂), 116.7 (CH^a), 121.0 (C_{quart}), 123.6 (CH^a), 124.5 (C_{quart}^a), 127.7 (CH^a), 128.3 (CH^a), 129.9 (CH^a), 132.4 (CH^a), 137.6 (C_{quart}), 145.5 (C_{quart}^a). **EI MS (70 eV, m/z (%)):** 369 (M(⁸¹Br)⁺, 5), 367 (M(⁷⁹Br)⁺, 5), 198 (C₁₂H₈NS, 100). **IR:** ν̄ [cm⁻¹] = 2972 (w), 2901 (w), 1593 (w), 1570 (w), 1483 (m), 1460 (s), 1441 (m), 1402 (w), 1364 (m), 1344 (w), 1287 (w), 1254 (m), 1221 (m), 1105 (w), 1067 (w), 1049 (w), 1007 (m), 858 (m), 802 (m), 793 (w), 739 (s), 716 (w), 656 (w). **EA ber. für C₁₉H₁₄BrNS [368.3]:** C 61.96, H 3.83, N 3.80, S 8.71; gef.: C 62.03, H 4.03, N 3.50, S 8.43.

10-[3-(Trifluormethyl)benzyl]-10H-phenothiazin (2f)C₂₀H₁₄F₃NS

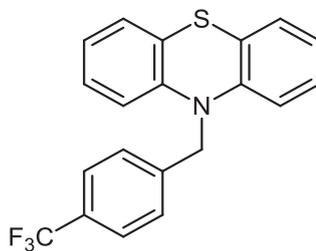
357.39

^aDoppelte Intensität.

Die Synthese erfolgte analog zu **AV1**, wobei Dioxan als Cosolvens eingesetzt wurde. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnten 455 mg (1.27 mmol, 85 % Ausbeute) des Produkts in Form eines gelben Öles gewonnen werden.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 5.31 (s, 2 H), 6.84 (dd, ³*J* = 8.1 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 2 H), 6.92 (td, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 2 H), 7.06 (ddd, ³*J* = 8.1 Hz, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 2 H), 7.16 (dd, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 2 H), 7.50-7.61 (m, 2 H), 7.63-7.69 (m, 1 H), 7.77-7.81 (m, 1 H). **¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆):** δ 51.9 (CH₂), 116.8 (CH^a), 123.7 (CH^a), 124.6 (m, CH^a), 124.8 (C_{quart}^a), 125.3 (q, ¹*J*_{CF} = 271.1 Hz, CF₃), 127.8 (CH^a), 128.3 (CH^a), 130.3 (CH), 131.1 (q, ²*J*_{CF} = 31.9 Hz, C_{quart}), 131.7 (q, ⁴*J*_{CF} = 1.5 Hz, CH), 139.8 (C_{quart}), 145.5 (C_{quart}^a). **MS (MALDI-TOF) m/z:** 357.2 (M⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3064 (w), 3012 (w), 2924 (w), 2854 (w), 1894 (w), 1772 (w), 1712 (w), 1593 (w), 1571 (w), 1487 (w), 1462 (s), 1442 (m), 1367 (m), 1327 (s), 1284 (m), 1253 (m), 1219 (m), 1161 (s), 1118 (s), 1093 (m), 1072 (s), 1049 (m), 1039 (w), 1008 (w), 985 (m), 968 (w), 923 (w), 894 (w), 852 (w), 794 (m), 773 (w), 742 (s), 727 (m), 700 (s), 680 (w), 659 (m), 644 (m), 615 (w). **EA ber. für C₂₀H₁₄F₃NS [357.4]:** C 67.21, H 3.95, N 3.92, S 8.97; gef.: C 67.00, H 4.07, N 3.74, S 8.99.

10-[4-(Trifluormethyl)benzyl]-10*H*-phenothiazin (2g)



C₂₀H₁₄F₃NS

357.39

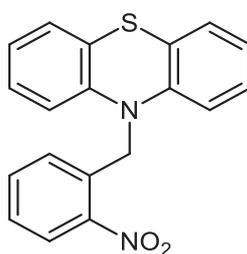
Die Synthese erfolgte analog zu **AV1**, wobei Dioxan als Cosolvens eingesetzt wurde. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnten 491 mg (1.37 mmol, 92 % Ausbeute) des Produkts in Form eines gelben Öles gewonnen werden.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 5.29 (s, 2 H), 6.80 (dd, ³*J* = 8.2 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 2 H), 6.92 (td, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 2 H), 7.06 (ddd, ³*J* = 8.1 Hz, ³*J* = 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 2 H), 7.15 (dd, ³*J* = 7.6 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 2 H), 7.61 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 2 H), 7.68 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 2 H). **¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆):** δ 52.1 (CH₂), 116.7 (CH^a), 123.7 (CH^a), 124.5 (C_{quart}^a), 125.4 (q, ¹*J*_{CF} =

^aDoppelte Intensität.

270.1 Hz, CF₃), 126.3 (q, ³J_{CF} = 3.9 Hz, CH^a), 127.8 (CH^a), 128.3 (CH^a), 128.5 (CH^a), 129.5 (q, ²J_{CF} = 32.2 Hz, C_{quart}), 143.1 (C_{quart}), 145.4 (C_{quart}^a). **MS (MALDI-TOF) m/z:** 356.5 (M⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3064 (w), 3014 (w), 2920 (w), 2854 (w), 2584 (w), 1923 (w), 1712 (w), 1618 (w), 1593 (w), 1571 (w), 1487 (w), 1463 (s), 1442 (m), 1419 (m), 1365 (m), 1321 (s), 1286 (m), 1255 (m), 1219 (m), 1159 (s), 1116 (s), 1103 (s), 1064 (s), 1051 (m), 1039 (m), 1016 (s), 1008 (m), 970 (w), 952 (w), 927 (m), 864 (m), 837 (w), 817 (m), 777 (w), 742 (s), 725 (s), 696 (w), 677 (w), 646 (m), 630 (w). **EA ber. für C₂₀H₁₄F₃NS [357.4]:** C 67.21, H 3.95, N 3.92, S 8.97; gef.: C 67.23, H 4.22, N 3.70, S 8.73.

10-(2-Nitrobenzyl)-10H-phenothiazin (2h)



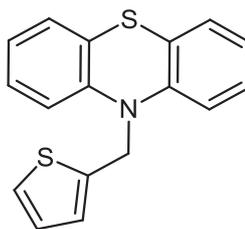
C₁₉H₁₄N₂O₂S

334.39

Die Synthese erfolgte analog zu **AV1**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 50:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnten 148 mg (0.443 mmol, 44 % Ausbeute) des Produkts als brauner Feststoff gewonnen werden.

Smp.: 50 °C. **¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆):** δ 5.53 (s, 2 H), 6.74 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2 H), 6.91 (td, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2 H), 7.03 (ddd, ³J = 8.2 Hz, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 2 H), 7.11 (dd, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 2 H), 7.46-7.53 (m, 1 H), 7.53-7.61 (m, 1 H), 7.61-7.68 (m, 1 H), 8.19 (dd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H). **¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆):** δ 50.9 (CH₂), 116.5 (CH^a), 123.7 (CH^a), 123.8 (C_{quart}^a), 126.5 (CH), 127.7 (CH^a), 128.3 (CH^a), 129.3 (CH), 130.5 (CH), 133.1 (C_{quart}), 134.4 (CH), 144.8 (C_{quart}^a), 149.3 (C_{quart}). **EI MS (70 eV, m/z (%)):** 334 (M⁺, 3), 198 (C₁₂H₈NS⁺, 32), 164 (100), 162 (98), 83 (63), 45 (NO₂⁺, 20). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3063 (w), 3051 (w), 2972 (w), 1697 (w), 1593 (w), 1570 (w), 1522 (s), 1487 (w), 1460 (s), 1443 (m), 1418 (w), 1368 (w), 1352 (w), 1335 (m), 1302 (m), 1285 (m), 1250 (m), 1221 (m), 1182 (w), 1159 (w), 1128 (w), 1107 (w), 1078 (w), 1047 (w), 1036 (w), 1005 (w), 959 (w), 882 (w), 856 (m), 789 (w), 777 (w), 743 (s), 727 (s), 718 (s), 673 (m), 644 (m). **EA ber. für C₁₉H₁₄N₂O₂S [334.4]:** C 68.25, H 4.22, N 8.38, S 9.59; gef.: C 67.99, H 4.42, N 8.49, S 8.36.

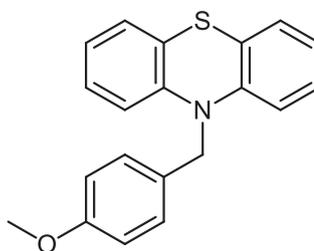
^aDoppelte Intensität.

10-(Thiophen-2-ylmethyl)-10H-phenothiazin (2i)C₁₇H₁₃NS₂

295.42

Die Synthese erfolgte analog zu **AV1**, wobei Dioxan als Cosolvens eingesetzt wurde. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 40:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnten 47 mg (0.16 mmol, 11 % Ausbeute) des Produkts in Form eines farblosen Feststoffes gewonnen werden.

Smp.: 95 °C. **¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆):** δ 5.33 (d, ⁴J = 1.1 Hz, 2 H), 6.88-6.97 (m, 4 H), 6.98 (d, ⁴J = 1.2 Hz, 1 H), 7.05-7.08 (m, 2 H), 7.08-7.11 (m, 1 H), 7.11-7.16 (m, 2 H), 7.31 (dd, ³J = 5.1 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1 H). **¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆):** δ 48.5 (CH₂), 116.8 (CH^a), 123.7 (CH^a), 125.0 (C_{quart}^a), 125.6 (CH), 126.6 (CH), 127.6 (CH), 127.8 (CH^a), 128.2 (CH^a), 142.0 (C_{quart}), 145.5 (C_{quart}^a). **EI MS (70 eV, m/z (%)):** 295 (M⁺, 11), 199 (C₁₂H₉NS⁺, 16), 198 (C₁₂H₈NS⁺, 100), 97 (C₅H₅S⁺, 13), 84 (C₄H₄S⁺, 11), 71 (13), 57 (17). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3836 (w), 3674 (w), 3647 (w), 3078 (w), 3055 (w), 3003 (w), 2956 (w), 2924 (w), 2850 (w), 2322 (w), 1587 (w), 1568 (w), 1483 (w), 1452 (s), 1442 (s), 1375 (m), 1348 (m), 1311 (m), 1284 (m), 1253 (s), 1217 (m), 1161 (w), 1128 (m), 1099 (w), 1072 (w), 1028 (m), 1002 (w), 966 (w), 933 (w), 925 (w), 883 (w), 848 (m), 823 (m), 754 (s), 744 (s), 732 (s), 696 (s), 667 (m), 640 (w), 613 (w). **EA ber. für C₁₇H₁₃NS₂ [295.4]:** C 69.12, H 4.44, N 4.74, S 21.71; gef.: C 69.40, H 4.59, N 4.55, S 21.43.

10-(4-Methoxybenzyl)-10H-phenothiazin¹⁹³ (2j)C₂₀H₁₇NOS

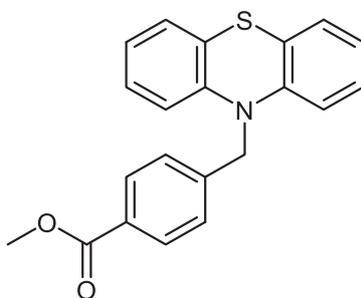
319.42

^aDoppelte Intensität.

Die Synthese erfolgte analog zu **AV1**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnten 191 mg (0.598 mmol, 60 % Ausbeute) des Produkts in Form eines farblosen Feststoffes gewonnen werden.

Smp.: 100 °C. **¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆):** δ 3.76 (s, 3 H), 5.10 (s, 2 H), 6.81 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2 H), 6.86-6.93 (m, 4 H), 7.05 (ddd, ³J = 8.1 Hz, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 2 H), 7.09-7.14 (m, 2 H), 7.25-7.32 (m, 2 H). **¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆):** δ 55.5 (CH₃), 68.3 (CH₂), 114.8 (CH^a), 116.8 (CH^a), 123.4 (CH^a), 124.4 (C_{quart}^a), 127.6 (CH^a), 128.2 (CH^a), 128.8 (CH^a), 133.5 (C_{quart}), 145.7 (C_{quart}^a), 159.7 (C_{quart}). **MS (MALDI-TOF) m/z:** 319.1 (M⁺).

Methyl-4-[(10*H*-phenothiazin-10yl)methyl]benzoat (**2k**)



C₂₁H₁₇NO₂S

347.43

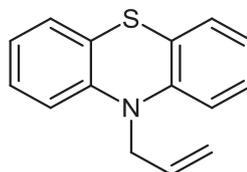
Die Synthese erfolgte analog zu **AV1**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnten 305 mg (0.878 mmol, 88 % Ausbeute) des Produkts in Form eines farblosen Feststoffes gewonnen werden.

Smp.: 126 °C. **¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆):** δ 3.86 (s, 3 H), 5.28 (s, 2 H), 6.80 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 2 H), 6.92 (td, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 2 H), 7.05 (ddd, ³J = 8.2 Hz, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 2 H), 7.14 (dd, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 2 H), 7.53 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H), 7.97 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H). **¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆):** δ 52.3 (CH₃), 52.4 (CH₂), 116.7 (CH^a), 123.6 (CH^a), 124.5 (C_{quart}^a), 127.7 (CH^a), 128.0 (CH^a), 128.3 (CH^a), 130.0 (C_{quart}), 130.5 (CH^a), 143.8 (C_{quart}), 145.5 (C_{quart}^a), 167.0 (C_{quart}^a). **EI MS (70 eV, m/z (%)):** 347 (M⁺, 9), 198 (C₁₂H₈NS⁺, 100). **IR:** ν̄ [cm⁻¹] = 3057 (w), 3003 (w), 2953 (w), 2847 (w), 1713 (s), 1674 (w), 1611 (w), 1591 (w), 1558 (w), 1456 (m), 1445 (m), 1431 (m), 1420 (w), 1371 (w), 1358 (w), 1310 (w), 1275 (s), 1258 (m), 1223 (m), 1196 (w), 1180 (w), 1161 (w), 1111 (m), 1099 (m), 1036 (w), 1018 (m), 1005

^aDoppelte Intensität.

(w), 959 (w), 868 (w), 745 (s), 719 (m), 692 (m), 654 (m). **EA ber. für C₂₁H₁₇NO₂S [347.4]:** C 72.60, H 4.93, N 4.03, S 9.23; gef.: C 72.56, H 5.01, N 3.87, S 8.94.

10-Allyl-10H-phenothiazin¹⁹⁴ (2l)



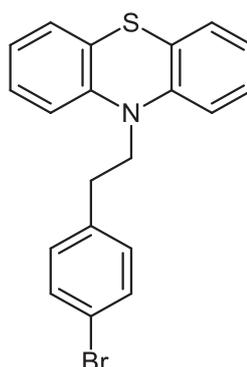
C₁₅H₁₃NS

239.34

Die Synthese erfolgte analog zu **AV1**, wobei Dioxan als Cosolvens eingesetzt wurde. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnten 174 mg (0.727 mmol, 36 % Ausbeute) des Produkts in Form eines gelben Öles gewonnen werden.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 4.54 (dt, ³J = 4.1 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 2 H), 5.22-5.31 (m, 2 H), 6.02 (ddt, ³J = 17.4 Hz, ⁴J = 10.7 Hz, ⁵J = 4.3 Hz, 1 H), 6.88-6.94 (m, 4 H), 7.07 (dd, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 2 H), 7.12 (ddd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 7.3 Hz, ⁵J = 1.6 Hz, 2 H). **¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆):** δ 51.4 (CH₂), 116.5 (CH^a), 117.5 (CH₂), 123.3 (CH^a), 123.7 (C_{quart}^a), 127.5 (CH^a), 128.2 (CH^a), 134.5 (CH), 145.4 (C_{quart}^a). **EI MS (70 eV, m/z (%)):** 239 (M⁺, 22), 199 ((M-C₃H₆)⁺, 14), 198 ((M-C₃H₅)⁺, 100), 91 (C₆H₅N⁺, 22).

10-(4-Bromphenethyl)-10H-phenothiazin (2m)



C₂₀H₁₆BrNS

382.32

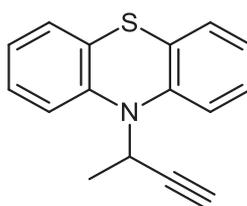
Die Synthese erfolgte analog zu **AV1**. Hierbei wurde die Reaktion vor dem vollständigen Umsatz des Phenothiazins **1** abgebrochen, da kein weiterer Fortschritt zu beobachten war. Nach

^aDoppelte Intensität.

säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnten 97 mg (0.25 mmol, 25 % Ausbeute) des Produkts in Form eines gelben Öles gewonnen werden.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 3.07 (t, ³J = 7.1 Hz, 2 H), 4.18 (t, ³J = 7.1 Hz, 2 H), 6.95 (td, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 2 H), 7.11 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2 H), 7.16 (dd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 2 H), 7.18-7.29 (m, 4 H), 7.40-7.46 (m, 2 H). **¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆):** δ 33.2 (CH₂), 49.0 (CH₂), 116.9 (CH^a), 120.5 (C_{quart}), 123.5 (2 CH), 126.0 (C_{quart}^a), 128.1 (CH^a), 128.4 (CH^a), 131.9 (CH^a), 132.1 (CH^a), 139.7 (C_{quart}), 146.0 (C_{quart}^a). **MS (MALDI-TOF) m/z:** 381.1 (M(⁷⁹Br)⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3061 (w), 2954 (w), 2924 (w), 2856 (w), 2584 (w), 1722 (w), 1593 (w), 1570 (w), 1485 (w), 1456 (s), 1442 (m), 1367 (w), 1332 (m), 1284 (m), 1247 (m), 1232 (w), 1178 (w), 1139 (w), 1126 (w), 1105 (w), 1070 (m), 1039 (m), 1010 (m), 962 (w), 927 (w), 840 (w), 804 (w), 742 (s), 727 (s), 696 (m), 671 (w), 646 (m). **EA ber. für C₂₀H₁₆BrNS [382.3]:** C 62.83, H 4.22, N 3.66, S 8.39; gef.: C 63.04, H 4.37, N 3.54, S 8.41.

10-(But-3-in-2-yl)-10H-phenothiazin (2n)



C₁₆H₁₃NS
251.35

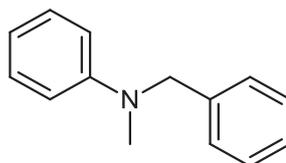
Die Synthese erfolgte analog zu **AV1**, wobei Dioxan als Cosolvens eingesetzt wurde. Hierbei wurde die Reaktion vor dem vollständigen Umsatz des Phenothiazins **1** abgebrochen, da kein weiterer Progress zu beobachten war. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 40:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnten 46 mg (0.18 mmol, 12 % Ausbeute) des Produkts in Form eines farblosen Feststoffes gewonnen werden.

Smp.: 122 °C. **¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆):** δ 1.74 (d, ³J = 7.1 Hz, 3 H), 3.21 (d, ⁴J = 2.5 Hz, 1 H), 5.05 (qd, ³J = 7.1 Hz, ⁴J = 2.5 Hz, 1 H), 7.01 (td, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2 H), 7.20 (dd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 2 H), 7.25 (ddd, ³J = 8.1 Hz, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 2 H), 7.54 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2 H). **¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆):** δ 20.5 (CH₃), 46.7 (CH), 75.4 (CH), 84.8 (C_{quart}), 118.1 (CH^a), 123.9 (CH^a), 127.0 (C_{quart}^a), 128.07 (CH^a), 128.08 (CH^a), 145.4 (C_{quart}^a). **EI MS (70 eV, m/z (%)):** 251 (M⁺, 15), 198 (C₁₂H₈NS⁺, 100). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3292 (m),

^aDoppelte Intensität.

3051 (w), 2958 (w), 2933 (w), 2854 (w), 2576 (w), 1944 (w), 1726 (w), 1589 (w), 1570 (w), 1458 (s), 1440 (s), 1373 (m), 1309 (w), 1286 (m), 1247 (s), 1232 (s), 1139 (m), 1122 (s), 1101 (w), 1076 (w), 1037 (m), 975 (w), 931 (w), 893 (w), 802 (w), 754 (s), 727 (m), 700 (w), 648 (s), 642 (s), 605 (w). **EA ber. für C₁₆H₁₃NS [251.4]:** C 76.46, H 5.21, N 5.57, S 12.76; gef.: C 76.40, H 4.93, N 5.74, S 12.93.

***N*-Benzyl-*N*-methylanilin¹⁹³ (2o)**



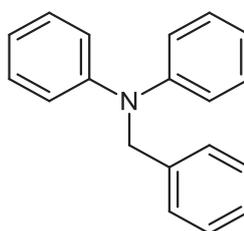
C₁₄H₁₅N

197.28

Die Synthese erfolgte analog zu **AV1**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnten 193 mg (0.978 mmol, 98 % Ausbeute) des Produkts in Form eines orangen Öles gewonnen werden.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 3.03 (s, 3 H), 4.57 (s, 2 H), 6.63 (tt, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 1 H), 6.72-6.80 (m, 2 H), 7.11-7.19 (m, 2 H), 7.20-7.27 (m, 2 H), 7.27-7.43 (m, 3 H). **¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆):** δ 38.9 (CH₃), 56.9 (CH₂), 113.2 (CH^a), 117.1 (CH), 127.5 (CH), 127.7 (CH^a), 129.3 (CH^a), 129.8 (CH^a), 140.3 (C_{quart}), 150.6 (C_{quart}). **EI MS (70 eV, m/z (%)):** 197 (M⁺, 100), 120 ((M-C₆H₅)⁺, 84), 91 (C₇H₇⁺, 93), 77 (C₆H₅⁺, 18).

***N*-Benzyl-*N*-phenylanilin¹⁹³ (2p)**



C₁₉H₁₇N

259.34

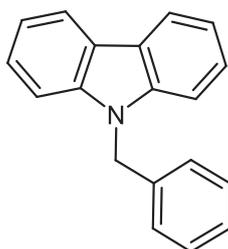
Die Synthese erfolgte analog zu **AV1**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnten

^aDoppelte Intensität.

87 mg (0.34 mmol, 34 % Ausbeute) des Produkts in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp.: 73-75 °C. **¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆):** δ 5.04 (s, 2 H), 6.92 (tt, ³J = 7.2 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2 H), 7.05-7.11 (m, 4 H), 7.17-7.35 (m, 7 H), 7.39 (dt, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 2 H). **¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ 56.7 (CH₂), 121.5 (CH^b), 122.2 (2 CH^a), 127.5 (CH^a), 127.6 (CH), 129.3 (CH^a), 130.1 (CH^b), 140.5 (C_{quat}), 149.1 (C_{quat}^a). **EI MS (70 eV, m/z (%)):** 259 (M⁺, 45), 182 ((M-C₆H₅)⁺, 23), 169 ((M-C₇H₈)⁺, 100), 168 ((M-C₇H₇)⁺, 98), 91 (C₇H₇⁺, 46), 77 (C₆H₅⁺, 16).

9-Benzyl-9H-carbazol¹⁹⁵ (2q)



C₁₉H₁₅N

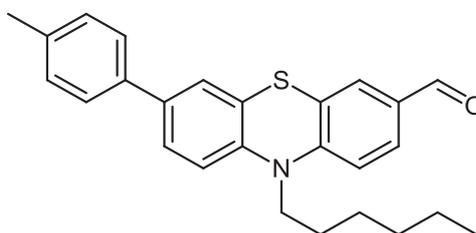
257.33

Die Synthese erfolgte analog zu **AV1**. Hierbei wurde die Reaktion vor dem vollständigen Umsatz des Carbazols abgebrochen, da kein weiterer Fortschritt zu beobachten war. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnten 74 mg (0.29 mmol, 29 % Ausbeute) des Produkts in Form eines farblosen Feststoffes gewonnen werden.

Smp.: 111-112 °C. **¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆):** δ 5.67 (s, 2 H), 7.14-7.32 (m, 7 H), 7.43 (ddd, ³J = 8.3 Hz, ³J = 7.2 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2 H), 7.56 (dt, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 2 H), 8.18 (dt, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 2 H). **¹³C NMR (75 MHz, Aceton-d₆):** δ 46.8 (CH₂), 110.1 (CH^a), 120.0 (CH^a), 121.1 (CH^a), 123.8 (C_{quat}^a), 126.7 (CH^a), 127.5 (CH^a), 128.1 (CH), 129.5 (CH^a), 138.8 (C_{quat}), 141.6 (C_{quat}^a). **EI MS (70 eV, m/z (%)):** 257 (M⁺, 71), 166 ((M-C₇H₇)⁺, 16), 91 (C₇H₇⁺, 100).

^aDoppelte Intensität. ^bVierfache Intensität.

5.3 Darstellung von 10-Hexyl-7-(*p*-tolyl)-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd¹⁹⁴ (**5e**)



C₂₆H₂₇NOS

401.56

Unter Schutzgasatmosphäre wurden Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) (23 mg, 2 mol%), Cäsiumcarbonat (1.04 g, 3.19 mmol) und *p*-Tolylboronsäure (163 mg, 1.20 mmol) vorgelegt. Das als Aldehyd funktionalisierte Bromphenothiazin-Derivat **5c** (392 mg, 1.00 mmol) wurde in 1,4-Dioxan (5 mL) gelöst und zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf 100 °C erwärmt und 14 h lang bei dieser Temperatur gerührt. Das Gemisch wurde mit Dichlormethan versetzt und mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Anschließend wurde die wässrige Phase mit Dichlormethan (4 x 2 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) gereinigt. Nach der Trocknung im Hochvakuum wurden 316 mg (0.787 mmol, 79 % Ausbeute) eines hellgelben blau fluoreszierenden Harzes erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 0.83-0.87 (m, 3 H), 1.25-1.35 (m, 4 H), 1.44-1.52 (m, 2 H), 1.83 (qd, ³*J* = 7.7 Hz, ³*J* = 6.0 Hz, 2 H), 2.35 (s, 3 H), 4.04 (t, ³*J* = 7.1 Hz, 2 H), 7.13 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1 H), 7.16 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1 H), 7.24 (d, ³*J* = 7.9 Hz, 2 H), 7.40 (d, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.48 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.50-7.52 (m, 2 H), 7.61 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1 H), 7.72 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1 H), 9.83 (s, 1 H). **¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆):** δ 14.2 (CH₃), 21.1 (CH₃), 23.3 (CH₂), 27.0 (CH₂), 27.4 (CH₂), 32.1 (CH₂), 48.4 (CH₂), 116.2 (CH), 117.5 (CH), 124.8 (C_{quart}), 125.1 (C_{quart}), 126.0 (CH), 126.8 (CH), 127.0 (CH^a), 128.5 (CH), 130.4 (CH^a), 130.9 (CH), 132.4 (C_{quart}), 137.2 (C_{quart}), 137.4 (C_{quart}), 137.7 (C_{quart}), 143.4 (C_{quart}), 151.2 (C_{quart}), 190.4 (CH). **MS (MALDI-TOF) m/z:** 401.4 (M⁺).

^aDoppelte Intensität.

5.4 Allgemeine Vorschrift (AV2) zur Reduktion von Aldehyden 5 zu den entsprechenden Alkoholen 6

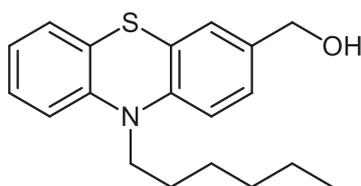
Unter Schutzgasatmosphäre wurde Lithiumaluminiumhydrid (2.0 Äquivalente) in trockenem Diethylether (1.0 mL/mmol) vorgelegt (genaue Mengenangaben sind der Tabelle 5.2 zu entnehmen). Der Suspension wurde eine Lösung bestehend des entsprechenden Aldehyds (**5a-e**, 1.0 Äquivalent) in trockenem Diethylether (1.0 mL/mmol) über 20 min zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde über 30 min auf 40 °C erhitzt und 3 h lang bei dieser Temperatur gerührt. Die Lösung wurde mittels eines Eisbades auf 0 °C gekühlt und langsam mit Wasser (1.0 mL/mmol) und verdünnter Salzsäure-Lösung (2 mL) versetzt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden einmal mit einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Aceton 10:1) an Kieselgel gereinigt.

Tabelle 5.2 Übersicht der Ansatzgrößen und Ausbeuten der Reduktion von Aldehyden zu Alkoholen.

Eintrag	Aldehyd	Einwaage	Stoffmenge	Ausbeute
1	5a	2.15 g	6.90 mmol	6a 1.58 g (78 %)
2	5b	8.44 g	15.0 mmol	6b 7.55 g (89 %)
3	5c	780 mg	2.00 mmol	6c 701 mg (89 %)
4	5d	6.43 g	10.0 mmol	6d 5.19 g (81 %)
5	5e	1.21 g	3.00 mmol	6e 1.11 g (92 %)

5.4.1 Spektroskopische Daten der Phenothiazinalkohole 6a-e

(10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methanol^[196] (**6a**)



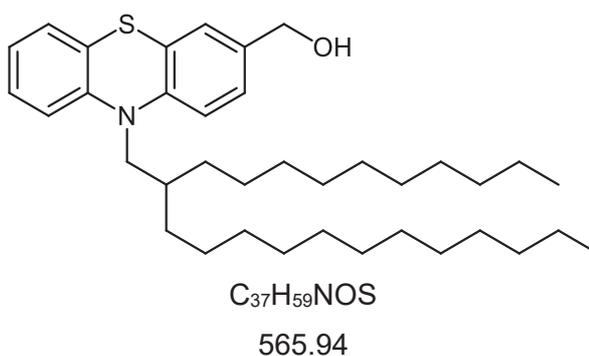
C₁₉H₂₃NOS

313.46

Die Synthese erfolgte analog zu **AV2**. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurden 1.58 g (5.04 mmol, 78 % Ausbeute) des Produkts in Form eines gelben Öles erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 0.82-0.87 (m, 3 H), 1.24-1.32 (m, 4 H), 1.41-1.48 (m, 2 H), 1.74-1.80 (m, 2 H), 3.91 (t, ³J = 7.0 Hz, 2 H), 4.10 (t, ³J = 5.8 Hz, 1 H), 4.50-4.54 (m, 2 H), 6.91 (td, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1 H), 6.96 (d, ³J = 8.3 Hz, 1 H), 6.99 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1 H), 7.11-7.13 (m, 2 H), 7.14-7.21 (m, 2 H). **¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆):** δ 14.3 (CH₃), 23.3 (CH₂), 27.1 (CH₂), 27.5 (CH₂), 32.2 (CH₂), 47.8 (CH₂), 63.9 (CH₂), 116.3 (CH), 116.5 (CH), 123.1 (CH), 125.3 (C_{quart}), 125.4 (C_{quart}), 126.4 (CH), 126.7 (CH), 127.9 (CH), 128.2 (CH), 137.7 (C_{quart}), 144.9 (C_{quart}), 145.4 (C_{quart}). **MS (MALDI-TOF) m/z:** 313.4 (M⁺). **UV/Vis (CH₂Cl₂):** λ_{\max} (ϵ) [nm] = 260 (43000), 313 (6000). **Fluoreszenz (CH₂Cl₂):** λ_{\max} [nm] = 448. **E_{1/2}^{0/+1}, E_{1/2}^{+1/+2} vs NHE [mV]:** 910, 1650.

[10-(2-Decyltetradecyl)-10H-phenothiazin-3-yl]methanol (**6b**)



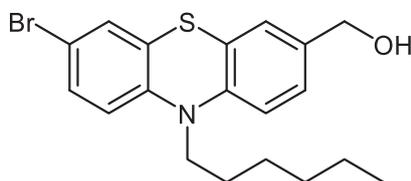
Die Synthese erfolgte analog zu **AV2**. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurden 7.55 g (13.3 mmol, 89 % Ausbeute) des Produkts in Form eines gelben Öles erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.84-0.93 (m, 6 H), 1.20-1.46 (m, 40 H), 1.94-2.03 (m, 1 H), 3.83 (d, ³J = 7.1 Hz, 2 H), 4.50-4.57 (m, 2 H), 6.92 (td, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1 H), 6.98 (d, ³J = 8.1 Hz, 1 H), 7.02 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1 H), 7.13-7.22 (m, 4 H). **¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆):** δ 14.4 (CH₃^a), 23.4 (CH₂^a), 26.9 (CH₂^a), 30.1 (CH₂), 30.2 (CH₂^a), 30.33 (CH₂^a), 30.39 (CH₂^a), 30.40 (CH₂^a), 30.42 (CH₂), 30.7 (CH₂^a), 32.2 (CH₂^a), 32.7 (CH₂^a), 35.3 (CH), 52.1 (CH₂), 64.0 (CH₂), 116.8 (CH), 117.0 (CH), 123.1 (CH), 126.1 (C_{quart}), 126.3 (C_{quart}), 126.5 (CH), 126.7 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 137.8 (C_{quart}), 145.5 (C_{quart}), 146.8 (C_{quart}). **MS (MALDI-TOF) m/z:** 565.3 (M⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3290 (w), 3065 (w), 3011 (w), 2953 (m), 2920 (s), 2851 (s), 2739 (w), 1638 (w), 1605 (w), 1578 (w), 1560 (w), 1495 (m), 1460 (s), 1443 (m), 1423 (w), 1412 (w), 1377 (w), 1337 (m), 1287 (m), 1250 (m), 1215 (m), 1132 (w), 1105 (w), 1038 (w), 1012 (w), 978 (w), 924 (w), 883 (w), 841 (w), 812 (m), 777 (w), 743 (s), 719 (m), 692 (m), 679 (m), 638

^aDoppelte Intensität.

(w). **EA ber. für C₃₇H₅₉NOS [565.9]:** C 78.52, H 10.51, N 2.47, S 5.67; gef.: C 78.77, H 10.79, N 2.45, S 5.28.

(7-Brom-10-hexyl-10H-phenothiazin-3-yl)methanol (6c)



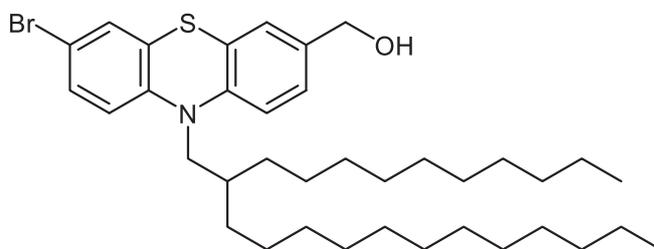
C₁₉H₂₂BrNOS

392.35

Die Synthese erfolgte analog zu **AV2**. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurden 701 mg (1.79 mmol, 89 % Ausbeute) eines gelben Öles erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.80-0.89 (m, 3 H), 1.19-1.33 (m, 4 H), 1.39-1.51 (m, 2 H), 1.69-1.83 (m, 2 H), 3.91 (t, ³J = 7.0 Hz, 2 H), 4.14 (t, ³J = 5.8 Hz, 1 H), 4.53 (dt, ³J = 5.8 Hz, ⁴J = 0.7 Hz, 2 H), 6.94 (d, ³J = 8.6 Hz, 1 H), 6.98 (d, ³J = 8.3 Hz, 1 H), 7.13 (dq, ⁴J = 1.9 Hz, ⁴J = 0.5 Hz, 1 H), 7.18 (ddt, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, ⁵J = 0.7 Hz, 1 H), 7.27 (d, ⁴J = 2.3 Hz, 1 H), 7.31 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.3 Hz, 1 H). **¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆):** δ 14.2 (CH₃), 23.3 (CH₂), 27.1 (CH₂), 27.4 (CH₂), 32.1 (CH₂), 47.9 (CH₂), 63.9 (CH₂), 114.6 (C_{quart}), 116.6 (CH), 118.0 (CH), 124.4 (C_{quart}), 126.5 (CH), 127.0 (CH), 128.0 (C_{quart}), 129.9 (CH), 130.9 (CH), 138.2 (C_{quart}), 144.6 (C_{quart}), 145.8 (C_{quart}). **MS (MALDI-TOF) m/z:** 393.0 (M(⁸¹Br)⁺). **IR:** ν̄ [cm⁻¹] = 2953 (w), 2924 (w), 2853 (w), 1603 (w), 1568 (w), 1493 (w), 1458 (s), 1409 (w), 1329 (m), 1377 (w), 1329 (m), 1296 (w), 1267 (m), 1240 (s), 1227 (m), 1196 (w), 1153 (w), 1142 (w), 1105 (m), 1080 (m), 934 (w), 868 (w), 804 (s), 770 (m), 741 (w), 725 (w), 706 (w), 691 (w), 648 (w), 631 (w). **EA ber. für C₁₉H₂₂BrNOS [392.4]:** C 58.16, H 5.65, N 3.57, S 8.17; gef.: C 58.39, H 5.69, N 3.55, S 8.23.

[7-Brom-10-(2-decyltetradecyl)-10H-phenothiazin-3-yl]methanol (6d)



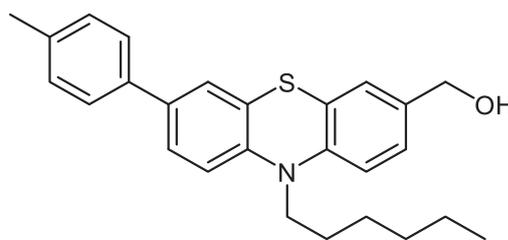
C₃₇H₅₈BrNOS

644.84

Die Synthese erfolgte analog zu **AV2**. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurden 5.19 g (8.05 mmol, 81 % Ausbeute) des Produkts in Form eines gelben Öles erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.84-0.93 (m, 6 H), 1.14-1.48 (m, 40 H), 1.98 (quin, $^3J = 6.4$ Hz, 1 H), 3.81 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 2 H), 4.13 (t, $^3J = 5.8$ Hz, 1 H), 4.54 (d, $^3J = 5.7$ Hz, 2 H), 6.94 (d, $^3J = 9.0$ Hz, 1 H), 6.99 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1 H), 7.15 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1 H), 7.19 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 1 H), 7.26-7.33 (m, 2 H). **¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆):** δ 14.41 (CH₃^a), 23.4 (CH₂^a), 26.8 (CH₂^a), 30.11 (CH₂), 30.13 (CH₂), 30.32 (CH₂), 30.34 (CH₂), 30.37 (CH₂), 30.40 (CH₂^b), 30.43 (CH₂), 30.7 (CH₂^b), 32.1 (CH₂^a), 32.7 (CH₂^a), 35.3 (CH), 52.2 (CH₂), 63.9 (CH₂), 114.6 (C_{quart}), 117.0 (CH), 118.4 (CH), 125.3 (C_{quart}), 126.6 (CH), 126.9 (CH), 128.8 (C_{quart}), 130.1 (CH), 130.8 (CH), 138.2 (C_{quart}), 145.0 (C_{quart}), 146.2 (C_{quart}). **MS (MALDI-TOF) m/z:** 644.3 (M⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2953 (w), 2920 (s), 2851 (m), 1603 (w), 1495 (w), 1456 (s), 1410 (w), 1391 (w), 1377 (w), 1333 (w), 1267 (w), 1252 (m), 1215 (w), 1107 (w), 1045 (w), 868 (w), 806 (m), 770 (w), 720 (w), 631 (w). **EA ber. für C₃₇H₅₈BrNOS [644.8]:** C 68.92, H 9.07, N 2.17, S 4.97; gef.: C 69.04, H 8.75, N 2.07, S 4.62.

[10-Hexyl-7-(*p*-tolyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl]methanol (6e)



C₂₆H₂₉NOS

403.58

Die Synthese erfolgte analog zu **AV2**. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurden 1.11 g (2.75 mmol, 92 % Ausbeute) des Produkts in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

Smp.: 73-78 °C. **¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆):** δ 0.83-0.89 (m, 3 H), 1.26-1.35 (m, 4 H), 1.43-1.52 (m, 2 H), 1.76-1.75 (m, 2 H), 2.34 (s, 3 H), 3.95 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 2 H), 4.11 (t, $^3J = 5.8$ Hz, 1 H), 4.53 (d, $^3J = 5.9$ Hz, 2 H), 6.98 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1 H), 7.06 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1 H), 7.15 (d, $^4J = 1.9$ Hz, 1 H), 7.17 (dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 1 H), 7.20-7.25 (m, 2 H), 7.39 (d, $^4J = 2.2$ Hz, 1 H), 7.44 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.2$ Hz, 1 H), 7.48-7.51 (m, 2 H). **¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆):** δ 14.3 (CH₃), 21.0 (CH₃), 23.3 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.5 (CH₂), 32.2 (CH₂), 47.8 (CH₂), 64.0 (CH₂), 116.3 (CH), 116.7 (CH), 124.9 (C_{quart}), 125.8 (CH), 126.4 (CH), 126.5 (CH), 126.8 (CH), 126.9 (CH^a), 130.3 (CH^a), 135.9 (C_{quart}), 137.4 (C_{quart}), 137.75 (C_{quart}), 137.77 (C_{quart}), 137.78 (C_{quart}), 144.8 (C_{quart}), 145.4 (C_{quart}). **MS (MALDI-TOF) m/z:** 403.3 (M⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3306 (w), 3281 (w), 3022 (w), 2951 (m), 2922 (m), 2855 (m), 2733 (w), 1899 (w), 1867 (w), 1755 (w), 1709 (w), 1607 (w), 1697 (m), 1468 (s), 1412 (m), 1389 (m), 1377 (m), 1360 (m), 1331 (m), 1296 (m), 1275 (m),

^aDoppelte Intensität. ^bDreifache Intensität

1242 (s), 1227 (m), 1196 (m), 1161 (m), 1146 (m), 1107 (m), 1016 (m), 943 (w), 914 (w), 881 (m), 802 (s), 770 (m), 725 (m), 685 (w), 665 (w), 642 (w), 625 (w). **EA ber. für C₂₆H₂₉NOS [403.6]:** C 77.38, H 7.24, N 3.47, S 7.95; gef.: C 77.13, H 7.14, N 3.47, S 8.05.

5.5 Darstellung der 10*H*-Phenothiazin-carbaldehyde 8a-b

5.5.1 Methode 1: Direkte Transformation

5.5.1.1 Allgemeine Vorschrift (AV3) zur direkten Darstellung *N*-unsubstituierter Carbaldehyde 9a-b

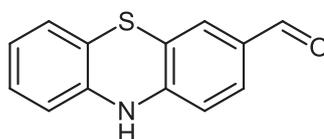
Natriumhydrid (1.1 Äquivalente) wurde in einem Schlenkrohr getrocknet. Die Bromderivate **8a,b** (1.0 Äquivalent) und Diethylether (3 mL/mmol) wurden hinzugegeben und bei 40 °C gerührt (Einwaagen in Tabelle 5.3). Nach 1 h Reaktionszeit wurde die Reaktion auf Raumtemperatur abkühlen lassen und Tetramethylethyldiamin (1.0 Äquivalent) hinzugegeben. Nach 10 min wurde *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan, 1.0 Äquivalent) langsam hinzugegeben und 90 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Dimethylformamid (1.5 Äquivalente) langsam hinzugegeben und weitere 2 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Durch die Zugabe von destilliertem Wasser wurde die Reaktion beendet. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Diethylether extrahiert. Nach Vereinigung der organischen Phasen wurden diese mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, der Niederschlag abfiltriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat 3:1) gereinigt.

Tabelle 5.3: Übersicht zu den Einwaagen und Ausbeuten der direkten Transformation bromierter 10*H*-Phenothiazine **7a,b** zu Carbaldehyden.

Eintrag	Phenothiazinderivat	Einwaage	Stoffmenge	Ausbeute
1	7a	554 mg	2.0 mmol	8a 285 mg (63 %)
2	7b	1.07 g	3.0 mmol	8b 468 mg (51 %)

5.5.1.2 Spektroskopische Daten der *N*-unsubstituierter Carbaldehyde 8a-b

10*H*-Phenothiazin-3-carbaldehyd^[197] (8a)



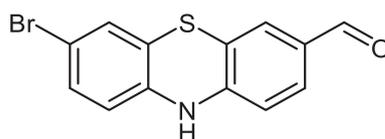
C₁₃H₉NOS

227.28

Die Synthese erfolgte analog zu **AV3**. Nach dem Trocknen wurden 285 mg (1.26 mmol, 63 % Ausbeute) eines farblosen Feststoffes erhalten, der jedoch schnell oxidierte und sich braun färbte.

Smp.: 193-195 °C. **¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆):** δ 6.69-6.75 (m, 1 H), 6.79 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1 H), 6.80-6.91 (m, 1 H), 6.95 (ddd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, ⁵J = 0.8 Hz, 1 H), 7.01 (dddd, ³J = 7.9 Hz, ³J = 7.2 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, ⁵J = 0.6 Hz, 1 H), 7.39-7.43 (m, 1 H), 7.51 (ddd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, ⁵J = 0.8 Hz, 1 H), 8.41 (s, 1 H), 9.71 (s, 1 H). **¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆):** δ 115.0 (CH), 116.0 (CH), 117.6 (C_{quart}), 118.8 (C_{quart}), 124.1 (CH), 127.2 (CH), 128.2 (CH), 128.6 (CH), 131.1 (CH), 132.4 (C_{quart}), 141.0 (C_{quart}), 148.3 (C_{quart}), 190.0 (CH). **EI MS (70 eV, m/z (%)):** 227 (M⁺, 100), 198 (C₁₂H₈NS⁺, 40), 167 (37), 154 (19).

7-Brom-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd (8b)



C₁₃H₈BrNOS

306.18

Die Synthese erfolgte analog zu **AV3**. Nach dem Trocknen wurden 468 mg (1.53 mmol, 51 % Ausbeute) eines orange braunen, fluoreszierenden Feststoffes erhalten.

Smp.: 222 °C. **¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆):** δ 6.67 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H), 6.79 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 2.3 Hz, 1 H), 7.12 (t, ³J = 2.2 Hz, 1 H), 7.15 (ddd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H), 7.42 (t, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H), 7.53 (dt, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1 H), 8.50 (br, 1 H), 9.73 (s, 1 H). **¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆):** δ 115.20 (C_{quart}), 115.21 (CH), 115.3 (CH), 117.4 (CH), 118.0 (C_{quart}), 120.3 (C_{quart}), 128.3 (CH), 129.3 (CH), 131.3 (CH), 132.7 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 147.7 (C_{quart}), 190.0 (CH). **EI MS (70 eV, m/z (%)):** 307 (M(⁸¹Br)⁺, 100), 305 (M(⁷⁹Br)⁺, 90), 277 ((M-CHO(⁸¹Br))⁺, 17), 275 ((M-CHO(⁷⁹Br))⁺, 16), 226 ((M-Br)⁺, 53), 198 (C₁₂H₈NS⁺, 51),

197 (C₁₂H₇NS⁺, 35), 153 (20), 99 (28). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3399 (w), 3319 (w), 3184 (w), 3092 (w), 3003 (w), 2828 (w), 1667 (m), 1593 (m), 1557 (m), 1506 (m), 1468 (s), 1408 (m), 1381 (m), 1327 (w), 1304 (s), 1287 (m), 1246 (w), 1202 (s), 1148 (m), 1092 (w), 1069 (w), 910 (w), 880 (w), 853 (w), 822 (m), 795 (s), 727 (m), 716 (w), 667 (w), 638 (m). **EA ber. für C₁₃H₈BrNOS [306.2]:** C 51.00, H 2.63, N 4.57, S 10.47; gef.: C 50.72, H 2.65, N 4.39, S 10.72.

5.5.2 Methode 2: Über die Schützung des Amins

5.5.2.1 Allgemeine Vorschrift (AV4) zur Einführung der Boc-Schutzgruppe an 10H-Phenothiazinen

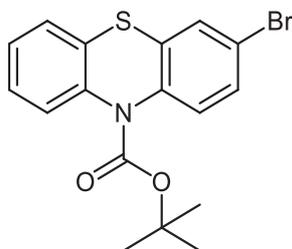
Der 10H-Phenothiazinderivat (**7a,b**, 1.0 Äquivalent) und Di-*tert*-butyldicarbonat (1.2 Äquivalente) wurden in Dichlormethan (7 mL/mmol) suspendiert und mit 4-Dimethylaminopyridin (10 mol%) versetzt (Einwaagen in Tabelle 5.4). Dabei färbte sich die bislang gelbe Reaktionsmischung orange und eine Gasentwicklung wurde beobachtet. Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Gemisch vom Lösungsmittel befreit und das Rohprodukt säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) an Kieselgel gereinigt.

Tabelle 5.4 Übersicht zu den Einwaagen und Ausbeuten der Boc-Schützung von freien 10H-Phenothiazinen.

Eintrag	Phenothiazinderivat	Einwaage	Stoffmenge	Ausbeute
1	7a	831 mg	2.99 mmol	7c 1.03 g (91 %)
2	7b	3.57 g	10.0 mmol	7d 3.98 g (87 %)

5.5.2.2 Spektroskopische Daten der Boc-geschützten Phenothiazine 7c-d

tert-Butyl-3-bromo-10H-phenothiazin-10-carboxylat (**7c**)

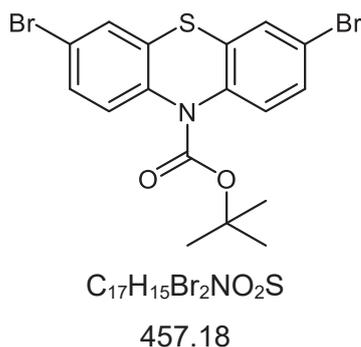


378.28

Die Synthese erfolgte analog zu **AV4**. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurden 1.03 g (2.73 mmol, 91 % Ausbeute) Produkt als farbloser Feststoff erhalten.

Smp.: 140 °C. **¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆):** δ 1.48 (s, 9 H), 7.25 (td, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 1 H), 7.36 (ddd, $^3J = 8.1$ Hz, $^3J = 7.4$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz, 1 H), 7.43 (ddd, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz, $^5J = 0.5$ Hz, 1 H), 7.47-7.57 (m, 2 H), 7.58-7.63 (m, 2 H). **¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆):** δ 28.2 (CH₃^a), 82.8 (C_{quart}), 119.5 (C_{quart}), 127.3 (CH), 127.9 (CH), 128.2 (CH), 128.4 (CH), 129.9 (CH), 130.4 (CH), 130.6 (CH), 131.8 (C_{quart}), 135.2 (C_{quart}), 139.5 (C_{quart}), 139.6 (C_{quart}), 152.4 (C_{quart}). **EI MS (70 eV, m/z (%)):** 379 (M(⁸¹Br)⁺, 3), 377 (M(⁷⁹Br)⁺, 4), 323 ((M(⁸¹Br)-C₄H₉)⁺, 16), 321 ((M(⁷⁹Br)-C₄H₉)⁺, 15), 278 (C₁₂H₈(⁸¹Br)NS⁺, 45), 276 (C₁₂H₈(⁷⁹Br)NS⁺, 45), 198 (C₁₂H₈NS⁺, 37), 154 (C₆H₃Br⁺, 10), 57 (C₄H₉⁺, 100). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3819 (w), 3647 (w), 3526 (w), 3098 (w), 2976 (w), 2928 (w), 1707 (s), 1477 (m), 1462 (s), 1391 (m), 1368 (m), 1335 (s), 1304 (m), 1283 (m), 1260 (m), 1231 (s), 1171 (s), 1146 (s), 1128 (m), 1094 (w), 1074 (m), 1044 (m), 1022 (s), 953 (m), 920 (w), 849 (m), 833 (m), 814 (m), 775 (w), 739 (m), 714 (m), 700 (w), 665 (m). **EA ber. für C₁₇H₁₆BrNO₂S [378.3]:** C 53.98, H 4.26, N 3.70, S 8.48; gef.: C 54.18, H 4.30, N 3.73, S 8.56.

tert-Butyl-3,7-dibrom-10H-phenothiazin-10-carboxylat^[198] (7d)



Die Synthese erfolgte analog zu **AV4**. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurden 3.98 g (8.71 mmol, 87 % Ausbeute) Produkt als farbloser Feststoff erhalten.

Smp.: 158 °C. **¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆):** δ 1.48 (s, 9 H), 7.53 (d, $^3J = 1.9$ Hz, 2 H), 7.54 (d, $^4J = 0.8$ Hz, 2 H), 7.62 (dd, $^3J = 1.9$ Hz, $^4J = 0.7$ Hz, 2 H). **¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆):** δ 28.1 (CH₃^a), 83.4 (C_{quart}), 119.7 (C_{quart}^b), 129.9 (CH^b), 130.5 (CH^b), 130.9 (CH^b), 134.3 (C_{quart}^b), 138.9 (C_{quart}^b), 152.1 (C_{quart}). **EI MS (70 eV, m/z (%)):** 457 (M⁺, 2), 357 (40), 354 (C₁₂H₆Br₂NS⁺, 20), 276 (C₁₂H₆BrNS⁺, 17), 197 (C₁₂H₆NS²⁺, 26), 57 (C₄H₉, 100).

^aDreifache Intensität. ^bDoppelte Intensität.

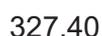
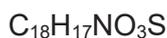
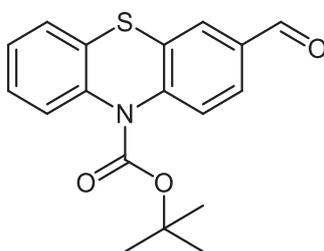
5.5.2.3 Allgemeine Vorschrift (AV5) zur Herstellung von Aldehyden aus den entsprechenden Bromiden

Unter Schutzgasatmosphäre wurden 1.5 mL THF pro mmol Bromidderivat **7c,d** vorgelegt und mittels eines Trockeneis-Aceton-Bades auf -78 °C gekühlt. Dazu wurden *n*-Butyllithium (1.0 Äquivalent, 1.6 M in Hexan) und TMEDA (1.0 Äquivalent) jeweils langsam zugetropft und die Reaktionslösung 15 min lang bei -78 °C gerührt. Nach Zugabe des Bromidderivates (**7c,d**, 1.0 Äquivalent, genaue Einwaagen in Tabelle 5.5), wurde die Lösung 45 min lang bei -78 °C gerührt. Anschließend wurde DMF (1.5 Äquivalente) langsam zugetropft und weitere 120 min bei -78 °C gerührt. Die Lösung färbte sich hierbei von gelb nach rot. Der Reaktionsansatz wurde mit einigen Millilitern destillierten Wassers versetzt und zum Abschließen der Reaktion 40 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Die wässrige Phase wurde viermal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte mittels Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) an Kieselgel.

Tabelle 5.5 Übersicht zu den Einwaagen und Ausbeuten bei der Reaktion von Bromidderivaten zu Aldehyden.

Eintrag	Bromidderivat	Einwaage	Stoffmenge	Ausbeute
1	7c	566 mg	1.50 mmol	8c 363 mg (74 %)
2	7d	1.37 g	3.00 mmol	8d 682 mg (56 %)

tert-Butyl-3-formyl-10*H*-phenothiazin-10-carboxylat (**8c**)

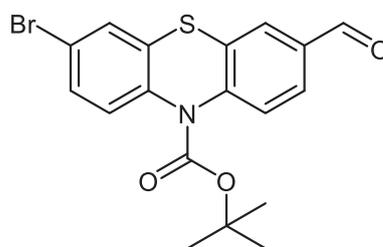


Die Synthese erfolgte analog zu **AV5**. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurden 363 mg (1.11 mmol, 74 % Ausbeute) des Produkts als gelb-orange fluoreszierender Feststoff erhalten.

Smp.: 105 °C. **¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆):** δ 1.50 (s, 9 H), 7.27 (td, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 1 H), 7.36-7.41 (m, 1 H), 7.45 (dd, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 1 H), 7.65 (dd, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J =$

1.3 Hz, 1 H), 7.83 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1 H), 7.89 (dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 1 H), 7.95 (d, $^4J = 1.8$ Hz, 1 H), 10.02 (s, 1 H). **$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, Aceton- d_6):** δ 28.2 (CH_3^a), 83.2 (C_{quart}), 127.5 (CH), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 128.4 (CH), 128.5 (CH), 128.9 (CH), 129.4 (CH), 131.7 (C_{quart}), 133.9 (C_{quart}), 135.5 (C_{quart}), 139.1 (C_{quart}), 144.9 (C_{quart}), 152.2 (C_{quart}), 191.5 (CH). **EI MS (70 eV, m/z (%)):** 327 (M^+ , 5), 270 ($(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9)^+$, 18), 227 ($(\text{M}-\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)^+$, 84), 198 ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{NS}^+$, 40), 57 (C_4H_9^+ , 100). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3003 (w), 2976 (w), 2928 (w), 2833 (w), 2806 (w), 2756 (w), 2716 (w), 2359 (w), 1707 (s), 1699 (s), 1595 (w), 1562 (w), 1489 (w), 1468 (s), 1445 (w), 1393 (w), 1368 (m), 1329 (s), 1287 (m), 1263 (m), 1234 (s), 1194 (m), 1157 (s), 1128 (m), 1090 (w), 1043 (m), 1024 (m), 1001 (w), 955 (w), 905 (w), 883 (m), 870 (w), 841 (m), 810 (w), 750 (s), 737 (w), 719 (m), 689 (w), 662 (m). **EA ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{S}$ [327.4]:** C 66.03, H 5.23, N 4.28, S 9.79; gef.: C 65.84, H 5.24, N 4.21, S 10.03.

tert-Butyl-3-brom-7-formyl-10H-phenothiazin-10-carboxylat (8d)



$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{BrNO}_3\text{S}$

406.29

Die Synthese erfolgte analog zu **AV5**. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurden 682 mg (1.68 mmol, 56 % Ausbeute) des Produktes als hellgelber fluoreszierender Feststoff erhalten.

Smp.: 115-117 °C. **$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, Aceton- d_6):** δ 1.51 (s, 9 H), 7.54 (dd, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 2.2$ Hz, 1 H), 7.59 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 1 H), 7.65 (d, $^4J = 2.0$ Hz, 1 H), 7.83 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1 H), 7.91 (dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 1 H), 7.96 (d, $^4J = 1.8$ Hz, 1 H), 10.02 (s, 1 H). **$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Aceton- d_6):** δ 28.3 (CH_3^a), 83.6 (C_{quart}), 119.9 (C_{quart}), 128.7 (CH), 129.0 (CH), 129.5 (CH), 129.9 (CH), 130.6 (CH), 131.0 (CH), 133.1 (C_{quart}), 134.3 (C_{quart}), 135.7 (C_{quart}), 138.5 (C_{quart}), 144.6 (C_{quart}), 151.9 (C_{quart}), 191.4 (CH). **EI MS (70 eV, m/z (%)):** 407 ($\text{M}^{(81}\text{Br})^+$, 1), 405 ($\text{M}^{(79}\text{Br})^+$, 1), 304 ($\text{C}_{13}\text{H}_7\text{BrNOS}^+$, 15), 226 ($\text{C}_{13}\text{H}_8\text{NOS}^+$, 17), 198 ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{NS}^+$, 9), 57 (C_4H_9^+ , 100). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2988 (w), 2718 (w), 1697 (s), 1663 (w), 1591 (w), 1570 (w), 1558 (w), 1368 (w), 1319 (m), 1294 (m), 1254 (w), 1236 (m), 1192 (m), 1157 (s), 1140 (s), 1092 (w), 1076 (m), 1043 (w), 1022 (m), 953 (w), 903 (w), 881 (w), 833 (m), 820 (w), 806 (w), 689 (m), 650 (w). **EA ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{BrNO}_3\text{S}$ [406.3]:** C 53.21, H 3.97, N 3.45, S 7.89; gef.: C 53.49, H 4.07, N 3.45, S 7.99.

^aDreifache Intensität.

5.5.2.4 Allgemeine Synthesevorschrift (AV6) zur Entfernung der Boc-Schutzgruppe

In einem Rundkolben mit Rückflusskühler wurde das geschützte Phenothiazin **8c,d** (1.0 Äquivalent, genaue Einwaagen in Tabelle 5.6) vorgelegt und in Dichlormethan (1.0 mL/mmol) gelöst. Dazu wurde Trifluoressigsäure (1.0 mL/mmol) getropft und die Reaktionslösung wurde 3 h lang zum Rückfluss erhitzt. Das Gemisch wurde mit destilliertem Wasser (1.0 mL) versetzt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (5 x 1 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden einmal mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt. Die spektroskopische Daten sind dem Kapitel 4.5.1.2 zu entnehmen.

Tabelle 5.6 Übersicht zu den Einwaagen und Ausbeuten der *Boc*-Schätzung von freien 10*H*-Phenothiazinen.

Eintrag	Phenothiazinderivat	Einwaage	Stoffmenge	Ausbeute
1	8c	164 mg	0.501 mmol	8a 72 mg (63 %)
2	8d	366 mg	0.901 mmol	8b 168 mg (61 %)

5.6 Darstellung nichtkonjugierter Diphenothiazine 9

5.6.1 Darstellung mittels der T3P-aktivierten Kondensation

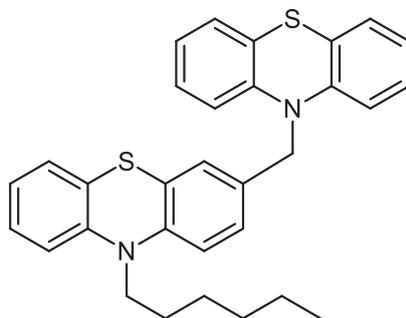
5.6.1.1 Allgemeine Vorschrift (AV7) zur Kondensation zweier Phenothiazine

Unter Schutzgasatmosphäre wurde eine Alkoholverbindung **6** (1.5 Äquivalente, genaue Einwaagen in Tabelle 5.7) in 1,4-Dioxan gelöst und vorgelegt und langsam T3P (1.5 Äquivalente, 50 w% in Toluol) zugetropft. Die Reaktionslösung wurde mittels Eisbad auf 0 °C gekühlt und 10 min lang gerührt. Dazu wurde das entsprechende *N*-unsubstituierte Phenothiazin (**1,7a,8a,b**, 1.0 Äquivalent) gegeben bevor der Ansatz mehrere Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt wurde. Anschließend wurden einige Milliliter destilliertes Wasser zum Beenden der Reaktion hinzugefügt. Die wässrige Phase wurde viermal mit Dichlormethan extrahiert und anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

Tabelle 5.7: Ansatzgrößen und Reaktionszeiten der Kondensation eines Phenothiazinalkohols **6** mit einem unsubstituierten Phenothiazin (**1,7a,8a,b**).

Eintrag	Phenothiazinalkohol	<i>N</i> -unsubstituiertes Phenothiazin	Reaktionszeit	Ausbeute
1	6a 235 mg (0.750 mmol)	1 100 mg (0.502 mmol)	3 h	9a 159 mg (64 %)
2	6a 1.41 g (4.50 mmol)	7a 830 mg (3.00 mmol)	2 h	9b 1.21 g (70 %)
3	6a 398 mg (1.27 mmol)	8a 193 mg (0.849 mmol)	5 h	9c 270 mg (61 %)
4	6c 824 mg (2.10 mmol)	7a 397 mg (1.40 mmol)	24 h	9d 685 mg (75 %)
5	6e 303 mg (0.751 mmol)	1 100 mg (0.502 mmol)	4 h	9e 186 mg (64 %)
6	6c 510 mg (1.30 mmol)	8b 265 mg (0.866 mmol)	24 h	9g 385 mg (65 %)

5.6.1.1 Spektroskopische Date der nichtkonjugierten Diphenothiazine 9a-e,g

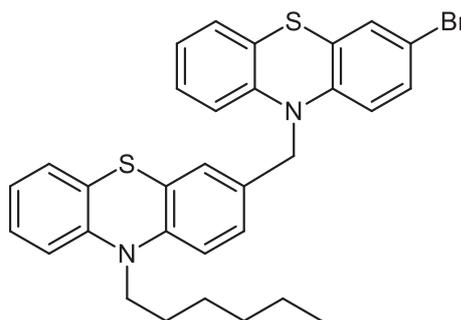
3-[(10*H*-Phenothiazin-10-yl)methyl]-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (9a)

494.71

Die Synthese erfolgte analog zu **AV7**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnten 159 mg (0.321 mmol, 64 % Ausbeute) des Produkts in Form eines farblosen Feststoffes gewonnen werden.

Smp.-Bereich: 45-54 °C. **¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆, -10 °C):** δ 0.80-0.84 (m, 3 H), 1.18-1.30 (m, 4 H), 1.35-1.46 (m, 2 H), 1.73 (quin, ³*J* = 7.6 Hz, 2 H), 3.88 (t, ³*J* = 7.1 Hz, 2 H), 5.08 (s, 2 H), 6.79 (dd, ³*J* = 8.3 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 2 H), 6.89 (td, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 2 H), 6.92 (td, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 1 H), 6.95-6.98 (m, 1 H), 7.01 (dd, ³*J* = 8.2 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 1 H), 7.04 (ddd, ³*J* = 8.2 Hz, ³*J* = 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 2 H), 7.10-7.15 (m, 5 H), 7.19 (ddd, ³*J* = 8.5 Hz, ³*J* = 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1 H). **¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆):** δ 14.3 (CH₃), 23.3 (CH₂), 27.1 (CH₂), 27.5 (CH₂), 32.2 (CH₂), 47.8 (CH₂), 51.7 (CH₂), 116.5 (CH), 116.6 (CH), 116.7 (CH^a), 123.2 (CH), 123.5 (CH^a), 124.2 (C_{quart}^a), 125.1 (C_{quart}), 125.7 (C_{quart}), 126.3 (CH), 126.8 (CH), 127.6 (CH^a), 128.0 (CH), 128.2 (CH^a), 128.3 (CH), 132.0 (C_{quart}), 145.2 (C_{quart}), 145.5 (C_{quart}^a), 146.1 (C_{quart}). **MS (MALDI-TOF) m/z:** 494.1 (M⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3009 (w), 2953 (w), 2924 (w), 2853 (w), 1593 (w), 1572 (w), 1489 (w), 1460 (s), 1441 (m), 1410 (w), 1364 (m), 1331 (w), 1285 (m), 1252 (s), 1219 (m), 1190 (w), 1161 (w), 1130 (w), 1105 (m), 1040 (w), 1030 (w), 1007 (w), 964 (w), 926 (w), 881 (w), 853 (w), 808 (m), 743 (s), 727 (m), 689 (w), 671 (w), 642 (w). **EA ber. für C₃₁H₃₀N₂S₂ [494.7]:** C 75.26, H 6.11, N 5.66, S 12.96; gef.: C 75.11, H 6.28, N 5.38, S 12.98. **UV/Vis (CH₂Cl₂):** λ_{max} (ε) [nm]: 258 (65000), 315 (10000). **Fluoreszenz (CH₂Cl₂):** λ_{max} [nm]: 445. **E_{1/2}^{0/+1}, E_{1/2}^{+1/+2} vs NHE [mV]:** 920, 1080.

^aDoppelte Intensität.

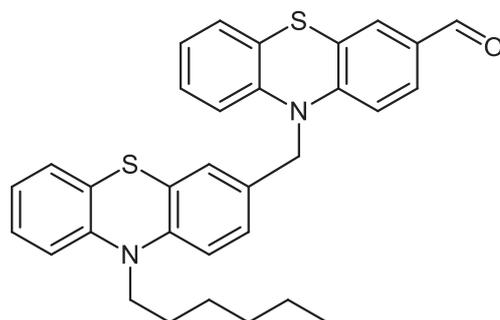
3-Bromo-10-[(10-hexyl-10H-phenothiazin-3-yl)methyl]-10H-phenothiazin (9b)

573.61

Die Synthese erfolgte analog zu **AV7**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 40:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnten 1.20 g (2.10 mmol, 70 % Ausbeute) des Produkts in Form eines farblos-gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp.-Bereich: 50-60 °C. **¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆, -15 °C):** δ 0.80-0.83 (m, 3 H), 1.20-1.29 (m, 4 H), 1.37-1.45 (m, 2 H), 1.69-1.77 (m, 2 H), 3.88 (t, ³J = 7.1 Hz, 2 H), 5.07 (s, 2 H), 6.70 (d, ³J = 8.7 Hz, 1 H), 6.81 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1 H), 6.90-6.96 (m, 2 H), 6.98 (d, ³J = 8.2 Hz, 1 H), 6.99-7.04 (m, 1 H), 7.06-7.09 (m, 1 H), 7.10-7.14 (m, 4 H), 7.17-7.21 (m, 2 H), 7.29 (d, ⁴J = 2.3 Hz, 1 H). **¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆):** δ 14.3 (CH₃), 23.3 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.5 (CH₂), 32.2 (CH₂), 47.8 (CH₂), 51.8 (CH₂), 115.0 (C_{quart}), 116.5 (CH), 116.6 (CH), 116.9 (CH), 118.2 (CH), 123.2 (CH), 123.4 (C_{quart}), 123.8 (CH), 125.1 (C_{quart}), 125.8 (C_{quart}), 126.3 (CH), 126.8 (CH), 126.8 (C_{quart}), 127.7 (CH), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 128.6 (CH), 129.6 (CH), 130.4 (CH), 131.5 (C_{quart}), 144.9 (C_{quart}), 145.2 (C_{quart}), 145.3 (C_{quart}), 146.0 (C_{quart}). **MS (MALDI-TOF) m/z:** 573.1 (M⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2957 (w), 2922 (w), 2853 (w), 2355 (w), 2322 (w), 2309 (w), 1591 (w), 1576 (w), 1562 (w), 1487 (w), 1460 (s), 1443 (s), 1410 (w), 1391 (w), 1356 (m), 1331 (w), 1287 (w), 1252 (s), 1219 (m), 1194 (w), 1161 (w), 1132 (w), 1105 (m), 1038 (m), 1007 (w), 964 (w), 928 (w), 866 (w), 856 (w), 847 (w), 804 (s), 745 (s), 702 (w), 677 (w), 625 (w). **EA ber. für C₃₁H₂₉BrN₂S₂ [573.6]:** C 64.91, H 5.10, N 4.88, S 11.18; gef.: C 64.77, H 5.37, N 4.64, S 10.96. **UV/Vis (CH₂Cl₂):** λ_{max} (ε) [nm] = 260 (75000), 316 (11000). **Fluoreszenz (CH₂Cl₂):** λ_{max} [nm]: 448.

**10-[(10-Hexyl-10H-phenothiazin-3-yl)methyl]-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd
(9c)**



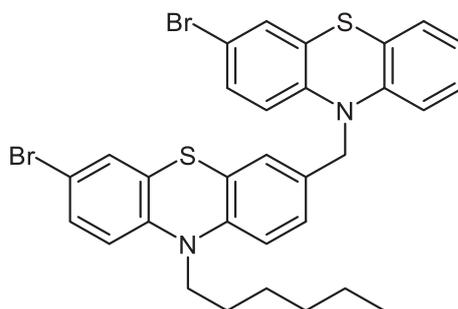
$C_{32}H_{30}N_2OS_2$

522.72

Die Synthese erfolgte analog zu **AV7**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte in *n*-Hexan. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurden 270 mg (0.517 mmol, 61 % Ausbeute), des Produkts als gelb fluoreszierender Feststoff erhalten.

Smp.-Bereich: 70-76 °C. **¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆):** δ 0.80-0.88 (m, 3 H), 1.22-1.32 (m, 4 H), 1.38-1.48 (m, 2 H), 1.71-1.79 (m, 2 H), 3.90 (t, ³J = 7.1 Hz, 2 H), 5.16 (s, 2 H), 6.87 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1 H), 6.90-6.93 (m, 2 H), 6.94-6.98 (m, 2 H), 7.00 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1 H), 7.06-7.11 (m, 2 H), 7.12-7.15 (m, 3 H), 7.16-7.20 (m, 1 H), 7.55-7.59 (m, 2 H), 9.78 (s, 1 H). **¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆):** δ 14.2 (CH₃), 23.3 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.5 (CH₂), 32.2 (CH₂), 47.8 (CH₂), 52.2 (CH₂), 116.5 (CH), 116.6 (CH), 116.7 (CH), 117.4 (CH), 123.2 (C_{quart}), 123.3 (CH), 124.5 (C_{quart}), 124.6 (CH), 125.1 (C_{quart}), 125.9 (C_{quart}), 126.2 (CH), 126.7 (CH), 127.8 (CH), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 128.4 (CH), 128.7 (CH), 131.0 (CH), 131.1 (C_{quart}), 132.6 (C_{quart}), 144.1 (C_{quart}), 145.5 (C_{quart}), 146.0 (C_{quart}), 150.6 (C_{quart}), 190.4 (CH). **MS (MALDI-TOF) m/z:** 521.2 ((M-H)⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2928 (w), 2855 (w), 2824 (w), 1682 (m), 1597 (m), 1574 (w), 1557 (w), 1495 (w), 1464 (s), 1443 (m), 1410 (w), 1364 (m), 1331 (w), 1314 (w), 1287 (w), 1251 (m), 1221 (s), 1198 (s), 1163 (w), 1134 (w), 1105 (m), 1040 (w), 1007 (w), 920 (w), 899 (w), 883 (w), 847 (w), 810 (m), 745 (s), 716 (w), 691 (w), 677 (w), 619 (w). **EA ber. für C₃₂H₃₀N₂OS₂ [522.7]:** C 73.53, H 5.78, N 5.36, S 12.27; gef.: C 73.46, H 5.80, N 5.32, S 12.17. **UV/Vis (CH₂Cl₂):** λ_{\max} (ϵ) [nm] = 261 (56000), 291 (32000), 389 (7000). **Fluoreszenz (CH₂Cl₂):** λ_{\max} [nm]: 521. **E_{1/2}^{0/+1}, E_{1/2}^{+1/+2} vs NHE [mV]:** 990, 1230.

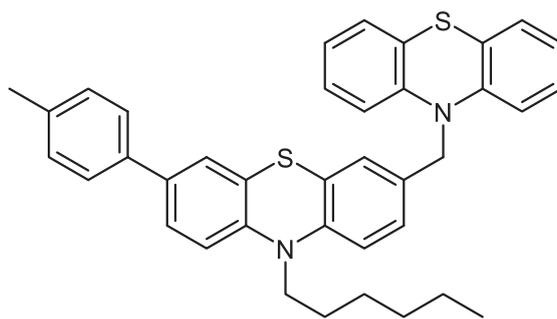
3-Brom-7-[(3-brom-10*H*-phenothiazin-10-yl)methyl]-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (9d)



652.51

Die Synthese erfolgte analog zu **AV7**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) und Trocknung im Hochvakuum konnten 685 mg (1.05 mmol, 75 % Ausbeute) des Produkts in Form eines farblosen fluoreszierenden Feststoffes gewonnen werden.

Smp.-Bereich: 80-90 °C. **¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆):** δ 0.77-0.89 (m, 3 H), 1.22-1.32 (m, 4 H), 1.42 (quin, ³J = 7.2 Hz, 2 H), 1.74 (quin, ³J = 7.5 Hz, 2 H), 3.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 2 H), 5.07 (s, 2 H), 6.72 (dd, ³J = 9.0 Hz, ⁴J = 3.3 Hz, 1 H), 6.83 (d, ³J = 8.1 Hz, 1 H), 6.88-6.94 (m, 2 H), 6.95-6.99 (m, 1 H), 7.04-7.10 (m, 1 H), 7.11-7.20 (m, 4 H), 7.23-7.25 (m, 1 H), 7.26 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 7.28-7.33 (m, 1 H). **¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆):** δ 14.2 (CH₃), 23.2 (CH₂), 27.1 (CH₂), 27.4 (CH₂), 32.1 (CH₂), 47.9 (CH₂), 51.7 (CH₂), 114.8 (C_{quart}), 115.1 (C_{quart}), 116.8 (CH), 116.9 (CH), 118.1 (CH), 118.2 (CH), 123.5 (C_{quart}), 123.9 (CH), 124.9 (C_{quart}), 126.5 (CH), 126.9 (C_{quart}), 127.2 (CH), 127.6 (C_{quart}), 127.8 (CH), 128.6 (CH), 129.7 (CH), 130.0 (CH), 130.9 (CH), 131.0 (CH), 132.0 (C_{quart}), 144.9 (C_{quart}), 145.0 (C_{quart}), 145.2 (C_{quart}), 145.5 (C_{quart}). **MS (MALDI-TOF) m/z:** 652.0 (M(⁷⁹Br₂)⁺). **IR:** ν̄ [cm⁻¹] = 3057 (w), 2951 (w), 2924 (w), 2851 (w), 1591 (w), 1491 (w), 1456 (s), 1410 (w), 1391 (m), 1354 (w), 1329 (w), 1287 (w), 1269 (w), 1252 (m), 1217 (m), 1194 (w), 1159 (w), 1134 (w), 1107 (w), 1084 (w), 1043 (w), 1007 (w), 926 (w), 866 (w), 802 (m), 746 (s), 733 (m), 677 (w), 654 (w), 625 (w). **EA ber. für C₃₁H₂₈Br₂N₂S₂ [652.5]:** C 57.06, H 4.33, N 4.29, S 9.83; gef.: C 57.16, H 4.38, N 4.20, S 9.97.

3-[(10*H*-Phenothiazin-10-yl)methyl]-10-hexyl-7-(*p*-tolyl)-10*H*-phenothiazin (9e)C₃₈H₃₆N₂S₂

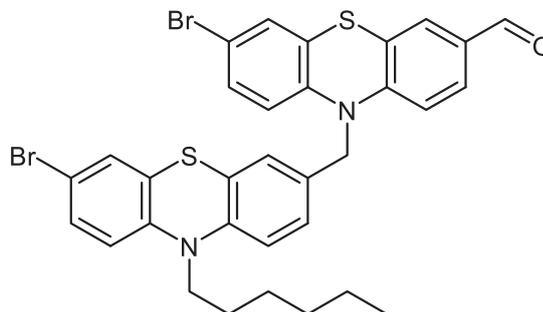
584.23

Die Synthese erfolgte analog zu **AV7**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1), fraktionierter Kristallisation aus Methanol/Dichlormethan und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnten 186 mg (0.318 mmol, 64 % Ausbeute) des Produkts in Form farbloser fluoreszierender Kristalle gewonnen werden.

Smp.-Bereich: 120-127 °C. **¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆):** δ 0.85 (t, ³J = 7.1 Hz, 3 H), 1.24-1.34 (m, 4 H), 1.46 (quin, ³J = 7.3 Hz, 2 H), 1.74-1.84 (m, 2 H), 2.34 (s, 3 H), 3.92 (t, ³J = 7.1 Hz, 2 H), 5.09 (s, 2 H), 6.82 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 2 H), 6.89 (td, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 2 H), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 1 H), 7.03-7.07 (m, 3 H), 7.12 (dd, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 2 H), 7.15-7.19 (m, 2 H), 7.22 (d, ³J = 7.9 Hz, 2 H), 7.36 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H), 7.44 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 7.47-7.50 (m, 2 H). **¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆):** δ 14.3 (CH₃), 21.0 (CH₃), 23.3 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.5 (CH₂), 32.2 (CH₂), 47.9 (CH₂), 51.7 (CH₂), 116.5 (CH), 116.7 (CH^a), 116.8 (CH), 123.5 (CH^a), 124.3 (C_{quart}^a), 125.3 (C_{quart}), 125.5 (C_{quart}), 125.9 (CH), 126.4 (CH), 126.5 (CH), 126.9 (CH), 127.0 (CH^a), 127.6 (CH^a), 128.3 (CH^a), 130.3 (CH^a), 132.1 (C_{quart}), 136.1 (C_{quart}), 137.4 (C_{quart}), 137.7 (C_{quart}), 145.0 (C_{quart}), 145.1 (C_{quart}), 145.6 (C_{quart}^a). **MS (MALDI-TOF) m/z:** 583.2 (M-H⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3057 (w), 3019 (w), 2918 (w), 2874 (w), 2855 (w), 1595 (w), 1572 (w), 1495 (w), 1462 (s), 1439 (m), 1412 (w), 1360 (m), 1333 (s), 1310 (w), 1275 (m), 1250 (m), 1211 (m), 1190 (w), 1155 (w), 1132 (m), 1099 (w), 1051 (m), 1038 (w), 1007 (w), 883 (m), 855 (m), 810 (s), 741 (s), 711 (m), 700 (w), 669 (w), 640 (w). **EA ber. für C₃₈H₃₆N₂S₂ [584.2]:** C 78.04, H 6.20, N 4.79, S 10.97; gef.: C 77.98, H 6.04, N 4.66, S 11.10. **UV/Vis (CH₂Cl₂):** λ_{max} (ε) [nm] = 257 (63000), 267 (53000), 321 (16000). **Fluoreszenz (CH₂Cl₂):** λ_{max} [nm]: 452. **E_{1/2}^{0/+1}, E_{1/2}^{+1/+2} vs NHE [mV]:** 880, 1060.

^a Doppelte Intensität.

7-Brom-10-[(7-brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methyl]-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd (9g)



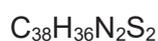
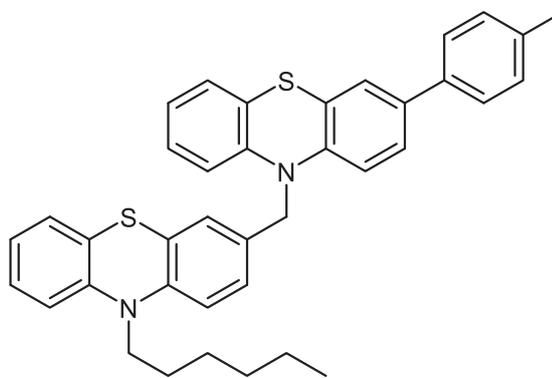
680.52

Die Synthese erfolgte analog zu **AV7**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und Trocknung im Hochvakuum konnten 385 mg (0.57 mmol, 65 % Ausbeute) des Produkts in Form eines farblosen fluoreszierenden Feststoffes gewonnen werden.

Smp.-Bereich: 80-90 °C. **¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆):** δ 0.77-0.89 (m, 3 H), 1.21-1.31 (m, 4 H), 1.34-1.46 (m, 2 H), 1.66-1.79 (m, 2 H), 3.87 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 2 H), 5.14 (s, 2 H), 6.77 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 1 H), 6.91 (d, $^3J = 5.2$ Hz, 1 H), 6.94 (d, $^4J = 5.3$ Hz, 1 H), 6.97 (d, $^3J = 9.0$ Hz, 1 H), 7.12-7.17 (m, 2 H), 7.17-7.24 (m, 2 H), 7.27-7.32 (m, 2 H), 7.54-7.64 (m, 2 H), 9.78 (s, 1 H). **MS (MALDI-TOF) m/z:** 679.7 ($M(^{79}\text{Br})^+$).

5.6.2 Darstellung mittels der Ein-Topf-Synthese

5.6.2.1 10-Hexyl-3-[[3-(*p*-tolyl)-10*H*-phenothiazin-10-yl]methyl]-10*H*-phenothiazin (9f)

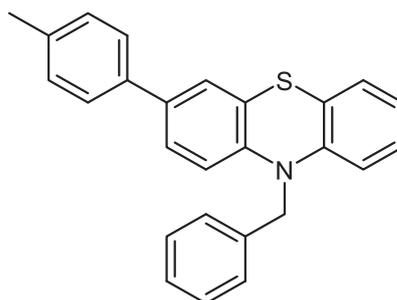


584.84

Unter Schutzgasatmosphäre wurden Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) (23 mg, 2 mol%), *p*-Tolylboronsäure (306 mg, 2.25 mmol), Cäsiumfluorid (729 mg, 4.80 mmol) und 3-Brom-10*H*-phenothiazin (**7a**, 415 mg, 1.49 mmol) in einem Schlenkrohr vorgelegt und in 1,4-Dioxan (3 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wurde auf 100 °C erwärmt und 8 h lang gerührt. (10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methanol (**6a**, 470 mg, 1.50 mmol) wurde in 1,4-Dioxan (2.5 mL) gelöst, mit T3P (1.15 g, 1.8 mmol, 50 w% in Toluol) versetzt und unter Schutzgasatmosphäre der Reaktionslösung zugegeben. Nach fünfstündiger Reaktionszeit bei 100 °C wurde die Reaktion vor dem vollständigen Umsatz des Amins abgebrochen, da keine weitere Umsetzung erfolgte. Nach säulenchromatographischer Reinigung in *n*-Hexan/Ethylacetat, Rekristallisation aus Methanol/Dichlormethan und Trocknen im Hochvakuum wurden 298 mg (0.510 mmol, 34 % Ausbeute) des Produktes in Form hellgelber fluoreszierender Kristalle isoliert.

Smp.-Bereich: 95-105 °C. **¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆):** δ 0.82-0.85 (m, 3 H), 1.24-1.30 (m, 4 H), 1.40-1.48 (m, 2 H), 1.73-1.79 (m, 2 H), 2.33 (s, 3 H), 3.90 (t, ³J = 7.1 Hz, 2 H), 5.11 (s, 2 H), 6.82 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1 H), 6.85 (d, ³J = 8.5 Hz, 1 H), 6.89 (dd, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1 H), 6.92 (dd, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1 H), 6.95-6.98 (m, 1 H), 7.00 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1 H), 7.05 (ddd, ³J = 8.1 Hz, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H), 7.08-7.12 (m, 1 H), 7.13 (dd, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H), 7.15-7.19 (m, 3 H), 7.19-7.23 (m, 2 H), 7.30 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 7.37 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 7.44-7.48 (m, 2 H). **¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆):** δ 14.3 (CH₃), 21.0 (CH₃), 23.3 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.5 (CH₂), 32.2 (CH₂), 47.8 (CH₂), 51.8 (CH₂), 116.56 (CH), 116.61 (CH), 116.66 (CH), 116.9 (CH), 123.2 (CH), 123.5 (CH), 123.8 (C_{quart}), 124.6 (C_{quart}), 125.2 (C_{quart}), 125.5 (CH), 125.7 (C_{quart}), 126.3 (CH), 126.4 (CH), 126.8 (CH), 126.9 (CH^a), 127.7 (CH), 128.0 (CH), 128.32 (CH), 128.33 (CH), 130.3 (CH^a), 131.9 (C_{quart}), 136.3 (C_{quart}), 137.5 (C_{quart}), 137.6 (C_{quart}), 144.5 (C_{quart}), 145.3 (C_{quart}), 145.4 (C_{quart}), 146.1 (C_{quart}). **MS (MALDI-TOF) m/z:** 583.4 ((M-H)⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2988 (w), 2953 (w), 2920 (w), 2855 (w), 2322 (w), 1576 (w), 1491 (m), 1458 (s), 1443 (m), 1387 (w), 1362 (m), 1331 (w), 1250 (m), 1221 (m), 1194 (w), 1161 (w), 1132 (w), 1107 (w), 1076 (w), 1040 (m), 1007 (w), 883 (w), 804 (s), 745 (s). **EA ber. für C₃₈H₃₆N₂S₂ [584.8]:** C 78.04, H 6.20, N 4.79, S 10.97; gef.: C 77.85, H 6.16, N 4.80, S 10.87. **UV/Vis (CH₂Cl₂):** λ_{\max} (ϵ) [nm] = 262 (87000), 321 (17000). **Fluoreszenz (CH₂Cl₂):** λ_{\max} [nm]: 446. **$E_{1/2}^{0/+1}$, $E_{1/2}^{+1/+2}$ vs NHE [mV]:** 920, 1040.

^aDoppelte Intensität.

5.6.2.2 10-Benzyl-3-(*p*-tolyl)-10*H*-phenothiazin (10)C₂₆H₂₁NS

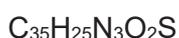
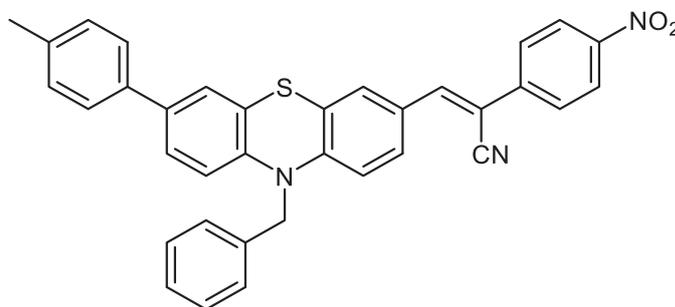
379.52

Unter Schutzgasatmosphäre wurden Benzylalkohol (162 mg, 1.50 mmol) und T3P (954 mg, 1.50 mmol, 50 w% in Toluol) vorgelegt und mittels Eisbad auf 0 °C gekühlt. Nach 10 min wurde 3-Brom-10*H*-phenothiazin (**7a**, 277 mg, 1.00 mmol) zugegeben und 75 min lang bei 110 °C gerührt. Dann wurden *p*-Tolylboronsäure (163 mg, 1.20 mmol), Cäsiumcarbonat (1.04 g, 3.20 mmol), Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) (35 mg, 3 mol%) und 1,4-Dioxan (4 mL) zugegeben und bei 95 °C wurde 1.5 h lang gerührt. Schließlich wurde alles in Dichlormethan (10 mL) aufgenommen und mit einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung (3 x 5 mL) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden wiederum mit Dichlormethan extrahiert (3 x 3 mL) und die vereinigten organischen Phasen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das rot bis braun gefärbte Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 30:1 mit 5 % Toluol) gereinigt. Nach Trocknen im Hochvakuum wurden 199 mg (0.524 mmol, 52 % Ausbeute) Produkt als hellgelbe fluoreszierende Nadeln erhalten.

Smp.: 158 °C. **¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆):** δ 2.31 (s, 3 H), 5.16 (s, 2 H), 6.80 (t, ³*J* = 8.2 Hz, 2 H), 6.91 (td, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 1 H), 7.07 (ddd, ³*J* = 8.1 Hz, ³*J* = 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1 H), 7.16 (dd, ³*J* = 7.6 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1 H), 7.18-7.28 (m, 3 H), 7.31-7.37 (m, 5 H), 7.41 (d, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.46-7.52 (m, 2 H). **¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆):** δ 20.6 (CH₃), 51.1 (CH₂), 115.7 (CH), 116.0 (CH), 122.1 (C_{quart}), 122.6 (CH), 123.0 (C_{quart}), 124.3 (CH), 125.4 (CH), 125.8 (CH^a), 126.6 (CH^a), 126.8 (CH), 126.9 (CH), 127.5 (CH), 128.6 (CH^a), 129.4 (CH^a), 134.5 (C_{quart}), 135.9 (C_{quart}), 136.3 (C_{quart}), 136.8 (C_{quart}), 143.2 (C_{quart}), 144.0 (C_{quart}). **EI MS (70 eV, *m/z* (%)):** 379 (M⁺, 13), 289 ((M-C₇H₈)⁺, 36), 288 ((M-C₇H₇)⁺, 100), 198 (C₁₂H₈NS⁺, 77). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3131 (w), 3057 (w), 3015 (w), 2922 (w), 1599 (w), 1576 (w), 1493 (w), 1464 (m), 1443 (m), 1418 (w), 1389 (w), 1360 (m), 1339 (w), 1256 (m), 1227 (m), 1215 (w), 1173 (w), 1138 (w), 1107 (w), 1007 (w), 912 (w), 828 (m), 804 (s), 781 (w), 741 (s), 729 (m) 696 (m), 671 (m), 635 (m). **EA ber. für C₂₆H₂₁NS [379.5]:** C 82.28, H 5.58, N 3.69, S 8.45; gef.: C 82.01, H 5.48, N 3.61, S 8.68.

^aDoppelte Intensität.

5.7 Darstellung von 3[10-Benzyl-7-(*p*-tolyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl]-2-(4-nitrophenyl)acrylnitril (11)



551.66

Unter Schutzgasatmosphäre wurden Benzylalkohol (83 mg, 0.77 mmol) und T3P (489 mg, 0.77 mmol, 50 w% in Toluol) vorgelegt, mittels Eisbad auf 0 °C gekühlt und 10 min lang gerührt. 7-Brom-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd (**6c**) (157 mg, 0.51 mmol) wurde zugegeben und 6 h lang bei 110 °C gerührt. Dann wurden *p*-Tolylboronsäure (84 mg, 0.62 mmol), 2-(4-Nitrophenyl)acetonitril (99 mg, 0.62 mmol), Cäsiumcarbonat (535 mg, 1.64 mmol), der Katalysator Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) (18 mg, 3 mol%) und 2 mL 1,4-Dioxan zugegeben. Bei 95 °C wurde 15 h lang weitergerührt. Schließlich wurde alles in etwa 30 mL Dichlormethan aufgenommen und dreimal mit einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden wiederum mit Dichlormethan extrahiert (3 x 20 mL) und die vereinigten organischen Phasen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das tiefrot gefärbte Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 3:1) und fraktionierter Kristallisation aus *n*-Hexan und Dichlormethan gereinigt. Nach Trocknen im Hochvakuum wurden 37 mg (0.067 mmol, 13 % Ausbeute) Produkt als violetter Feststoff erhalten, das sich nicht elementaranalysenrein präsentierte.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ 2.36 (s, 3 H), 5.18 (s, 2 H), 6.72 (d, ³J = 8.6 Hz, 1 H), 6.75 (d, ³J = 8.5 Hz, 1 H), 7.20-7.26 (m, 3 H), 7.28-7.32 (m, 1 H), 7.33 (dt, ³J = 3.7 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 3 H), 7.36-7.43 (m, 4 H), 7.50 (s, 1 H), 7.65 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 7.70 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 7.77-7.83 (m, 2 H), 8.24-8.29 (m, 2 H). **¹³C-NMR (150 MHz, CD₂Cl₂):** δ 21.3 (CH₃), 53.4 (CH₂), 106.7 (C_{quart}), 115.9 (CH), 116.7 (CH), 118.2 (C_{quart}), 123.1 (C_{quart}), 123.9 (C_{quart}), 124.8 (CH), 125.5 (CH), 126.4 (CH), 126.7 (CH), 126.9 (CH), 127.0 (CH), 127.9 (CH), 128.0 (C_{quart}), 128.5 (CH), 129.5 (CH), 130.1 (CH), 130.4 (CH), 136.4 (C_{quart}), 136.95 (C_{quart}), 137.0 (C_{quart}), 137.8 (C_{quart}), 141.6 (C_{quart}), 142.6 (C_{quart}), 144.2 (CH), 147.7 (C_{quart}), 148.1 (C_{quart}). **MS (MALDI-TOF) m/z:** 551.1 (M⁺).

5.8 Allgemeine Vorschrift (AV8) zur Darstellung der Merocyanin-Chromophore 12

Unter Schutzgasatmosphäre wurde eine Alkoholverbindung **6a,c** (1.5 Äquivalente) oder *p*-Brombenzylalkohol in 1,4-Dioxan (1 mL/mmol) gelöst und langsam T3P (1.5 Äquivalente, 50 w% in Toluol) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde mittels Eisbad auf 0 °C gekühlt und 10 min lang gerührt. Dazu wurde 1.0 Äquivalent des entsprechenden *N*-unsubstituierten Phenothiazincarbaldehyds **8a,b** gegeben, bevor der Ansatz 2 h bei 110 °C gerührt wurde (für die Diphenothiazine 5 h bei Raumtemperatur). Anschließend wurden 1.5 (3.0) Äquivalente Boronsäure(ester), 3 (5) mol% Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0), 3.0 (5.0) Äquivalente Cäsiumcarbonat und erneut 1,4-Dioxan (2 mL/mmol) zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde mehrere Stunden lang bei 95 °C gerührt. Die Lösung wurde in Dichlormethan aufgenommen und mit destilliertem Wasser extrahiert. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden wiederum mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel durch vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde erneut in 1,4-Dioxan (1 mL/mmol) gelöst und 1.5 Äquivalente Cyanessigsäure zugegeben. Dazu wurden Diethylamin und Essigsäure (Volumenverhältnis 1:1) gegeben und der Ansatz 5 h lang bei 95 °C gerührt. Schließlich wurde alles in Dichlormethan aufgenommen und so lange mit destilliertem Wasser gewaschen bis kein Essigsäuregeruch mehr zu vernehmen war. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden fünfmal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde entweder auf Kieselgel 60 adsorbiert oder nach dem Einengen des Lösungsmittels als Lösung auf die Säule aufgetragen. In Tabelle 5.8 sind die jeweiligen Einwaagen und als einzige variable Bedingung die Reaktionszeiten der Suzuki-Kupplung wiedergegeben.

Tabelle 5.8: Übersicht zu den Einwaagen und Reaktionszeiten für die Darstellung der Merocyanin-Chromophore **12**.

Eintrag	Alkohol [mg] ([mmol])	Aldehyd [mg] ([mmol])	Boronsäure(ester) [mg] ([mmol])	<i>t</i> (Suzuki-Kupplung)	Ausbeute
1	6a 238 (0.760)	8a 108 (0.475)	-	-	12a 145 mg (53 %)
2	6a 235 (0.750)	8b 153 (0.500)	13a 102 (0.750)	3 h	12b 78 mg (23 %)
3	6c 293 (0.750)	8a 114 (0.500)	13a 102 (0.750)	3 h	12c 131 mg (39 %)
4	6c 293 (0.750)	8b 153 (0.500)	13a 163 (1.20)	5 h	12d 143 mg (37 %)
5	6d 484 (0.750)	8b 153 (0.500)	13a 163 (1.20)	5 h	12e 193 mg (38 %)

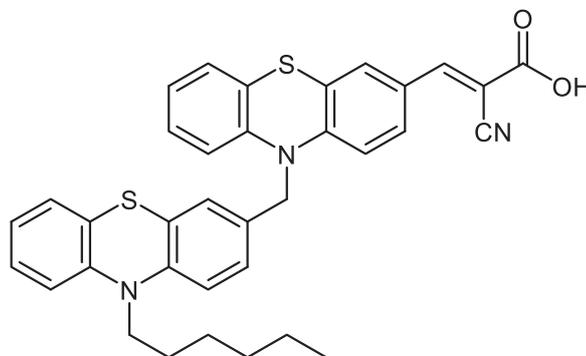
Fortsetzung Tabelle 4.8: Übersicht zu den Einwaagen und Reaktionszeiten für die Darstellung der Merocyanin-Chromophore **12**.

Eintrag	Alkohol [mg] ([mmol])	Aldehyd [mg] ([mmol])	Boronsäure(ester) [mg] ([mmol])	t (Suzuki-Kupplung)	Ausbeute
6	6c 293 (0.750)	8b 153 (0.500)	13b 186 (1.20)	5 h	12f 98 mg (24 %)
7 ^a	6c 195 (0.499)	8b 102 (0.333)	13c 297 (0.799)	16 h	12g 100 mg (28 %)
8 ^a	6c 293 (0.750)	8b 152 (0.500)	13d 517 (1.20)	16 h	12h 119 mg (21 %)
9	6a 235 (0.750)	8b 153 (0.500)	13d 324 (0.750)	9 h	12i 83 mg (17 %)
10	6e 72 (0.178)	8b 36 (0.111)	13d 77 (0.178)	9 h	12j 32 mg (29 %)
11	6a 164 (0.525)	8b 107 (0.350)	13e 194 (0.525)	9 h	12k 32 mg (11 %)
12 ^a	4-Brombenzylalkohol 141 (0.753)	8b 152 (0.500)	13a 163 (1.20)	9 h	12l 32 mg (13 %)
13 ^a	4-Brombenzylalkohol 141 (0.753)	8b 152 (0.500)	13c 446 (1.20)	9 h	12m 60 mg (15 %)
14	4-Brombenzylalkohol 140 (0.750)	8b 152 (0.500)	13d 518 (1.20)	9 h	12n 79 mg (16 %)

^aDie Verbindungen wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von Jonas Niedballa unter meiner Anleitung synthetisiert.

5.8.1 Spektroskopische Daten der Chromophore 12a-n

(*E*)-2-Cyano-3-{10-[(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methyl]-10*H*-phenothiazin-3-yl}acrylicsäure (12a)

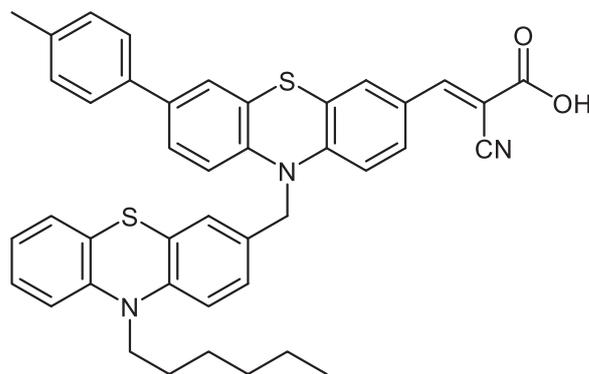


$C_{35}H_{31}N_3O_2S_2$

589.77

Die Synthese erfolgte analog zu **AV8**. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurden 145 mg (0.246 mmol, 53 % Ausbeute) des Produkts in Form eines dunkelroten Feststoffes erhalten.

Smp.-Bereich: 155-160 °C. **1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6 , 55 °C):** δ 0.77-0.87 (m, 3 H), 1.1.8-1.27 (m, 4 H), 1.30-1.41 (m, 2 H), 1.61-1.71 (m, 2 H), 3.77-3.85 (m, 2 H), 5.10 (s, 2 H), 6.84-6.87 (m, 2 H), 6.90-6.93 (m, 4 H), 6.99-7.01 (m, 2 H), 7.09-7.12 (m, 1 H), 7.16-7.18 (m, 4 H), 7.76 (d, $^4J = 2.1$ Hz, 1 H), 7.94 (s, 1 H). **^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6 , 55 °C):** δ 13.5 (CH₃), 21.7 (CH₂), 25.6 (CH₂), 26.1 (CH₂), 30.6 (CH₂), 46.4 (CH₂), 50.3 (CH₂), 99.3 (C_{quart}), 115.4 (CH), 115.5 (CH), 115.6 (CH), 116.1 (CH), 121.4 (C_{quart}), 122.0 (CH), 122.1 (CH), 122.5 (C_{quart}), 123.0 (CH), 123.3 (CH), 123.5 (C_{quart}), 123.7 (C_{quart}), 124.9 (CH), 125.6 (CH), 126.8 (CH), 126.9 (C_{quart}), 127.3 (CH), 127.4 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 130.1 (C_{quart}), 135.0 (C_{quart}), 142.6 (C_{quart}), 143.6 (C_{quart}), 144.4 (C_{quart}), 144.7 (C_{quart}), 1 C_{quart} (COOH) fehlt. **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2988 (w), 2959 (w), 2922 (w), 2868 (w), 2355 (w), 1555 (m), 1463 (s), 1404 (m), 1362 (m), 1331 (m), 1287 (w), 1250 (m), 1242 (m), 1213 (m), 1131 (w), 1101 (m), 1057 (m), 1028 (m), 930 (w), 880 (w), 802 (m), 745 (s), 725 (w). **ESI⁺ (HR-MS) ber. für [C₃₅H₃₁N₃O₂S₂]⁺:** 589.1858, gef.: 589.1852. **UV/Vis (CH₂Cl₂):** λ_{max} (ϵ) [nm]: 319 (21000), 458 (8000). **Fluoreszenz (CH₂Cl₂):** λ_{max} [nm]: 667. **$E_{1/2}^{0/+1}$, $E_{1/2}^{+1/+2}$ vs NHE [mV]:** 920, 1200.

(E)-2-Cyano-3-{10-[(10-hexyl-10H-phenothiazin-3-yl)methyl]-7-(p-tolyl)-10H-phenothiazin-3-yl}acrylsäure (12b)C₄₂H₃₇N₃O₂S₂

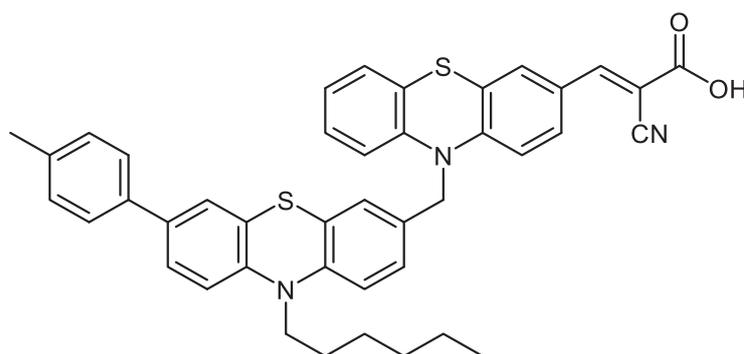
679.90

Die Synthese erfolgte analog zu **AV8**. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurden 78 mg (0.12 mmol, 23 % Ausbeute) des Produkts in Form eines dunkelroten Feststoffes erhalten.

Smp.-Bereich: 170-180°C. **¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, 55 °C):** δ 0.78-0.83 (m, 3 H), 1.19-1.26 (m, 4 H), 1.36 (quin, ³J = 7.1 Hz, 2 H), 1.66 (quin, ³J = 7.0 Hz, 2 H), 2.31 (s, 3 H), 3.82 (t, ³J = 6.9 Hz, 2 H), 5.12 (s, 2 H), 6.88 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H), 6.91 (t, ³J = 7.5 Hz, 1 H), 6.95-6.99 (m, 3 H), 7.08-7.12 (m, 4 H), 7.17 (t, ³J = 7.8 Hz, 1 H), 7.21 (d, ³J = 7.9 Hz, 2 H), 7.35 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1 H), 7.41 (d, ⁴J = 1.7 Hz, 1 H), 7.49 (d, ³J = 7.9 Hz, 2 H), 7.76 (d, ⁴J = 1.6 Hz, 1 H), 7.91 (s, 1 H). **¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-d₆, 55 °C):** δ 13.5 (CH₃), 20.4 (CH₃), 21.8 (CH₂), 25.6 (CH₂), 26.11 (CH₂), 30.6 (CH₂), 46.4 (CH₂), 50.4 (CH₂), 115.5 (CH), 115.6 (CH), 115.7 (CH), 116.4 (CH), 122.0 (C_{quart}), 122.1 (C_{quart}), 122.2 (CH), 123.1 (C_{quart}), 123.8 (C_{quart}), 124.4 (CH), 124.97 (CH), 125.00 (C_{quart}), 125.55 (CH), 125.63 (CH), 125.7 (CH^a), 126.8 (C_{quart}), 126.9 (CH), 127.4 (CH), 127.5 (CH), 129.3 (CH^a), 130.1 (C_{quart}), 130.3 (CH), 134.3 (CH), 135.3 (C_{quart}), 135.5 (C_{quart}), 136.5 (C_{quart}), 141.6 (C_{quart}), 141.6 (C_{quart}), 143.7 (C_{quart}), 144.4 (C_{quart}), 146.6 (C_{quart}), 163.3 (C_{quart}), 1 C_{quart} (CN) fehlt. **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2951 (w), 2920 (w), 2851 (w), 1719 (w), 1603 (w), 1458 (s), 1379 (m), 1364 (m), 1333 (w), 1278 (w), 1250 (m), 1213 (s), 1185 (m), 1163 (w), 1132 (w), 1074 (w), 966 (w), 882 (w), 804 (s), 745 (m), 721 (w). **ESI⁺ (HR-MS) ber. für [C₄₂H₃₇N₃O₂S₂]⁺:** 679.2327, gef.: 679.2325. **UV/Vis (CH₂Cl₂):** λ_{max} (ε) [nm]: 313 (32000), 459 (13000). **Fluoreszenz (CH₂Cl₂):** λ_{max} [nm]: 674. **E_{1/2}^{0/+1}, E_{1/2}^{+1/+2} vs NHE [mV]:** 920, 1140.

^aDoppelte Intensität.

(E)-2-Cyano-3-{10-[(10-hexyl-7-(p-tolyl)-10H-phenothiazin-3-yl)methyl]-10H-phenothiazin-3-yl}acrylsäure (12c)

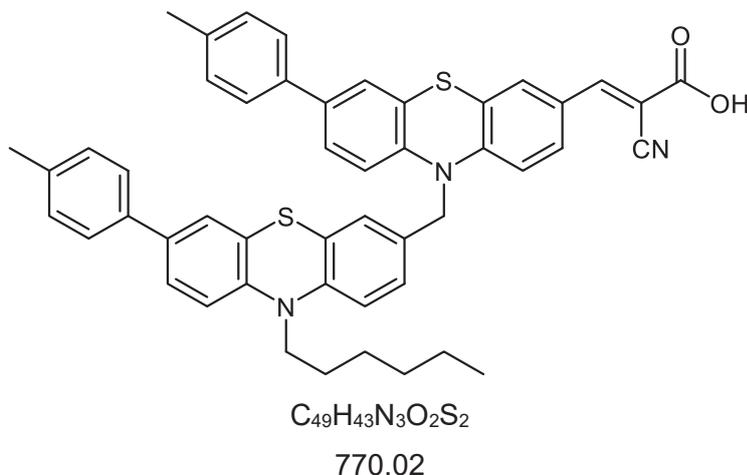


679.90

Die Synthese erfolgte analog zu **AV8**. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurden 131 mg (0.193 mmol, 39 % Ausbeute) des Produkts als dunkelroter Feststoff erhalten.

Smp.-Bereich: 200-205 °C. **¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, 55 °C):** δ 0.77-0.87 (m, 3 H), 1.19-1.30 (m, 4 H), 1.38 (quin, $^3J = 7.2$ Hz, 2 H), 1.67 (quin, $^3J = 7.2$ Hz, 2 H), 2.32 (s, 3 H), 3.84 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 2 H), 5.09 (s, 2 H), 6.85 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1 H), 6.87 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1 H), 6.92-6.97 (m, 2 H), 7.01 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1 H), 7.06-7.12 (m, 3 H), 7.14 (dd, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 1 H), 7.22 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2 H), 7.35 (d, $^4J = 2.2$ Hz, 1 H), 7.44 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 2.2$ Hz, 1 H), 7.48 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 2 H), 7.61 (dd, $^3J = 8.8$ Hz, $^4J = 2.2$ Hz, 1 H), 7.72 (d, $^4J = 2.2$ Hz, 1 H), 7.87 (s, 1 H). **¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-d₆, 55 °C):** δ 13.6 (CH₃), 20.4 (CH₃), 21.8 (CH₂), 25.7 (CH₂), 26.1 (CH₂), 30.6 (CH₂), 46.5 (CH₂), 50.3 (CH₂), 99.4 (C_{quart}), 115.5 (CH), 115.6 (CH), 115.8 (CH), 116.1 (CH), 118.5 (C_{quart}), 121.6 (C_{quart}), 122.6 (C_{quart}), 123.3 (CH), 123.4 (C_{quart}), 123.6 (C_{quart}), 124.5 (CH), 125.0 (CH), 125.4 (CH), 125.67 (CH^a), 125.76 (CH), 125.77 (CH), 127.1 (C_{quart}), 127.3 (CH), 127.7 (CH), 129.3 (CH^a), 130.0 (CH), 130.3 (C_{quart}), 134.2 (C_{quart}), 135.9 (C_{quart}), 136.2 (C_{quart}), 142.8 (C_{quart}), 143.4 (C_{quart}), 143.5 (C_{quart}), 146.5 (C_{quart}), 147.4 (CH), 163.8 (C_{quart}). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2949 (w), 2922 (w), 2855 (w), 2216 (w), 1591 (w), 1495 (w), 1468 (s), 1456 (m), 1443 (m), 1362 (m), 1335 (m), 1287 (m), 1254 (m), 1211 (s), 1107 (w), 1038 (w), 1005 (w), 880 (w), 855 (w), 804 (m), 745 (m), 713 (w). **ESI⁺ (HR-MS) ber. für [C₄₂H₃₇N₃O₂S₂]⁺:** 679.2327, gef.: 679.2325. **UV/Vis (CH₂Cl₂):** λ_{max} (ϵ) [nm]: 319 (39000), 443 (15000). **Fluoreszenz (CH₂Cl₂):** λ_{max} [nm]: 671. **$E_{1/2}^{0/+1}$, $E_{1/2}^{+1/+2}$ vs NHE [mV]:** 890, 1190.

^aDoppelte Intensität.

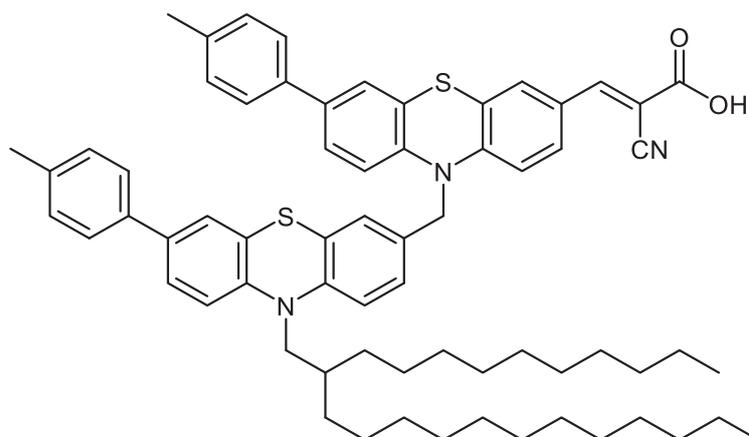
(E)-2-Cyano-3-(10-{{[10-hexyl-7-(p-tolyl)-10H-phenothiazin-3-yl]methyl}-7-(p-tolyl)-10H-phenothiazin-3-yl}acrylicsäure (12d)

Die Synthese erfolgte analog zu **AV8**. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurden 143 mg (0.186 mmol, 37 % Ausbeute) des Produkts als dunkelroter Feststoff erhalten.

Smp.Bereich: 150-160 °C. **¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, 55 °C):** δ 0.69-0.81 (m, 3 H), 1.23-1.24 (m, 4 H), 1.28-1.35 (m, 2 H), 1.61 (quin, ³J = 7.3 Hz, 2 H), 2.24 (s, 3 H), 2.25 (s, 3 H), 3.75-3.82 (m, 2 H), 5.07 (s, 2 H), 6.82 (d, ³J = 3.8 Hz, 1 H), 6.83 (d, ³J = 4.1 Hz, 1 H), 6.91 (d, ³J = 8.4 Hz, 1 H), 6.95 (d, ³J = 8.6 Hz, 1 H), 7.03-7.06 (m, 2 H), 7.12-7.16 (m, 5 H), 7.29 (d, ⁴J = 2.4 Hz, 1 H), 7.35 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 7.37 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 7.40-7.43 (m, 4 H), 7.61 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 7.72 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H), 7.90 (s, 1 H). **¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-d₆, 55 °C):** δ 13.5 (CH₃), 20.4 (CH₃^a), 21.8 (CH₂), 25.6 (CH₂), 26.1 (CH₂), 30.6 (CH₂), 46.5 (CH₂), 50.3 (CH₂), 114.9 (C_{quart}), 115.4 (CH), 115.6 (CH), 115.8 (CH), 117.9 (C_{quart}), 118.6 (CH), 119.2 (CH), 120.8 (CH), 121.9 (C_{quart}), 122.1 (C_{quart}), 123.4 (C_{quart}), 123.5 (C_{quart}), 124.3 (CH), 124.5 (CH), 125.0 (CH), 125.4 (CH), 125.5 (CH), 125.6 (CH^b), 125.7 (CH^b), 126.0 (C_{quart}), 130.0 (C_{quart}), 134.2 (C_{quart}), 135.4 (C_{quart}), 135.5 (C_{quart}), 135.9 (C_{quart}), 136.09 (C_{quart}), 136.10 (C_{quart}), 136.4 (C_{quart}), 143.4 (C_{quart}), 143.5 (C_{quart}), 163.1 (C_{quart}), 1 C_{quart} (CN) fehlt. **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2955 (w), 2924 (w), 2857 (w), 2216 (w), 1721 (w), 1574 (m), 1557 (w), 1545 (w), 1497 (w), 1470 (s), 1400 (m), 1385 (m), 1362 (m), 1337 (m), 1258 (m), 1211 (s), 1111 (w), 1072 (w), 957 (w), 882 (w), 804 (s), 770 (w), 743 (m), 694 (w). **ESI⁺ (HR-MS) ber. für [C₄₉H₄₃N₃O₂S₂]⁺:** 769.2797, gef.: 769.2453 **UV/Vis (CH₂Cl₂):** λ_{max} (ε) [nm]: 304 (24000), 453 (8000). **Fluoreszenz (CH₂Cl₂):** λ_{max} [nm]: 679. **E_{1/2}^{0/+1}, E_{1/2}^{+1/+2} vs NHE [mV]:** 900, 1170.

^aDoppelte Intensität. ^bVierfache Intensität.

(E)-2-Cyano-3-(10-[[10-(2-decyltetradecyl)-7-(p-tolyl)-10H-phenothiazin-3-yl]methyl]-7-(p-tolyl)-10H-phenothiazin-3-yl)acrylsäure (12e)



$C_{67}H_{79}N_3O_2S_2$

1022.51

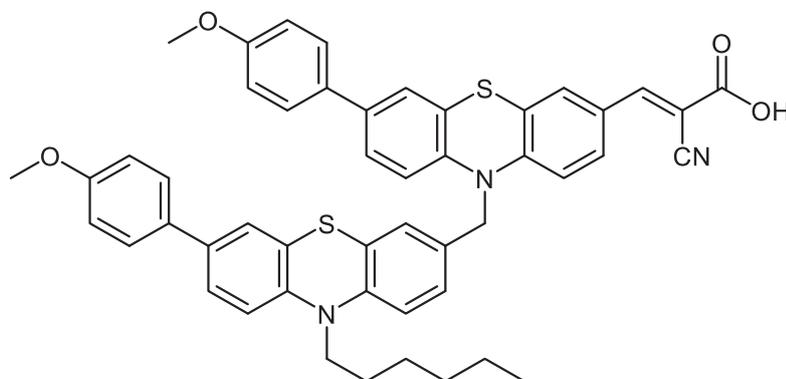
Die Synthese erfolgte analog zu **AV8**. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurden 193 mg (0.189 mmol, 38 % Ausbeute) des Produkts als dunkelroter Feststoff erhalten.

Smp.-Bereich: 150-155 °C. **1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6 , 55 °C):** δ 0.80-0.86 (m, 6 H), 1.11-1.31 (m, 40 H), 1.87 (quin, $^3J = 6.3$ Hz, 1 H), 2.31 (s, 3 H), 2.32 (s, 3 H), 3.75 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 2 H), 5.13 (s, 2 H), 6.87 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 1 H), 6.88 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 1 H), 7.00 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1 H), 7.04 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1 H), 7.10-7.15 (m, 2 H), 7.21 (dd, $^3J = 8.2$ Hz, $^4J = 2.4$ Hz, 4 H), 7.33 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 2.2$ Hz, 1 H), 7.37 (d, $^4J = 2.2$ Hz, 1 H), 7.41 (d, $^3J = 2.2$ Hz, 1 H), 7.43 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^3J = 2.2$ Hz, 1 H), 7.48 (dd, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 4 H), 7.66 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1 H), 7.78 (d, $^4J = 2.4$ Hz, 1 H), 7.94 (s, 1 H). **^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6 , 55 °C):** δ 13.67 (CH₃), 13.68 (CH₃), 20.42 (CH₃), 20.43 (CH₂), 21.9 (CH₂^b), 25.26 (CH₂), 25.32 (CH₂), 28.4 (CH₂), 28.46 (CH₂^a), 28.47 (CH₂), 28.6 (CH₂), 28.65 (CH₂), 28.70 (CH₂), 28.75 (CH₂^a), 28.78 (CH₂), 28.8 (CH₂), 28.88 (CH₂), 28.94 (CH₂), 30.67 (CH₂), 30.71 (CH₂), 31.1 (CH₂), 33.8 (CH), 40.1 (CH₂), 50.5 (CH₂), 50.7 (CH₂), 99.4 (C_{quart}), 115.4 (CH), 116.2 (CH), 116.3 (CH), 116.39 (CH), 116.42 (CH), 123.02 (CH), 123.05 (CH), 124.4 (CH), 124.55 (C_{quart}), 124.62 (CH), 125.1 (CH), 125.28 (CH), 125.29 (C_{quart}), 125.30 (C_{quart}), 125.5 (CH), 125.6 (CH), 125.67 (CH^a), 125.70 (CH^a), 127.4 (C_{quart}), 128.0 (C_{quart}), 128.6 (C_{quart}), 128.9 (C_{quart}), 129.25 (CH^a), 129.28 (CH^a), 134.3 (C_{quart}^a), 135.5 (C_{quart}), 135.9 (C_{quart}), 136.3 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 144.02 (C_{quart}), 144.05 (C_{quart}), 144.9 (C_{quart}), 145.6 (C_{quart}), 163.3 (C_{quart}). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3024 (w), 2922 (m), 2851 (m), 2220 (w), 1680 (w), 1601 (w), 1574 (w), 1497 (w), 1470 (s), 1385 (m), 1362 (m), 1339 (m), 1277 (w), 1258 (m), 1211 (s), 1109 (w), 1038 (w), 1005 (w), 881 (w), 804 (s), 739 (w), 721 (w), 692 (w). **ESI⁺ (HR-MS) ber. für [C₆₇H₇₉N₃O₂S₂]⁺:** 1021.5614, gef.: 1021.5608. **UV/Vis (CH₂Cl₂):** λ_{max} (ϵ) [nm]: 310

^aDoppelte Intensität. ^bDreifache Intensität.

(51000), 462 (18000). **Fluoreszenz (CH₂Cl₂):** λ_{max} [nm]: 679. $E_{1/2}^{0/+1}$, $E_{1/2}^{+1/+2}$ vs NHE [mV]: 940, 1140.

(E)-2-Cyano-3-(10-([10-hexyl-7-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-3-yl]methyl)-7-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-3-yl)acrylsäure (12f)



C₄₉H₄₃N₃O₄S₂

802.02

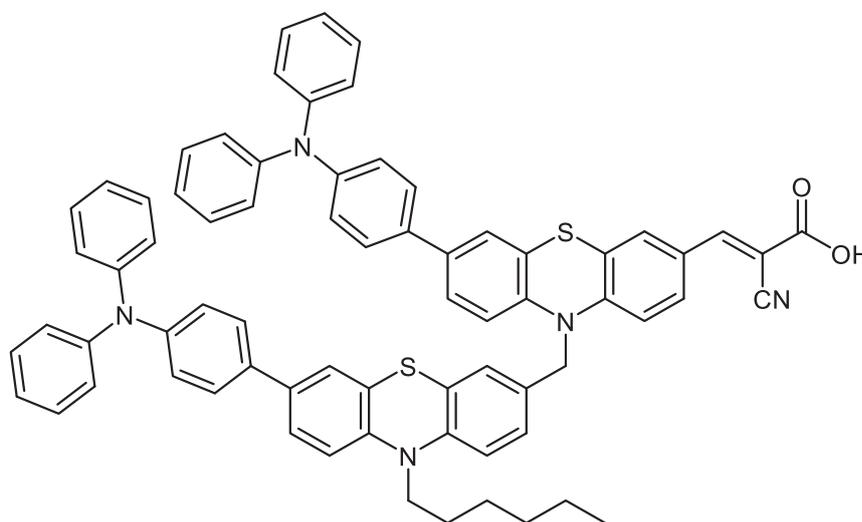
Die Synthese erfolgte analog zu **AV8**. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurden 98 mg (0.12 mmol, 24 % Ausbeute) des Produkts als dunkelroter Feststoff erhalten.

Smp.-Bereich: 204-210 °C. **¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, 55 °C):** δ 0.77-0.84 (m, 3 H), 1.19-1.26 (m, 4 H), 1.31-1.42 (m, 2 H), 1.67 (quin, $^3J = 7.2$ Hz, 2 H), 3.77 (s, 3 H), 3.78 (3 H), 3.82 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 2 H), 5.09 (s, 2 H), 6.84 (d, $^3J = 6.2$ Hz, 1 H), 6.86 (d, $^3J = 6.7$ Hz, 1 H), 6.94-6.97 (m, 5 H), 6.99 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 1 H), 7.08-7.12 (m, 2 H), 7.30 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 2.3$ Hz, 1 H), 7.32 (d, $^4J = 2.2$ Hz, 1 H), 7.37 (d, $^4J = 2.2$ Hz, 1 H), 7.40 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 2.3$ Hz, 1 H), 7.48-7.54 (m, 4 H), 7.61 (dd, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 2.2$ Hz, 1 H), 7.73 (d, $^4J = 2.1$ Hz, 1 H), 7.88 (s, 1 H). **¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-d₆, 55 °C):** δ 13.5 (CH₃), 21.8 (CH₂), 25.6 (CH₂), 26.1 (CH₂), 30.6 (CH₂), 46.5 (CH₂), 50.3 (CH₂), 55.0 (CH₃^b), 114.2 (CH^a), 115.4 (CH), 115.5 (CH), 115.8 (CH), 116.3 (CH), 118.5 (C_{quart}), 122.0 (C_{quart}), 122.1 (C_{quart}), 123.4 (C_{quart}), 123.5 (C_{quart}), 124.1 (CH), 124.3 (CH), 125.0 (CH), 125.1 (CH), 125.2 (CH), 125.7 (CH), 126.93 (CH^b), 126.97 (CH^b), 127.0 (C_{quart}), 127.2 (CH), 130.1 (CH), 130.8 (C_{quart}), 131.2 (C_{quart}), 134.0 (C_{quart}), 135.0 (C_{quart}), 141.3 (C_{quart}), 143.0 (C_{quart}), 143.5 (C_{quart}), 146.2 (C_{quart}), 147.4 (CH), 158.5 (C_{quart}), 158.7 (C_{quart}), 163.7 (C_{quart}), 1 C_{quart} (CN) fehlt. **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2951 (w), 2868 (w), 2832 (w), 2214 (w), 1067 (w), 1570 (w), 1559 (w), 1518 (w), 1497 (w), 1468 (s), 1439 (w), 1387 (m), 1362 (m), 1283 (w), 1242 (s), 1211 (s), 1179 (s), 1107 (w), 1045 (w), 1026 (m), 955 (w), 880 (w), 833 (w), 806 (s), 729 (w), 685 (w). **ESI⁺ (HR-MS) ber. für [C₄₉H₄₃N₃O₄S₂]⁺:** 801.2695, gef.: 801.2692. **UV/Vis (CH₂Cl₂):**

^aVierfache Intensität. ^bDoppelte Intensität.

λ_{\max} (ϵ) [nm]: 304 (43000), 459 (13000). **Fluoreszenz (CH₂Cl₂):** λ_{\max} [nm]: 691. $E_{1/2}^{0/+1}$, $E_{1/2}^{+1/+2}$ vs NHE [mV]: 880, 1130.

(E)-2-Cyano-3-{7-[4-(diphenylamino)phenyl]-10-({7-[4-(diphenylamino)phenyl]-10-hexyl-10H-phenothiazin-3-yl}methyl)-10H-phenothiazin-3-yl}acrylisäure (12g)



C₇₁H₅₇N₅O₂S₂

1076.39

802.02

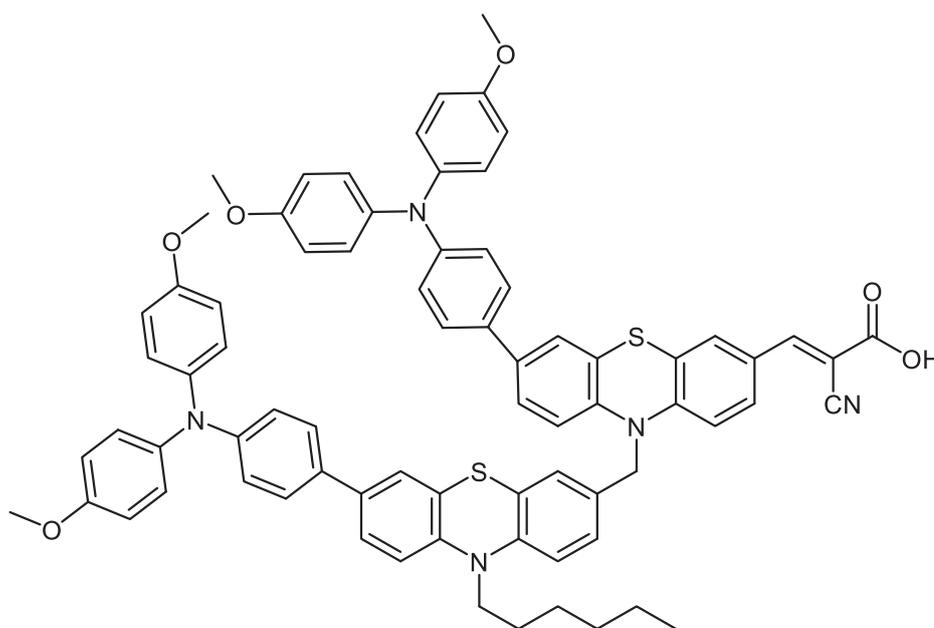
Die Synthese erfolgte analog zu **AV8**. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurden 100 mg (0.093 mmol, 28 % Ausbeute) des Produkts als dunkelroter Feststoff erhalten.

Smp.: 96-103 °C. **¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, 55 °C):** δ 0.76-0.82 (m, 3 H), 1.21-1.25 (m, 4 H), 1.32-1.38 (m, 2 H), 1.66 (quin, $^3J = 7.3$ Hz, 2 H), 3.81 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 2 H), 5.07 (s, 2 H), 6.80-6.85 (m, 2 H), 6.92-7.07 (m, 18 H), 7.08-7.10 (m, 2 H), 7.23-7.34 (m, 10 H), 7.37 (d, $^4J = 1.9$ Hz, 1 H), 7.41 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, 1 H), 7.46 (m, 4 H), 7.56 (dd, $^3J = 8.8$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, 1 H), 7.67 (d, $^4J = 2.0$ Hz, 1 H), 7.80 (s, 1 H). **¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-d₆, 55 °C):** δ 13.4 (CH₃), 21.6 (CH₂), 25.5 (CH₂), 26.0 (CH₂), 30.5 (CH₂), 46.4 (CH₂), 59.4 (CH₂), 115.4 (CH), 115.6 (CH), 115.8 (CH), 116.2 (CH), 122.1 (C_{quart}), 122.9 (CH^a), 123.0 (CH^a), 123.1 (CH^a), 123.3 (CH^a), 123.5 (C_{quart}), 123.8 (CH^b), 123.9 (CH^b), 124.0 (CH), 124.3 (CH), 125.1 (CH), 125.2 (CH), 125.3 (CH), 125.65 (CH), 125.69 (CH), 126.75 (CH^a), 126.77 (CH^a), 126.79 (CH), 127.6 (C_{quart}), 129.3 (CH^c), 130.2 (C_{quart}), 132.4 (C_{quart}), 132.8 (C_{quart}), 133.7 (C_{quart}), 134.6 (C_{quart}), 141.6 (C_{quart}), 143.2 (C_{quart}), 143.4 (C_{quart}), 145.7 (CH), 146.2 (C_{quart}), 146.4 (C_{quart}), 146.88 (CH^b), 146.93 (CH^b), 163.3 (C_{quart}), 1 C_{quart} (CN) fehlt. **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2953 (w), 2928 (w), 2870 (w), 2857 (w), 2220 (w), 1719 (w), 1589 (w), 1570 (w), 1491 (m), 1466 (s), 1460 (s), 1391 (w), 1364 (w), 1269 (m), 1256 (m), 1206 (m), 1157 (w), 1117 (w), 1013 (w), 882 (w), 810 (m), 752 (m), 694 (s), 669 (w). **ESI⁺ (HR-**

^aDoppelte Intensität. ^bVierfache Intensität. ^cAchtfache Intensität.

MS) ber. für [C₇₁H₅₇N₅O₂S₂]⁺: 1075.3954, gef.: 1075.3953. **UV/Vis (CH₂Cl₂):** λ_{max} (ε) [nm]: 263 (29000), 323 (38000), 469 (8000). **Fluoreszenz (CH₂Cl₂):** λ_{max} [nm]: 660. **E_{1/2}^{0/+1}, E_{1/2}^{+1/+2}, E_{1/2}^{+2/+3} vs NHE [mV]:** 880, 1010, 1160.

(E)-3-(7-(4-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)-10-((7-(4-(bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)-10-hexyl-10H-phenothiazin-3-yl)methyl)-10H-phenothiazin-3-yl)-2-cyanoacrylsäure (12h)



C₇₅H₆₅N₅O₆S₂

1196.50

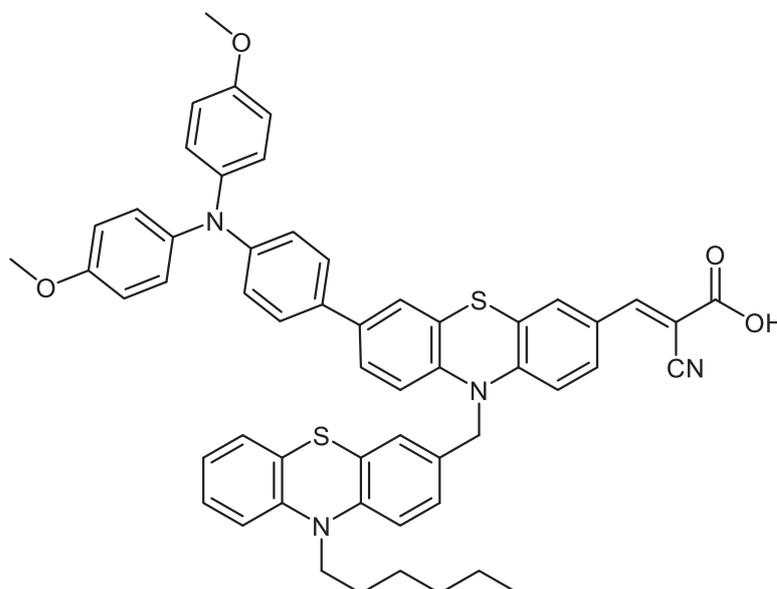
Die Synthese erfolgte analog zu **AV8**. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurden 119 mg (0.100 mmol, 21 % Ausbeute) des Produkts als dunkelroter Feststoff erhalten.

Smp.-Bereich: 190-200 °C. **¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, 55 °C):** δ 0.78-0.82 (m, 3 H), 1.23 (m, 4 H), 1.31 (m, 2 H), 1.58-1.70 (m, 2 H), 3.74 (s, 6 H), 3.75 (s, 6 H), 3.82 (t, ³J = 7.0 Hz, 2 H), 5.08 (s, 2 H), 6.75-6.81 (m, 7 H), 6.88-6.93 (m, 12 H), 6.99-7.05 (m, 10 H), 7.09 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 7.25-7.33 (m, 2 H), 7.34 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 7.36-7.39 (m, 1 H), 7.59 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 7.70 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 1), 7.84 (s, 1 H). **¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-d₆, 55 °C):** δ 14.2 (CH₃), 22.4 (CH₂), 26.3 (CH₂), 26.8 (CH₂), 31.3 (CH₂), 47.1 (CH₂), 50.9 (CH₂), 55.8 (CH₃^b), 114.9 (CH^c), 115.5 (CH), 116.3 (CH), 117.9 (C_{quart}), 119.4 (CH), 119.63 (CH), 119.67 (CH), 119.70 (CH), 119.72 (CH), 121.9 (CH), 122.0 (C_{quart}), 122.1 (C_{quart}), 123.5 (C_{quart}), 123.8 (CH), 124.0 (CH), 124.9 (C_{quart}), 125.0 (CH), 125.7 (CH), 126.30 (CH), 126.33 (CH^a), 126.36 (CH^a), 126.40 (CH^a), 126.41 (CH^a), 126.43 (CH^b), 126.5 (CH^b), 130.0 (C_{quart}), 130.48 (C_{quart}), 130.54 (C_{quart}), 134.1 (C_{quart}), 139.9 (C_{quart}^a), 140.01 (C_{quart}), 140.02 (C_{quart}^a), 141.2 (C_{quart}), 142.9 (C_{quart}),

^aDoppelte Intensität. ^bVierfache Intensität. ^cAchtfache Intensität.

143.5 (C_{quart}), 147.4 (C_{quart}), 147.5 (C_{quart}), 147.6 (C_{quart}), 155.68 (C_{quart}^a), 155.73 (C_{quart}^a), 2 C_{quart} (CN, COOH) fehlen. **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3034 (w), 2949 (w), 2928 (w), 2853 (w), 2216(w), 1603 (w), 1578 (w), 1501 (s), 1464 (s), 1441 (m), 1389 (w), 1362 (w), 1317 (w), 1281 (w), 1236 (s), 1196 (m), 1179 (m), 1165 (m), 1105 (w), 1034 (m), 945 (w), 880 (w), 810 (m), 727 (w), 718 (w), 694 (w). **ESI⁺ (HR-MS) ber. für [C₇₅H₆₅N₅O₆S₂]⁺:** 1195.4376, gef.: 1195.4338. **UV/Vis (CH₂Cl₂):** λ_{\max} (ϵ) [nm]: 263 (44000), 327 (58000), 467 (12000). **Fluoreszenz (CH₂Cl₂):** λ_{\max} [nm]: 661. **E_{1/2}^{0/+1},** **E_{1/2}^{+1/+2}, E_{1/2}^{+2/+3} vs NHE [mV]:** 810, 980, 1240.

(E)-3-(7-(4-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)-10-((10-hexyl-10H-phenothiazin-3-yl)methyl)-10H-phenothiazin-3-yl)-2-cyanoacrylsäure (12i)



C₅₅H₄₈N₄O₄S₂

892.13

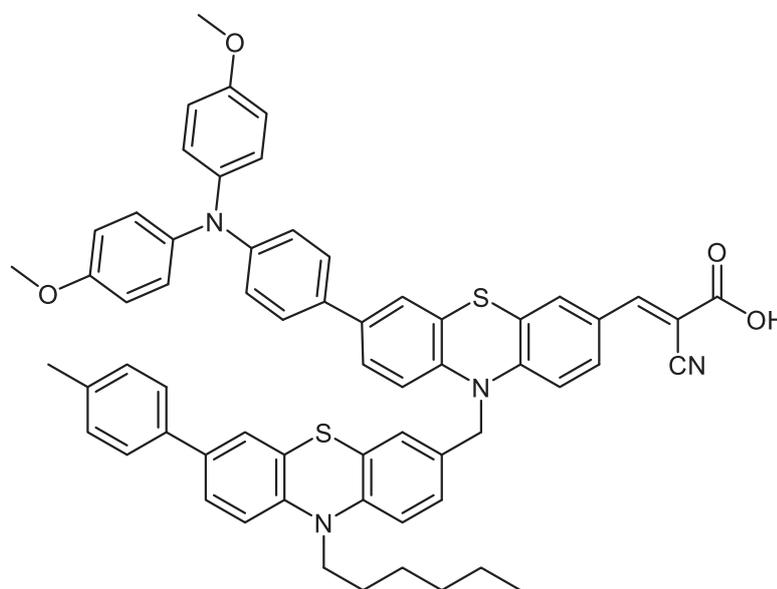
Die Synthese erfolgte analog zu **AV8**. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurden 83 mg (0.09 mmol, 17 % Ausbeute) des Produkts als dunkelroter Feststoff erhalten.

Smp.-Bereich: 205-213 °C. **¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, 55 °C):** δ 0.74-0.86 (m, 3 H), 1.18-1.25 (m, 4 H), 1.35 (quin, ³J = 7.1 Hz, 2 H), 1.65 (p, ³J = 7.2 Hz, 2 H), 3.74 (s, 6 H), 3.80 (t, ³J = 7.1 Hz, 2 H), 5.10 (s, 2 H), 6.76-6.80 (m, 2 H), 6.84 (d, ³J = 8.6 Hz, 1 H), 6.87 (d, ³J = 8.7 Hz, 1 H), 6.89-6.93 (m, 5 H), 6.93-6.97 (m, 2 H), 7.00-7.04 (m, 4 H), 7.06-7.11 (m, 3 H), 7.17 (ddd, ³J = 8.3 Hz, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 1 H), 7.28 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H), 7.35 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 7.38-7.45 (m, 2 H), 7.68 (dd, ³J = 8.8 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H), 7.78 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H), 8.00 (s, 1 H). **¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-d₆, 55 °C):** δ 13.5 (CH₃), 21.7 (CH₂), 25.6 (CH₂), 26.1 (CH₂), 30.6 (CH₂), 46.4 (CH₂), 50.4 (CH₂), 55.1 (CH₃^a), 114.9 (CH^b), 115.4 (CH), 115.56 (CH), 115.61 (CH), 116.3 (CH), 119.4 (CH^a), 121.8 (C_{quart}), 122.1 (C_{quart}), 122.2 (CH), 123.0

^aDoppelte Intensität. ^bVierfache Intensität.

(C_{quart}), 123.77 (C_{quart}), 123.78 (CH), 124.9 (CH), 125.0 (CH), 125.5 (CH), 126.1 (C_{quart}), 126.4 (C_{quart}), 126.48 (CH^a), 126.50 (CH^a), 126.9 (CH), 127.4 (CH), 127.8 (CH), 129.9 (C_{quart}), 130.0 (C_{quart}), 130.9 (CH), 135.3 (C_{quart}), 139.9 (C_{quart}^a), 140.8 (C_{quart}), 143.7 (C_{quart}), 144.4 (C_{quart}), 147.2 (C_{quart}), 147.7 (C_{quart}), 150.2 (CH), 155.7 (C_{quart}^a), 163.4 (C_{quart}), 1 C_{quart} (CN) fehlt. **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2953 (w), 2926 (w), 2853 (w), 2833 (w), 2216 (w), 1717 (w), 1599 (w), 1574 (m), 1559 (w), 1503 (s), 1464 (s), 1443 (m), 1393 (w), 1362 (m), 1319 (m), 1285 (m), 1238 (s), 1207 (s), 1177 (m), 1103 (m), 1034 (m), 951 (w), 880 (w), 8806 (s), 744 (w), 694 (w), 681 (w). **ESI⁺ (HR-MS) ber. für [C₅₅H₄₈N₄O₄S₂]⁺:** 892.3117, gef.: 892.3106. **UV/Vis (CH₂Cl₂):** λ_{\max} (ϵ) [nm]: 325 (45000), 478 (14000). **Fluoreszenz (CH₂Cl₂):** λ_{\max} [nm]: 699. **E_{1/2}^{0/+1}, E_{1/2}^{+1/+2} vs NHE [mV]:** 890, 1210.

(E)-3-(7-(4-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)-10-((10-hexyl-7-(p-tolyl)-10H-phenothiazin-3-yl)methyl)-10H-phenothiazin-3-yl)-2-cyanoacrylsäure (12j)



C₆₂H₅₄N₄O₄S₂

983.26

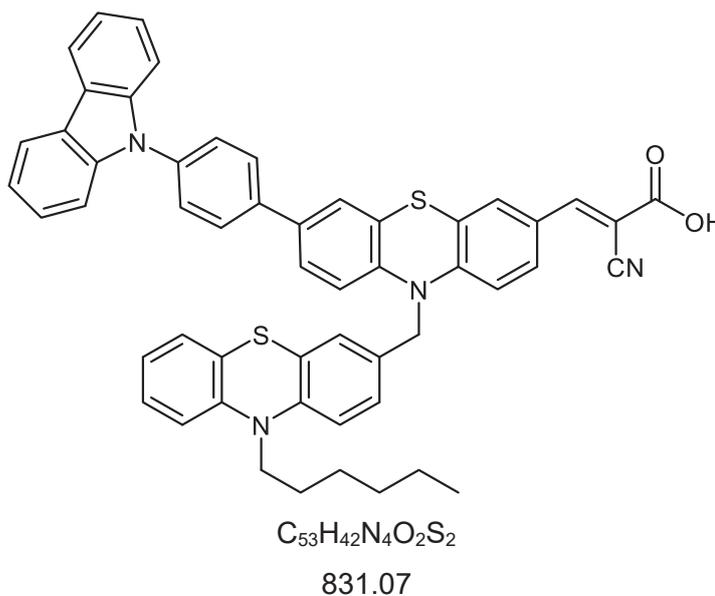
Die Synthese erfolgte analog zu **AV8**. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurden 32 mg (0.03 mmol, 29 % Ausbeute) des Produkts als dunkelroter Feststoff erhalten.

Smp.: 215-220 °C. **¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, 55 °C):** δ 0.78-0.85 (m, 3 H), 1.22-1.30 (m, 4 H), 1.34-1.41 (m, 2 H), 1.63-1.72 (m, 2 H), 2.33 (s, 3 H), 3.75 (s, 6 H), 3.85 (t, ³J = 7.1 Hz, 2 H), 5.10 (s, 2 H), 6.76-6.80 (m, 2 H), 6.85 (t, ³J = 9.2 Hz, 2 H), 6.90-6.93 (m, 4 H), 6.98 (d, ³J = 8.4 Hz, 1 H), 7.00-7.06 (m, 6 H), 7.10-7.14 (m, 2 H), 7.22 (d, ³J = 7.8 Hz, 2 H), 7.30 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 7.36 (t, ⁴J = 1.7 Hz, 2 H), 7.41-7.46 (m, 3 H), 7.50 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H), 7.57 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H), 7.70 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H), 7.78 (s, 1 H). **¹³C-NMR (150**

^aDoppelte Intensität.

MHz, DMSO-d₆, 55 °C): δ 13.5 (CH₃), 20.4 (CH₃), 21.8 (CH₂), 25.6 (CH₂), 26.1 (CH₂), 30.6 (CH₂), 46.5 (CH₂), 50.3 (CH₂), 55.2 (CH₃^a), 99.4 (C_{quart}), 114.9 (4 CH), 115.36 (CH), 115.4 (C_{quart}), 115.6 (CH), 115.8 (CH), 116.2 (CH), 116.6 (CH), 117.2 (CH), 119.4 (CH), 122.0 (C_{quart}), 122.1 (C_{quart}), 123.4 (C_{quart}), 123.6 (C_{quart}), 123.8 (CH), 124.5 (CH), 124.98 (CH), 124.99 (CH), 125.4 (CH), 125.67 (CH^a), 125.71 (CH), 126.50 (CH^a), 126.61 (CH^b), 126.9 (CH), 129.3 (CH^a), 129.6 (CH), 130.1 (C_{quart}), 130.3 (C_{quart}), 134.2 (C_{quart}), 134.9 (C_{quart}), 135.9 (C_{quart}), 136.1 (C_{quart}), 139.9 (C_{quart}^a), 141.31 (C_{quart}), 141.35 (C_{quart}), 143.4 (C_{quart}), 145.7 (C_{quart}), 147.6 (C_{quart}), 155.7 (C_{quart}^a), 155.8 (C_{quart}), 1 C_{quart} (COOH) fehlt. **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2951 (w), 2918 (w), 2901 (w), 2853 (w), 1603 (w), 1576 (w), 1503 (m), 1468 (s), 1398 (m), 1387 (m), 1362 (m), 1339 (m), 1238 (s), 1213 (s), 1179 (m), 1107 (w), 1036 (w), 882 (w), 804 (s), 694 (w). **ESI⁺ (HR-MS):** ber. für [C₆₂H₅₄N₄O₄S₂]⁺: 982.3586, gef.: 982.3581. **UV/Vis (CH₂Cl₂):** λ_{\max} (ϵ) [nm]: 321 (54000), 455 (14000). **Fluoreszenz (CH₂Cl₂):** λ_{\max} [nm]: 667. $E_{1/2}^{0/+1}$, $E_{1/2}^{+1/+2}$ vs NHE [mV]: 870, 1160.

(E)-3-(7-(4-(9H-Carbazol-9-yl)phenyl)-10-((10-hexyl-10H-phenothiazin-3-yl)methyl)-10H-phenothiazin-3-yl)-2-cyanoacrylsäure (12k)



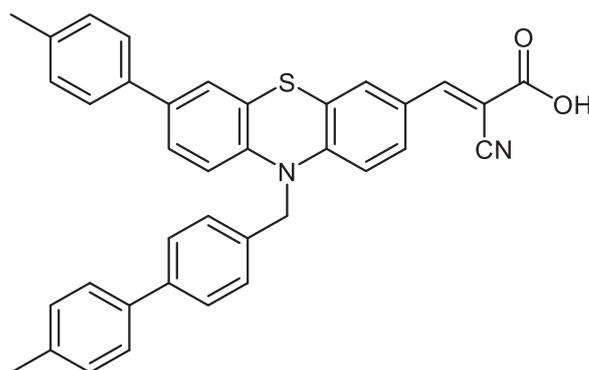
Die Synthese erfolgte analog zu **AV8**. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurden 32 mg (0.03 mmol, 29 % Ausbeute) des Produkts als dunkelroter Feststoff erhalten.

Smp.: 190-196 °C. **¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, 55 °C):** δ 0.74-0.84 (m, 3 H), 1.19-1.26 (m, 4 H), 1.30-1.42 (m, 2 H), 1.59-1.71 (m, 2 H), 3.82 (t, ³J = 7.1 Hz, 2 H), 5.15 (s, 2 H), 6.90 (dd, ³J = 8.4 Hz, ³J = 4.9 Hz, 2 H), 6.94 (d, ³J = 8.3 Hz, 1 H), 6.97 (d, ³J = 8.0 Hz, 2 H), 7.08-7.15 (m, 2 H), 7.18 (t, ³J = 7.7 Hz, 1 H), 7.29 (t, ³J = 7.9 Hz, 2 H), 7.38-7.46 (m, 3 H), 7.50 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 7.58 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 7.61-7.64 (m, 3 H), 7.76 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H), 7.87-

^aDoppelte Intensität. ^bVierfache Intensität.

7.89 (m, 2 H), 7.90 (s, 1 H), 8.24 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6 , 55 °C): δ 13.5 (CH₃), 21.7 (CH₂), 25.6 (CH₂), 26.1 (CH₂), 30.6 (CH₂), 46.4 (CH₂), 50.4 (CH₂), 99.2 (C_{quart}), 109.5 (CH^a), 115.52 (CH), 115.59 (CH), 115.65 (CH), 116.4 (CH), 119.9 (CH^a), 120.3 (CH^a), 122.0 (C_{quart}), 122.1 (C_{quart}), 122.18 (CH), 122.19 (C_{quart}), 122.22 (C_{quart}), 122.7 (C_{quart}^a), 123.1 (C_{quart}), 123.8 (C_{quart}), 124.7 (CH), 125.0 (CH), 125.1 (C_{quart}), 125.6 (CH), 125.9 (CH), 126.0 (CH^a), 126.8 (CH^a), 126.9 (CH), 127.3 (CH), 127.4 (CH), 127.5 (CH^a), 130.1 (CH), 134.2 (C_{quart}), 135.9 (C_{quart}), 137.5 (C_{quart}), 140.0 (C_{quart}^a), 142.2 (C_{quart}), 143.7 (C_{quart}), 144.4 (C_{quart}), 146.1 (C_{quart}), 1 C_{quart} (COOH) fehlt. IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2955 (w), 2926 (w), 2853 (w), 1715 (w), 1599 (w), 1568 (m), 1559 (m), 1451 (s), 1362 (m), 1335 (m), 1317 (w), 1258 (w), 1209 (m), 1173 (w), 1103 (w), 1026 (w), 1015 (w), 914 (w), 880 (w), 808 (m), 747 (s), 723 (s), 685 (w). ESI⁺ (HR-MS) ber. für [C₅₃H₄₂N₄O₂S₂]⁺: 830.2749, gef.: 830.2744. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) [nm]: 314 (97000), 462 (28000). Fluoreszenz (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm]: 672. $E_{1/2}^{0/+1}$, $E_{1/2}^{+1/+2}$ vs NHE [mV]: 910, 1160.

(E)-2-Cyano-3-(10-((4'-methyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)-7-(p-tolyl)-10H-phenothiazin-3-yl)acrylsäure (12I)



C₃₇H₂₈N₂O₂S

564.70

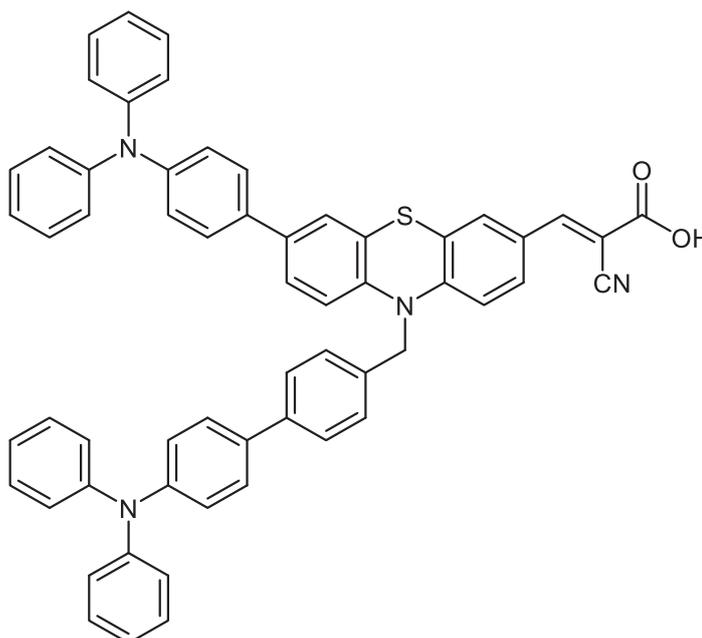
Die Synthese erfolgte analog zu **AV8**. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurden 32 mg (0.06 mmol, 13 % Ausbeute) des Produkts als dunkelroter Feststoff erhalten.

Zersetzung.: >250 °C. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6 , 55 °C): δ 2.83 (s, 3 H), 2.34 (s, 3 H), 5.25 (s, 2 H), 6.89 (t, $^3J = 9.2$ Hz, 2 H), 7.22 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2 H), 7.24-7.37 (m, 3 H), 7.37 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 2.3$ Hz, 1 H), 7.41 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2 H), 7.43 (d, $^4J = 2.2$ Hz, 1 H), 7.50 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 2 H), 7.55 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 2 H), 7.63 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2 H), 7.72 (d, $^4J = 2.1$ Hz, 1 H), 7.80 (s, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6 , 55 °C): δ 20.7 (CH₃^a), 51.0 (CH₂), 115.6 (CH), 116.5 (CH), 119.3 (C_{quart}), 122.0 (C_{quart}), 122.1 (C_{quart}), 124.5 (CH), 125.7 (CH), 125.9 (CH^a), 126.4 (CH^a), 126.8 (CH^a), 127.2 (CH^a), 127.3 (CH), 128.7 (C_{quart}), 129.5 (CH^a), 129.6 (CH^a), 130.1 (CH), 131.6 (CH), 131.7 (C_{quart}), 135.2 (C_{quart}), 135.3 (C_{quart}), 135.7 (C_{quart}), 136.5 (C_{quart}), 136.77

^aDoppelte Intensität.

(C_{quart}), 136.79 (C_{quart}), 138.9 (C_{quart}), 141.9 (C_{quart}), 167.0 (C_{quart}), 1 C_{quart} (CN) fehlt. **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2969 (w), 2920 (w), 2214 (w), 1578 (m), 1557 (w), 1499 (w), 1470 (s), 1381 (m), 1362 (m), 1306 (s), 1277 (w), 1258 (m), 1213 (m), 1184 (w), 1105 (w), 1049 (w), 1005 (w), 874 (w), 804 (s), 748 (w), 721 (w), 696 (w). **ESI⁺ (HR-MS) ber. für [C₃₇H₂₈N₂O₂S+H]⁺:** 565.1944, gef.: 565.1940. **UV/Vis (CH₂Cl₂):** λ_{\max} (ϵ) [nm]: 260 (23000), 295 (16000), 415 (6000). **Fluoreszenz (CH₂Cl₂):** λ_{\max} [nm]: 651.

(E)-2-cyano-3-(10-((4'-(diphenylamino)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)-7-(4-(diphenylamino)phenyl)-10H-phenothiazin-3-yl)acrylsäure (12m)



C₅₉H₄₂N₄O₂S

871.07

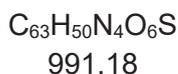
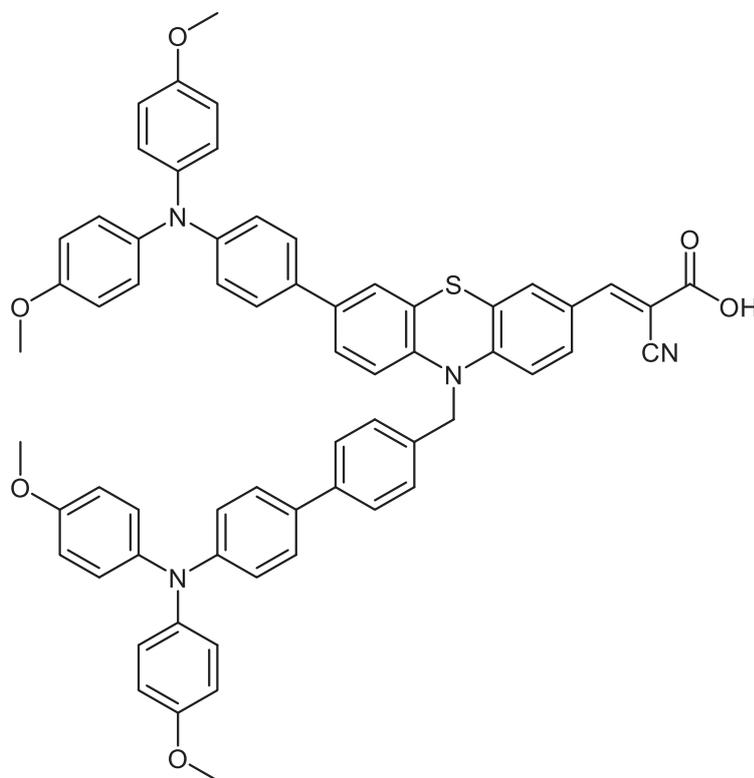
Die Synthese erfolgte analog zu **AV8**. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurden 60 mg (0.07 mmol, 15 % Ausbeute) des Produkts als dunkelroter Feststoff erhalten.

Smp.-Bereich: 160-169 °C. **¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, 55 °C):** δ 5.22 (s, 2 H), 6.86 (d, ⁴J = 5.1 Hz, 1 H), 6.87 (d, ⁴J = 5.0 Hz, 1 H), 6.96-6.99 (m, 2 H), 6.99-7.07 (m, 16 H), 7.27-7.30 (m, 10 H), 7.38 (d, ³J = 8.2 Hz, 2 H), 7.40 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 7.51 (d, ³J = 8.6 Hz, 1 H), 7.55 (d, ³J = 8.6 Hz, 1 H), 7.58-7.62 (m, 3 H), 7.68 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H), 7.81 (s, 1 H). **¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-d₆, 55 °C):** δ 50.9 (CH₂), 115.4 (CH), 116.2 (CH), 119.1 (C_{quart}), 122.05 (C_{quart}), 122.08 (C_{quart}), 123.01 (CH^a), 123.04 (CH^a), 123.08 (CH^a), 123.12 (CH^a), 123.93 (CH^b), 123.96 (CH^b), 124.04 (CH^a), 125.2 (CH), 126.3 (CH^a), 126.8 (CH^a), 126.97 (CH), 127.00 (CH), 127.3 (CH^a), 127.5 (C_{quart}), 129.3 (CH^c), 129.5 (CH), 132.5 (C_{quart}), 133.5 (C_{quart}), 134.6 (C_{quart}), 134.9 (C_{quart}), 138.3 (C_{quart}), 141.7 (C_{quart}), 145.8 (C_{quart}), 145.9 (C_{quart}), (CH), 146.4 (C_{quart}), 146.6 (C_{quart}), 146.9

^aDoppelte Intensität. ^bVierfache Intensität. ^cAchtfache Intensität.

(C_{quart}^b), 163.6 (C_{quart}), 1 C_{quart} (CN) fehlt. **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3053 (w), 3030 (w), 2914 (w), 2355 (w), 1717 (w), 1684 (w), 1587 (w), 1574 (m), 1487 (m), 1470 (s), 1456 (m), 1393 (w), 1362 (w), 1325 (w), 1315 (w), 1269 (m), 1260 (m), 1175 (m), 1107 (w), 1028 (w), 1003 (w), 883 (w), 868 (w), 810 (m), 752 (m), 694 (s), 664 (w). **ESI⁺ (HR-MS) ber. für $[\text{C}_{59}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}]^+$:** 870.3028, gef.: 870.3017. **UV/Vis (CH_2Cl_2):** λ_{max} (ϵ) [nm]: 325 (60000), 475 (14000). **Fluoreszenz (CH_2Cl_2):** λ_{max} [nm]: 674. **$E_{1/2}^{0/+1}$, $E_{1/2}^{+1/+2}$ vs NHE [mV]:** 1000, 1170.

(E)-3-(10-((4'-(bis(4-methoxyphenyl)amino)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)-7-(4-(bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)-10H-phenothiazin-3-yl)-2-cyanoacrylsäure (12n)

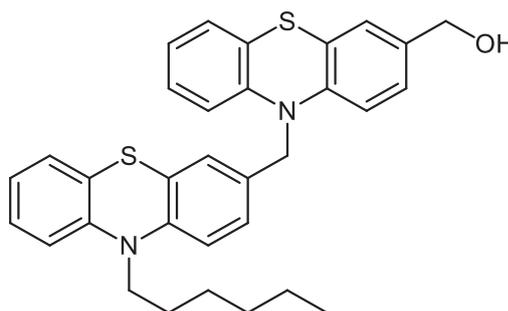


Die Synthese erfolgte analog zu **AV8**. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurden 79 mg (0.08 mmol, 16 % Ausbeute) des Produkts als dunkelroter Feststoff erhalten.

Smp.-Bereich: 200-207 °C. **$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO-d_6 , 55 °C):** δ 3.74 (s, 12 H), 5.22 (s, 2 H), 6.78 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2 H), 6.79-6.82 (m, 2 H), 6.86 (t, $^3J = 8.3$ Hz, 2 H), 6.89-6.93 (m, 8 H), 7.00-7.06 (m, 8 H), 7.30 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 2.2$ Hz, 1 H), 7.35 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2 H), 7.36 (d, $^4J = 2.2$ Hz, 1 H), 7.39-7.44 (m, 2 H), 7.45-7.49 (m, 2 H), 7.56 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2 H), 7.64 (dd, $^3J = 8.8$ Hz, $^4J = 2.2$ Hz, 1 H), 7.74 (d, $^4J = 2.1$ Hz, 1 H), 7.91 (s, 1 H). **$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO-**

d₆, 55 °C): δ 50.9 (CH₂), 55.1 (CH₃^b), 99.7 (C_{quart}), 115.0 (CH^c), 115.5 (CH), 116.5 (CH^a), 118.4 (C_{quart}), 119.5 (CH^a), 119.6 (CH^a), 122.1 (CH), 122.3 (C_{quart}), 123.9 (CH^a), 125.1 (CH), 126.2 (CH), 126.63 (CH^a), 126.68 (CH^b), 126.71 (CH^b), 126.9 (C_{quart}), 127.0 (CH), 127.1 (CH), 127.5 (CH), 130.1 (C_{quart}), 130.4 (CH), 131.2 (CH), 134.4 (C_{quart}), 135.3 (C_{quart}), 138.7 (C_{quart}), 140.1 (C_{quart}^b), 141.3 (C_{quart}), 146.7 (C_{quart}^a), 147.8 (C_{quart}), 147.9 (C_{quart}), 155.88 (C_{quart}^a), 155.89 (C_{quart}^a), 163.8 (C_{quart}). **IR**: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3034 (w), 2997 (w), 2897 (w), 2832 (w), 1601 (w), 1574 (w), 1505 (s), 1495 (s), 1468 (w), 1439 (w), 1391 (w), 1317 (w), 1285 (w), 1262 (w), 1236 (s), 1177 (m), 1165 (m), 1103 (m), 1032 (m), 953 (w), 868 (w), 814 (m), 781 (m), 729 (w), 710 (w). **ESI⁺ (HR-MS) ber. für [C₆₃H₅₀N₄O₆S]²⁺**: 495.1720, gef.: 495.1717. **UV/Vis (CH₂Cl₂)**: λ_{\max} (ϵ) [nm]: 327 (70000), 465 (15000). **Fluoreszenz (CH₂Cl₂)**: λ_{\max} [nm]: 693. **E_{1/2}^{0/+1}, E_{1/2}^{+1/+2} vs NHE** [mV]: 860, 1160.

5.9 {10-[(10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methyl]-10*H*-phenothiazin-3-yl}methanol (**15**)



C₃₂H₃₂N₂OS₂

524.74

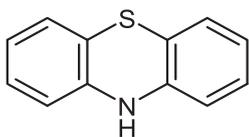
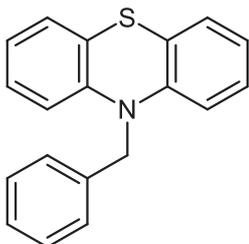
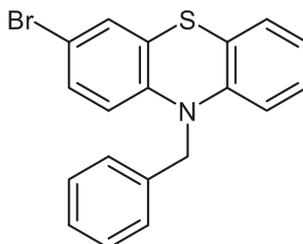
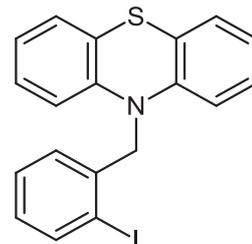
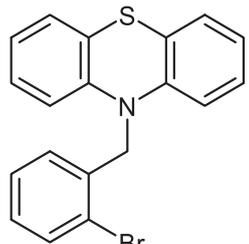
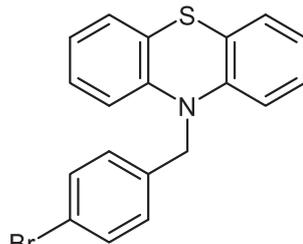
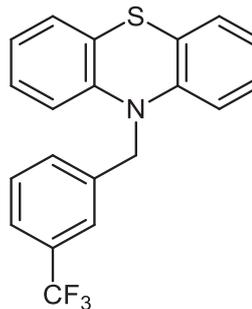
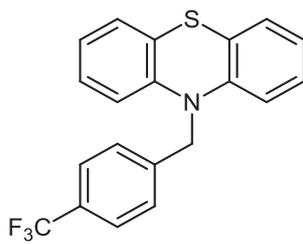
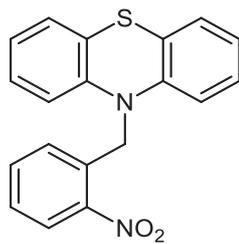
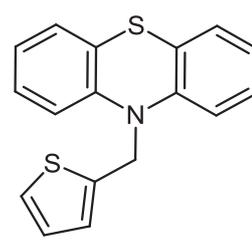
Unter Schutzgasatmosphäre wurde Lithiumaluminiumhydrid (68 mg, 1.8 mmol) in trockenem Diethylether (2.0 mL) vorgelegt. Der Suspension wurde eine Lösung bestehend aus 10-[(10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methyl]-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd (**9c**, 468 mg, 0.9 mmol) und Diethylether (6.0 mL) über 20 min zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde über 30 min auf 40 °C erhitzt, anschließend wurde 1 h lang bei dieser Temperatur gerührt. Die Lösung wurde mittels eines Eisbades auf 0 °C gekühlt und langsam mit destilliertem Wasser (2.0 mL) und konzentrierter Salzsäure-Lösung (1.0 mL) versetzt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 x 2.0 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung (1 x 3.0 mL) gewaschen, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde auf Celite[®] adsorbiert

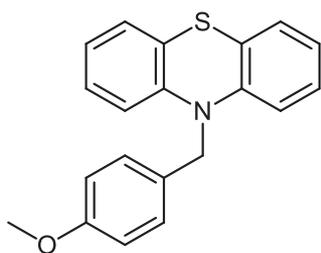
^aDoppelte Intensität. ^bVierfache Intensität. ^cAchtfache Intensität.

und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Hexan/Aceton 10:1). Man erhielt 333 mg (0.635 mmol, 71 %) des Produktes als hellgelben Feststoff.

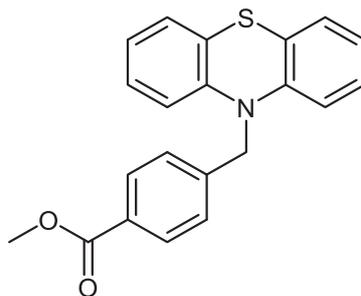
Smp.-Bereich: 76-88 °C. **¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆):** δ 0.80-0.87 (m, 3 H), 1.22-1.35 (m, 4 H), 1.37-1.51 (m, 2 H), 1.70-1.83 (m, 2 H), 3.90 (t, ³J = 7.0 Hz, 2 H), 4.03-4.07 (m, 1 H), 4.44-4.49 (m, 2 H), 5.07 (s, 2 H), 6.74-6.84 (m, 2 H), 6.85-6.92 (m, 2 H), 6.92-7.06 (m, 4 H), 7.06-7.13 (m, 3 H), 7.14-7.22 (m, 3 H). **¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆):** δ 14.2 (CH₃), 23.3 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.5 (CH₂), 32.2 (CH₂), 47.8 (CH₂), 51.7 (CH₂), 63.9 (CH₂), 114.46 (CH), 116.52 (CH), 116.58 (CH), 116.6 (CH), 123.2 (CH), 123.4 (CH), 124.0 (C_{quart}), 124.2 (C_{quart}), 125.2 (C_{quart}), 125.7 (C_{quart}), 126.1 (CH), 126.3 (CH), 126.7 (CH), 126.9 (CH), 127.6 (CH), 127.9 (C_{quart}), 128.0 (CH), 128.2 (CH), 128.3 (CH), 132.1 (C_{quart}), 138.0 (C_{quart}), 145.3 (C_{quart}), 145.7 (C_{quart}), 146.1 (C_{quart}). **MS (MALDI-TOF) m/z:** 523.2 ((M-H)⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3802 (w), 3674 (w), 3615 (w), 3057 (w), 2951 (w), 2922 (w), 2853 (w), 2311 (w), 1063 (w), 1576 (w), 1497 (w), 1464 (s), 1443 (s), 1410 (w), 1362 (m), 1331 (m), 1287 (m), 1252 (s), 1221 (m), 1196 (m), 1161 (w), 1132 (w), 1105 (m), 1038 (m), 1007 (m), 926 (w), 878 (w), 841 (w), 806 (m), 743 (s), 702 (w), 677 (w), 638 (w). **EA ber. für C₃₂H₃₂N₂O₂S₂ [524.7]:** C 73.24, H 6.15, N 5.34, S 12.22; gef.: C 73.04, H 6.31, N 5.08, S 11.94.

6. Molekülverzeichnis

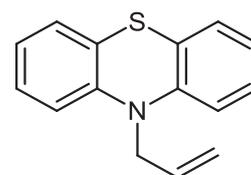
**1** $C_{12}H_9NS$
199.27**2a** $C_{19}H_{15}NS$
289.39**2b** $C_{19}H_{14}BrNS$
368.29**2c** $C_{19}H_{14}INS$
415.29**2d** $C_{19}H_{14}BrNS$
368.29**2e** $C_{19}H_{14}BrNS$
368.29**2f** $C_{20}H_{14}F_3NS$
357.39**2g** $C_{20}H_{14}F_3NS$
357.39**2h** $C_{19}H_{14}N_2O_2S$
334.39**2i** $C_{17}H_{13}NS_2$
295.42



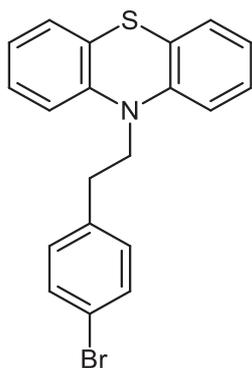
2j
 $C_{20}H_{17}NOS$
 319.42



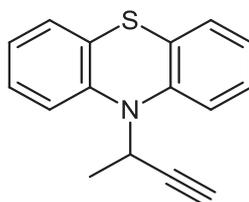
2k
 $C_{21}H_{17}NO_2S$
 347.43



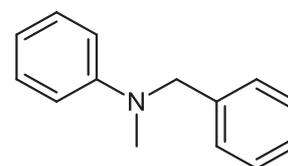
2l
 $C_{15}H_{13}NS$
 239.34



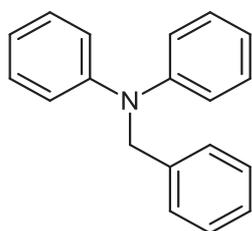
2m
 $C_{20}H_{16}BrNS$
 382.32



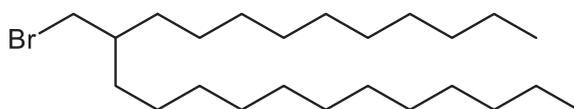
2n
 $C_{16}H_{13}NS$
 251.35



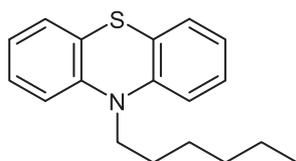
2o
 $C_{14}H_{15}N$
 197.28



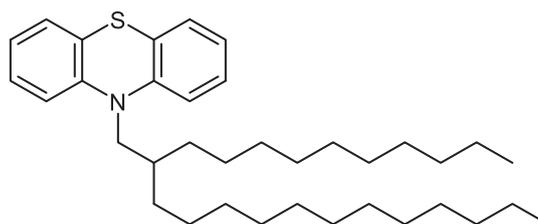
2q
 $C_{19}H_{15}N$
 257.33



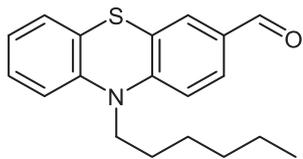
3
 $C_{24}H_{49}Br$
 417.56



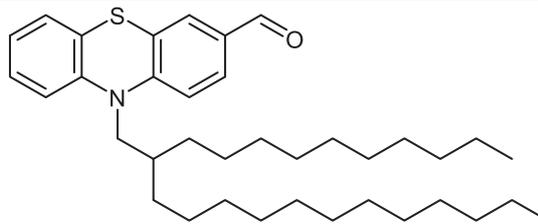
4a
 $C_{18}H_{21}NS$
 283.43



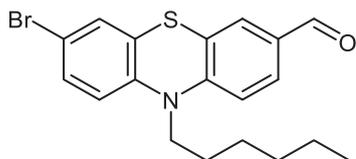
4b
 $C_{36}H_{57}NS$
 535.92



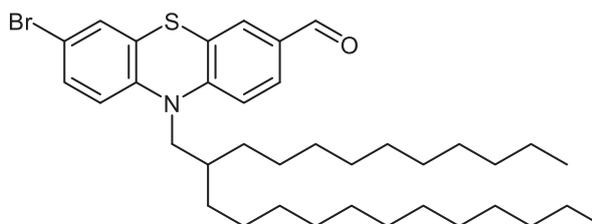
5a
C₁₉H₂₁NOS
311.44



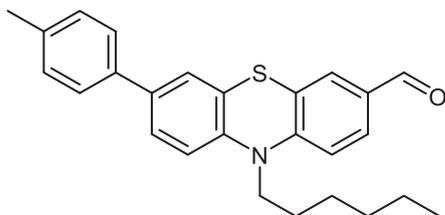
5b
C₃₇H₅₇NOS
563.93



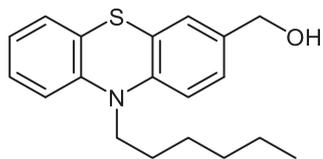
5c
C₁₉H₂₀BrNOS
390.34



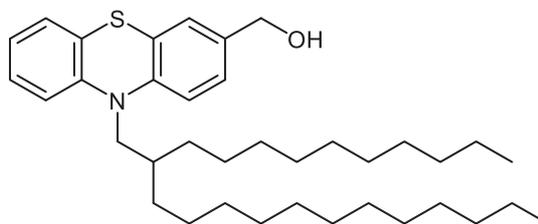
5d
C₃₇H₅₆BrNOS
642.83



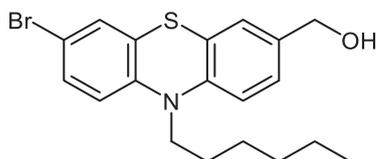
5e
C₂₆H₂₇NOS
401.56



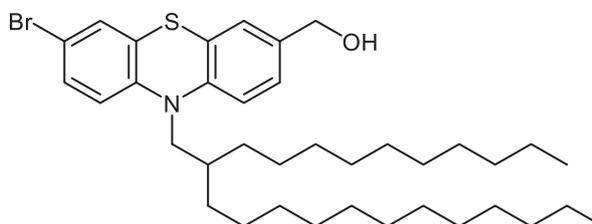
6a
C₁₉H₂₃NOS
313.46



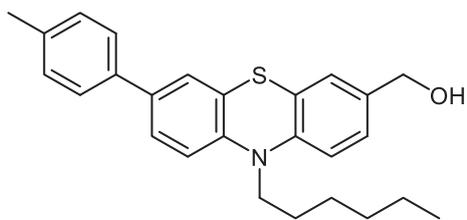
6b
C₃₇H₅₉NOS
565.95



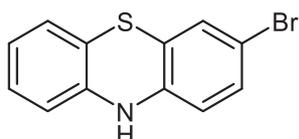
6c
C₁₉H₂₂BrNOS
392.36



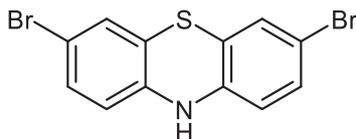
6d
C₃₇H₅₈BrNOS
644.84



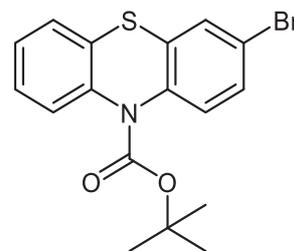
6e
 $C_{26}H_{29}NOS$
 403.58



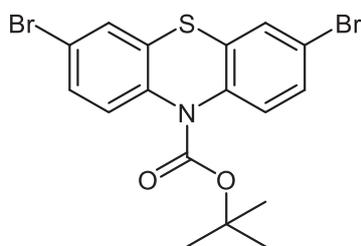
7a
 $C_{12}H_8BrNS$
 278.17



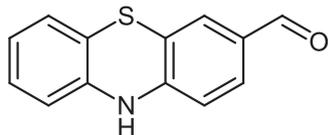
7b
 $C_{12}H_7Br_2NS$
 357.06



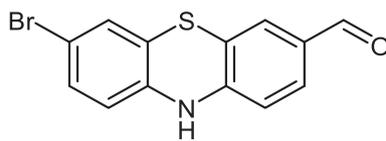
7c
 $C_{17}H_{16}BrNO_2S$
 378.28



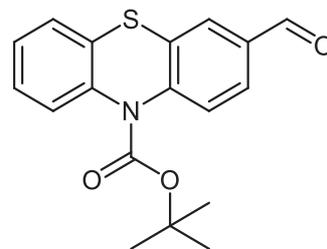
7d
 $C_{17}H_{15}Br_2NO_2S$
 457.18



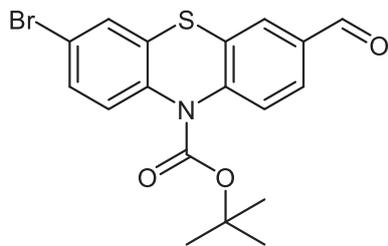
8a
 $C_{13}H_9NOS$
 227.28



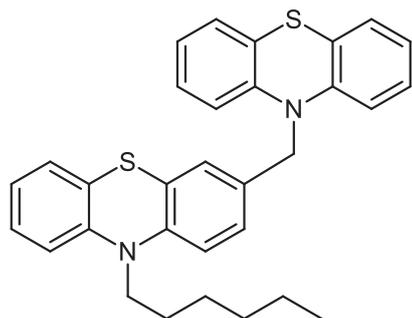
8b
 $C_{13}H_8BrNOS$
 306.18



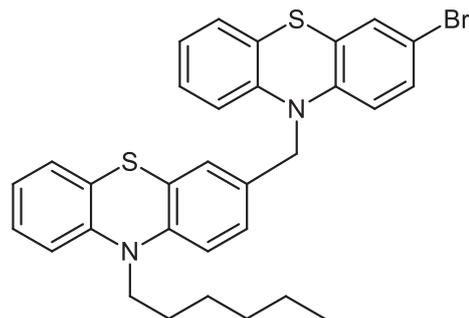
8c
 $C_{18}H_{17}NO_3S$
 327.40



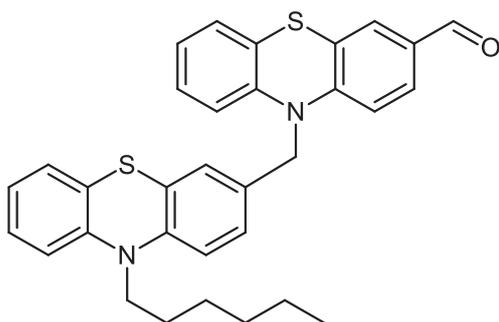
8d
 $C_{18}H_{16}BrNO_3S$
 406.29

**9a**

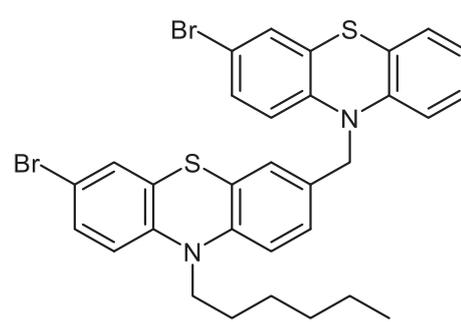
$C_{31}H_{30}N_2S_2$
494.71

**9b**

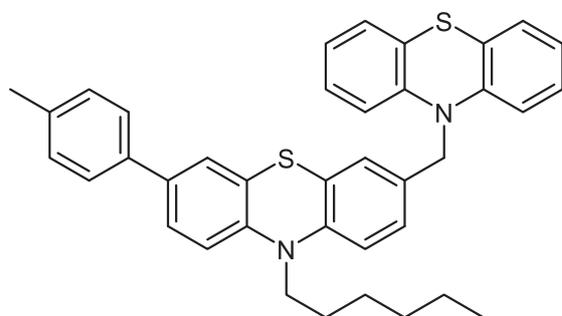
$C_{31}H_{29}BrN_2S_2$
573.61

**9c**

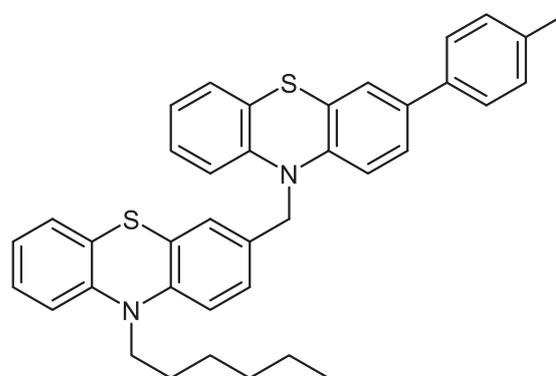
$C_{32}H_{30}N_2OS_2$
522.72

**9d**

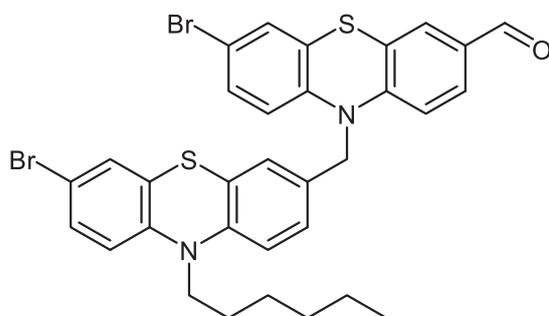
$C_{31}H_{28}Br_2N_2S_2$
652.51

**9e**

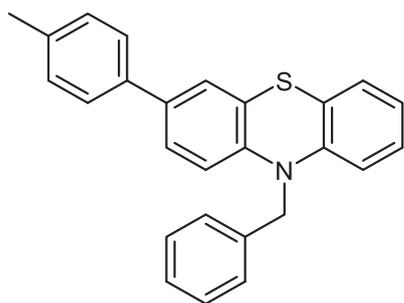
$C_{38}H_{36}N_2S_2$
584.23

**9f**

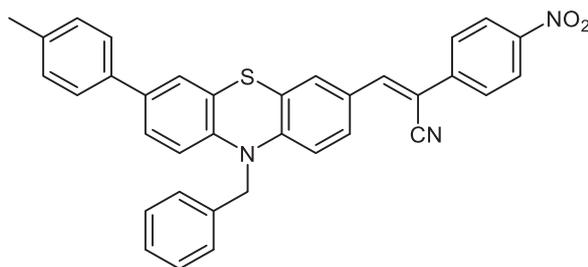
$C_{38}H_{36}N_2S_2$
584.84

**9g**

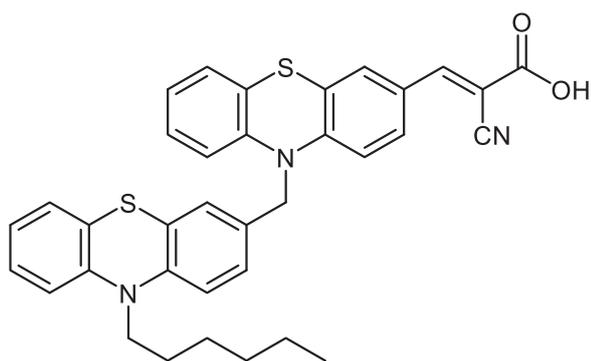
$C_{32}H_{28}Br_2N_2OS_2$
680.52



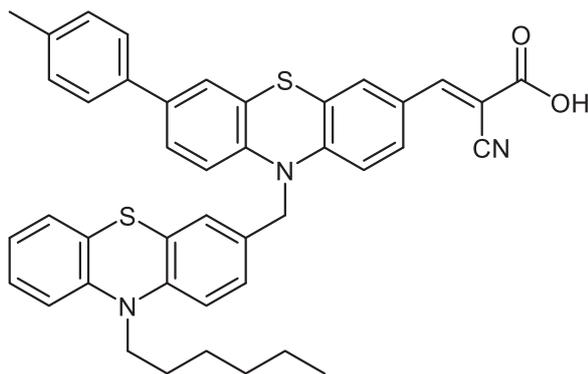
10
 $C_{26}H_{21}NS$
 379.52



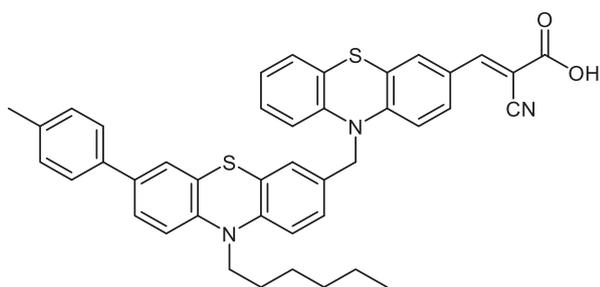
11
 $C_{35}H_{25}N_3O_2S$
 551.66



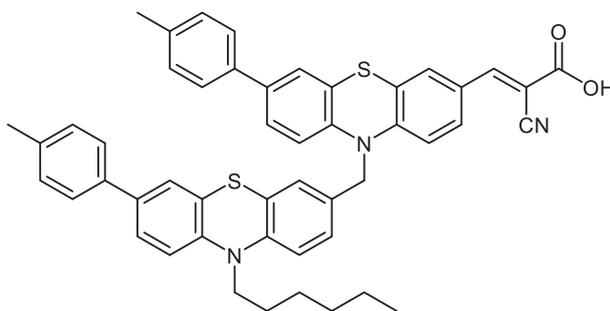
12a
 $C_{35}H_{31}N_3O_2S_2$
 589.77



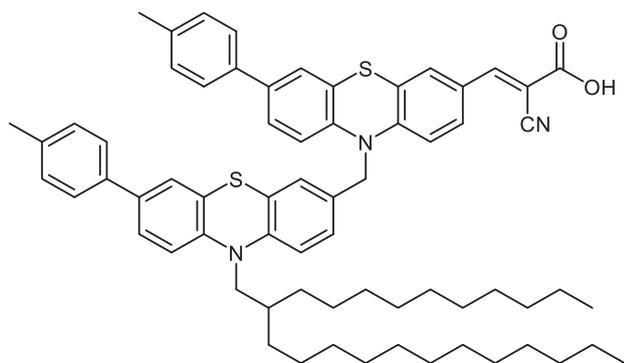
12b
 $C_{42}H_{37}N_3O_2S_2$
 679.90



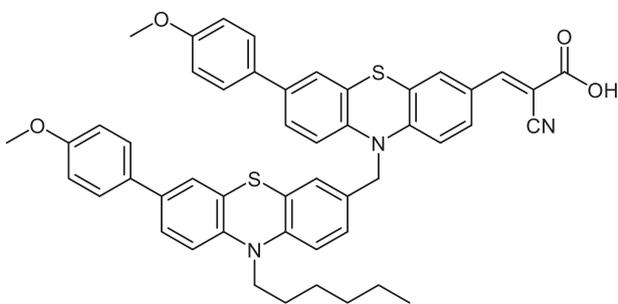
12c
 $C_{42}H_{37}N_3O_2S_2$
 678.90



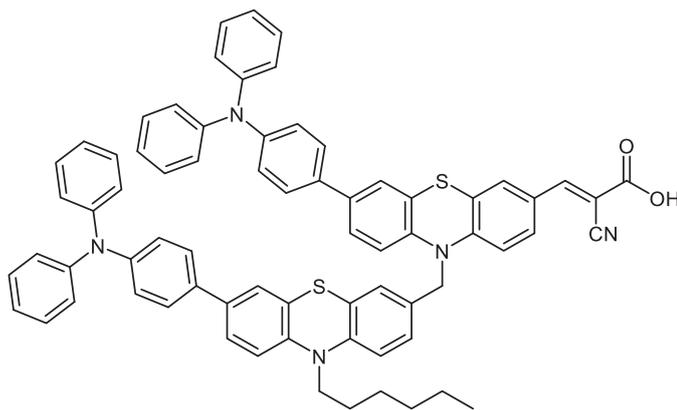
12d
 $C_{49}H_{43}N_3O_2S_2$
 770.02



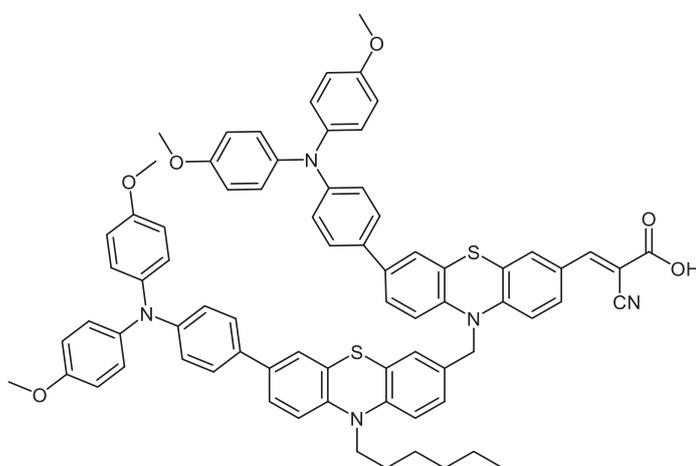
12e
 $C_{67}H_{79}N_3O_2S_2$
 1022.51



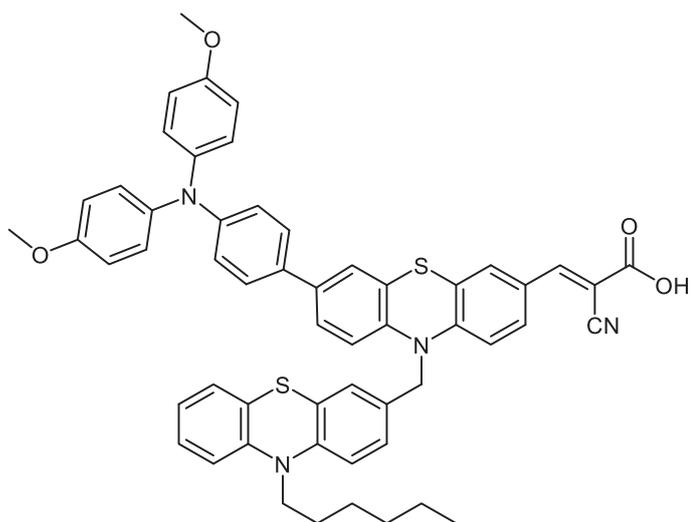
12f
 $C_{49}H_{43}N_3O_4S_2$
 802.02

**12g** $C_{71}H_{57}N_5O_2S_2$

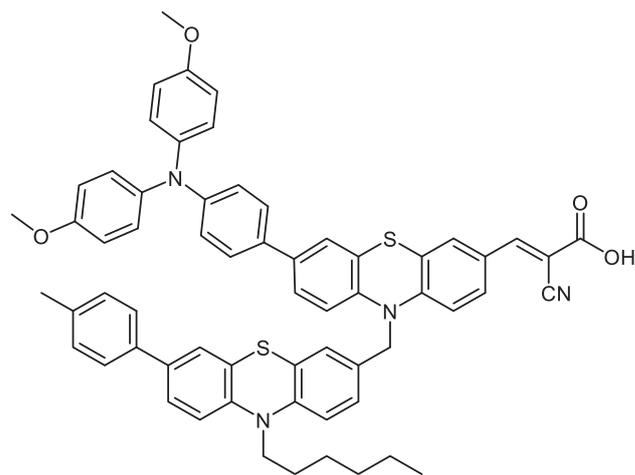
1076.39

**12h** $C_{75}H_{65}N_5O_6S_2$

1196.50

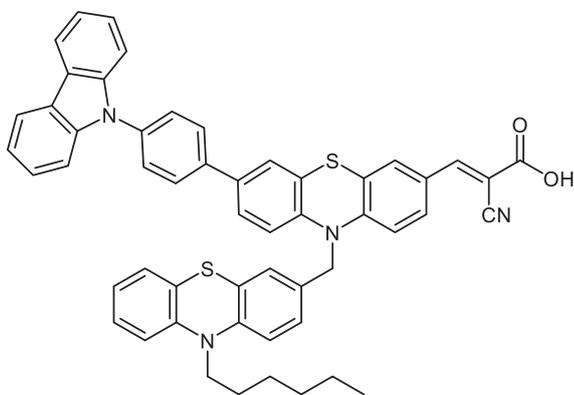
**12i** $C_{55}H_{48}N_4O_4S_2$

892.13



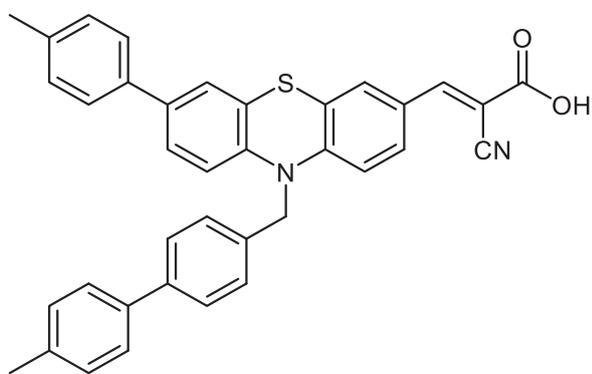
12j

$C_{62}H_{54}N_4O_4S_2$
983.26



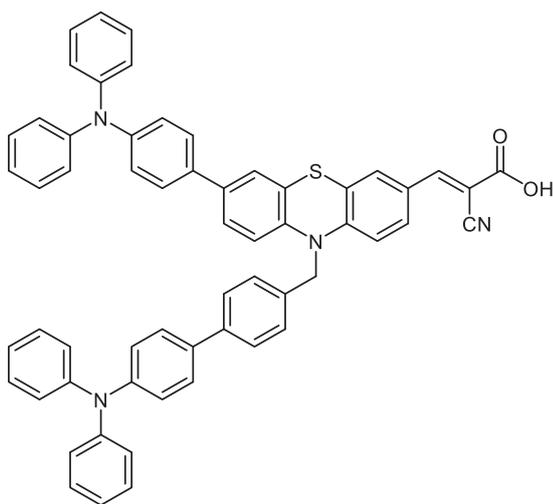
12k

$C_{53}H_{42}N_4O_2S_2$
831.07



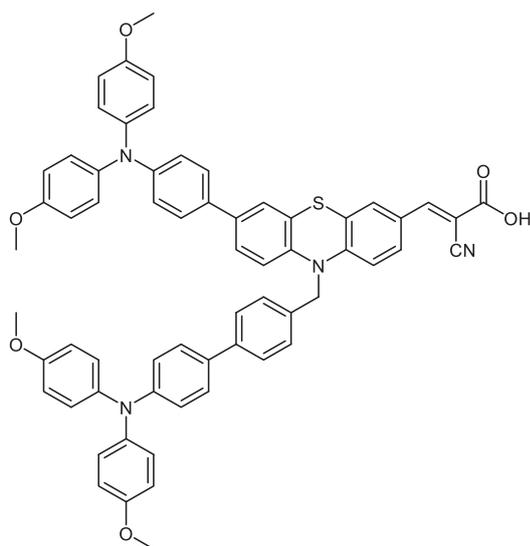
12l

$C_{37}H_{28}N_2O_2S$
564.70



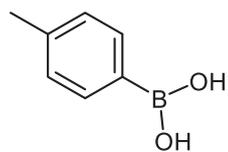
12m

$C_{59}H_{42}N_4O_2S$
871.07

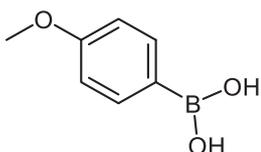


12n

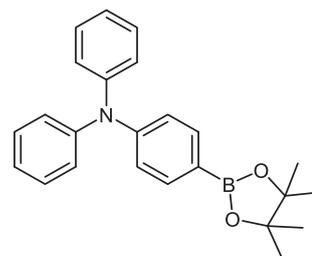
$C_{63}H_{50}N_4O_6S$
991.18



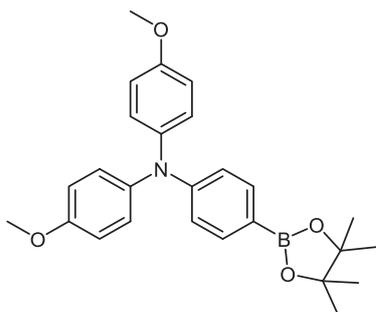
13a
 $C_7H_9BO_2$
135.96



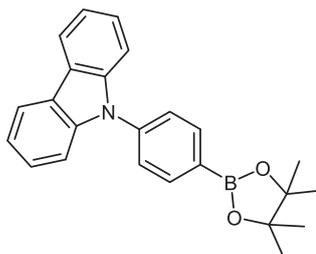
13b
 $C_7H_9BO_3$
151.96



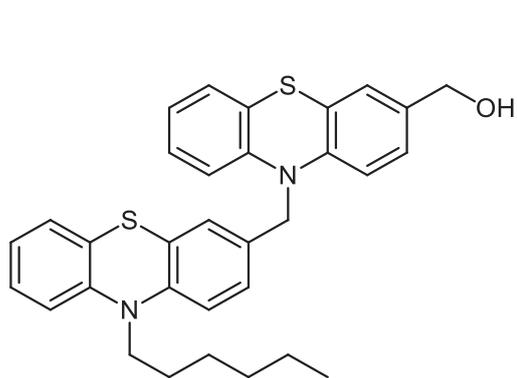
13c
 $C_{24}H_{26}BNO_2$
371.29



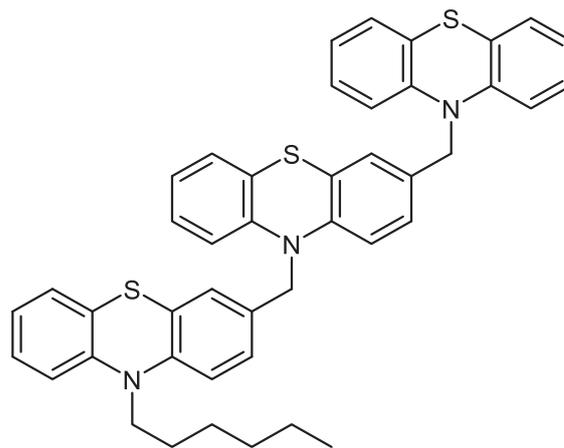
13d
 $C_{26}H_{30}BNO_4$
431.34



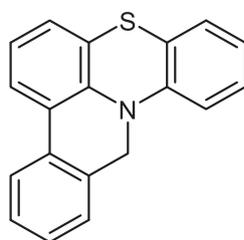
13e
 $C_{24}H_{24}BNO_2$
369.27



15
 $C_{32}H_{32}N_2OS_2$
524.74



16
 $C_{44}H_{39}N_3S_3$
704.00



17
 $C_{19}H_{13}NS$
287.38

7. Literaturverzeichnis

- ¹ I. McConnell, G. Li, G. W. Brudvig, *Chem. Biol.* **2010**, *17*, 434-447.
- ² a) A. J. Bard, M. A. Fox, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 141-145; b) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1890-1898.
- ³ V. Sundström, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **2008**, *59*, 53-77.
- ⁴ 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; c) M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435-461.
- ⁵ a) D. P. B. T. B. Strik, H. V. M. Hamelers, J. F. H. Snel, C. J. N. Buisman, *Int. J. Energy Res.* **2008**, *32*, 870-876; b) L. De Schampheleire, L. Van den Bossche, H. S. Dang, M. Höfte, N. Boon, K. Rabaey, W. Verstraete, *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 3053-3058.
- ⁶ a) H. A. Aulich, F.-W. Schulze, J. G. Grabmeier, *Chem. Ing. Tech.* **1984**, *56*, 667-673; b) H.-G. Wagemann, H. Eschrich, *Photovoltaik*, Vieweg + Teubner Verlag, Wiesbaden, 2. Auflage, **2010**.
- ⁷ G. E. Moore, *Electronics* **1965**, *38*, 114-117.
- ⁸ a) H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 578-580; b) C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, Alan G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098-1101.
- ⁹ a) Z. R. Li (Hrsg.), *Organic Light-Emitting Materials and Devices*, CRC Press, Boca Raton, 2. Auflage, **2015**; b) N. Thejo Kalayani, S. J. Dhoble, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2012**, *16*, 2696-2723; c) J.-S. Park, H. Chae, H. K. Chung, S. I. Lee, *Semicond. Sci. Technol.* **2011**, *26*, 1-8.
- ¹⁰ a) L. Torsi, M. Magliulo, L. Manoli, G. Palazzo, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8612-8628; b) C.-H. Kim, Y. Bonnassieux, G. Horowitz, *IEEE Trans. Electron Devices* **2014**, *61*, 278-287; c) I. Kymissis, *Organic Field Effect Transistors: Theory, Fabrication and Characterization*, Springer, New York, **2009**.
- ¹¹ a) Y.-W. Su, S.-C. Lan, K.-H. Wei, *Mater. Today* **2012**, *15*, 554-562; b) T. Ameri, N. Li, C. J. Brabec, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2390-2413; c) V. W. W. Yam (Hrsg.), M. M.-Y. Chan, C.-H. Tao, *WOLEDs and Organic Photovoltaics*, Springer-Verlag, Berlin, **2010**; d) C. Brabec, V. Dyakonov, U. Scherf (Hrsg.), *Organic Photovoltaics*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- ¹² M. Bremer, P. Kirsch, M. Klasen-Memmer, K. Tarumi, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9048-9065; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8880-8896.
- ¹³ 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.
- ¹⁴ a) T. J. J. Müller, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6563-6566; b) C. S. Krämer, K. Zeitler, T. J. J. Müller, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3723-3726; c) C. S. Krämer, K. Zeitler, T. J. J. Müller, *Tetrahedron*

- Let.* **2001**, *42*, 8619-8624; d) C. S. Krämer, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3534-3548.
- e) K. Memminger, *Dissertation*, Ruprecht-Karls Universität Heidelberg, **2007**.
- ¹⁵ a) M. Sailer, A. W. Franz, T. J. J. Müller, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2602-2614; b) M. Sailer, F. Rominger, T. J. J. Müller, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 299-308.
- ¹⁶ K. Memminger, T. Oeser, T. J. J. Müller, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2797-2800.
- ¹⁷ 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.
- ¹⁸ a) M. Prato, G. Chan Li, F. Wud, V. Lucchini, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1148-1150; b) M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9798-9799; c) M. Prato, A. Bianco, M. Maggini, G. Scorrano, C. Toniolo, F. Wudl, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5578-5580.
- ¹⁹ M. Hauck, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2010**.
- ²⁰ T. Meyer, D. Ogermann, A. Pankrath, K. Kleinermanns, T. J. J. Müller, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 3704-3715.
- ²¹ A. Bernthsen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1883**, *16*, 2896-2904.
- ²² A. M. Patterson, L. T. Capell, *The Ring Index*, American Chemical Society Monograph Series, Reinhold Publishing Corporation, New York **1940**, *84*, S. 252 ff.
- ²³ a) J. D. Bell, J. F. Blount, O. V. Briscoe, H. C. Freeman, *Chem. Commun.* **1968**, 1656-1657; b) J. J. H. McDowell, *Acta Cryst.* **1976**, 5-10; c) C. J. Fritchie, B. L. Trus, *Chem. Commun.* **1968**, 833-834; d) D. Pan, D. L. Phillips, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4737-4743.
- ²⁴ A. Franz, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2008**.
- ²⁵ J.-P. Malrieu, B. Pullman, *Theoret. Chim. Acta* **1964**, *2*, 293-301.
- ²⁶ a) P. Kabasakalian, J. McGlotten, *Anal. Chem.* **1959**, *31*, 431-433; b) L. N. Domelsmith, L. L. Munchausen, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6506-6514.
- ²⁷ Für erste Reviews zu Phenothiazine, siehe: a) S. P. Massie, *Chem. Rev.* **1954**, *54*, 797-833; b) C. Bodea, I. Silberg, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1968**, *9*, 321-460.
- ²⁸ T. Uchida, M. Ito, K. Kozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 577-582.
- ²⁹ J. P. Billon, G. Cauquis, J. Combrisson, A. M. Li, *Bull. Soc. Chim. France* **1960**, 2062.
- ³⁰ G. Cauquis, A. Deronizer, J.-L. Lepage, D. Serve, *Bull. Soc. Chim. France* **1976**, 295-302.
- ³¹ a) R. Hester, K. P. J. Williams, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* **1981**, 852-858; b) D. Pan, D. L. Phillips, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4737-4743.
- ³² G. P. Brown, S. Aftergut, *Nature* **1962**, *193*, 361-362.
- ³³ Siehe bspw.: a) D. Clarke, B. C. Gilbert, P. Hanson, C. M. Kirk, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1978**, 1103-1110; b) M. Gordon, R. E. Tedeschi, L. Cook, D. H. Tedeschi, *Arzneim. Forsch.* **1963**, *13*, 318-320; c) H. H. Mantsch, J. Dehler, *Can. J. Chem.* **1969**, *47*, 3173-3178; d) V. L. S. Freitas, J. R. B. Gomes, M. D. M. C. Ribeiro da Silva, *J. Chem. Thermodynamics* **2014**, *73*, 110-120; e) T. Okamoto, M. Kuratsu, M. Kozaki, K. Hirotsu, A. Ichimura, T. Matsushita, K. Okada, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3493-3496.

- ³⁴ C. Lauth, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1876**, *9*, 1035.
- ³⁵ a) H. Caro, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1892**, *25*, 955-1105; b) A. Bernthsen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, *45*, 1987-2042.
- ³⁶ S. P. Massie, P. K. Kadaba, *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 2896-2904.
- ³⁷ a) A. L. Green, *J. Pharm. Pharmac.* **1967**, *19*, 207-208; b) G. Zografi, M. V. Munshi, *J. Pharm. Sci.* **1970**, *59*, 819-822; c) C. Kaiser, D. H. Tedeschi, P. J. Fowler, A. M. Pavloff, B. M. Lester, C. L. Zirkle, *J. Med. Chem.* **1971**, *14*, 179-186.
- ³⁸ a) E. A. Nodiff, P. N. Craig, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 824-828; b) A. B. Sen, A. K. Sen Gupta, *J. Indian Chem. Soc.* **1957**, *34*, 413-482.
- ³⁹ a) F. Galbraith, S. Smiles, *J. Chem. Soc.* **1935**, 1234-1238; b) B. F. Hrutford, J. F. Burnett, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2021-2022; c) J. F. Burnett, R. E. Zahler, *Chem. Rev.* **1951**, *49*, 273-412.
- ⁴⁰ a) J. I. G. Cadogan, R. K. Mackie, M. J. Todd, *Chem. Commun.* **1966**, 491-492; b) S. V. Zhuravlev, A. N. Gritsenko, Z. I. Ermakova, G. A. Khutorenko, *Chem. Heterocycl. Compd.* (N.Y., NY, U.S.) **1970**, *6*, 968-971.
- ⁴¹ S. V. Ley, A. W. Thomas, *Angew. Chem.* **2003**, *44*, 5558-5607; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5400-5449.
- ⁴² D. Ma, Q. Geng, H. Zhang, Y. Jiang, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1313-1316; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1291-1294.
- ⁴³ a) J. Louie, J. F. Hartwig, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3609-3612; b) A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1456-1459; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1348-1350.
- ⁴⁴ 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.
- ⁴⁵ a) P. Ehrlich, *Proc. R. Soc. Lond.* **1899**, *66*, 424-448; b) F. H. Kasten, *Biothech. Histochem.* **1996**, *71*, 2-37; c) J. E. Kristiansen, *Dan. Med. Bull.* **1989**, *36*, 178-185; d) F. Winau, O. Westphal, R. Winau, *Microbes Infect.* **2004**, *6*, 786-789.
- ⁴⁶ Für Reviews zur biologischen Aktivität von Phenothiazine, siehe: a) K. Pluta, B. Morak-Młodawska, M. Jeleń, *Eur. J. Med. Chem.* **2011**, *46*, 3179-3189; b) A. Jaszczyczyn, K. Gasiorowski, P. Swiatek, W. Malinka, K. Cioelik-Boczula, J. Petrus, B. Czarnik-Matusiewicz, *Pharmacol. Rep.* **2012**, *64*, 16-23.
- ⁴⁷ M. H. Adelman, E. Jacobson, P. A. Lief, S. A. Miller, *J. Am. Med. Assoc.* **1959**, *169*, 5-7.
- ⁴⁸ a) F. S. Hobbs, J. J. Carroll, *Can. M. A. J.* **1958**, *79*, 822-825; b) H.-U. Ottmann, *Arch. Toxicol.* **1952**, *14*, 192-195; c) G. Malorny, *Arch. Toxicol.* **1954**, *15*, 32-34.
- ⁴⁹ J. Elkes, C. Elkes, *Br. Med. J.* **1954**, *2*, 560-565.
- ⁵⁰ M. J. Yu, J. R. McCowan, K. J. Trasher, P. T. Keith, C. A. Luttmann, P. P. Ho, R. D. Towner, B. Bertsch, J. S. Horng, S. L. Um, L. A. Phebus, *J. Med. Chem.* **1992**, *35*, 716-724.

- ⁵¹ a) A. N. Matralis, A. P. Kourounakis, *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 2568-2581; b) A. N. Matralis, M. G. Katselou, A. Nikitakis, A. P. Kourounakis, *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 5583-5591.
- ⁵² S. A. Jenekhe, L. Lu, M.M. Alam, *Macromolecules* **2001**, *34*, 7315-7324.
- ⁵³ C. Buhrmester, L. Moshurchak, R. L. Wang, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A288-A294.
- ⁵⁴ a) A. P. Kulkarni, P.-T. Wu, T. W. Kwon, S. A. Jenekhe, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19584-19594; b) T. W. Kwon, A. P. Kulkarni, S. A. Jenekhe, *Synth. Met.* **2008**, *158*, 292-298.
- ⁵⁵ a) F. Xu, C. Wang, L. Yang, S. Yin, A. Wedel, S. Janietz, H. Krueger, Y. Hua, *Synth. Met.* **2005**, *152*, 221-224; b) H. Cao, Z. Chen, Y. Liu, B. Qu, S. Xu, S. Cao, Z. Lan, Z. Wang, Q. Gong, *Synth. Met.* **2007**, *157*, 427-431.
- ⁵⁶ a) M. Sailer, M. Nonnenmacher, T. Oeser, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2*, 423-435; b) 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; c) J. Shirdel, A. Penzkofer, R. Prochažka, Z. Shen, J. Daub, *Chem. Phys.* **2007**, *336*, 1-13; d) J. Shirdel, A. Penzkofer, Z. Shen, R. Prochažka, J. Daub, *Chem. Phys.* **2007**, *337*, 99-109.
- ⁵⁷ J. Zhang, B. Xu, J. Chen, L. Wang, W. Tian, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 23117-23125.
- ⁵⁸ a) S. Bay, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2012**; b) S. Bay, T. Villnow, G. Ryseck, V. Rai-Constapel, P. Gilch, T. J. J. Müller, *ChemPlusChem* **2013**, *78*, 137-141.
- ⁵⁹ H. Wissmann, H.-J. Kleiner, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 129-130; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 133-134.
- ⁶⁰ a) H. Wissmann, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1987**, *30*, 645-648; b) R. Escher, P. Buning, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 264-265; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 277-278.
- ⁶¹ Für Reviews zu T3P, siehe: a) T. M. Basavaprabhu, N. R. P. Vishwanatha, V. V. Sureshbabu, *Synthesis* **2013**, *45*, 1569-1601; b) A. L. Llanes García, *Synlett* **2007**, *8*, 1328-1329.
- ⁶² a) A. Meudt, S. Scherer, S. Nerdinger, PCT Int. Appl. WO 2005070879 **2005**; *Chem. Abstr.* **2005**, *143*, 172649; b) A. Meudt, S. Scherer, S. Nerdinger, PCT Int. Appl. WO 2005073456 **2005**; *Chem. Abstr.* **2005**, *144*, 13496; c) J. K. Augustine, R. N. Atta, B. K. Ramappa, C. Boodappa, *Synlett* **2009**, *26*, 3378-3382.
- ⁶³ A. Meudt, S. Scherer, C. Böhm, PCT Int. Appl. WO 2005102978 **2005**; *Chem. Abstr.* **2005**, *143*, 440908.
- ⁶⁴ a) O. G. Schramm, N. Dediu, T. Oeser, T. J. J. Müller, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3494-3500; b) M. H. Helal, S. A. El-Awdan, M. A. Salem, T. A. Abd-Elaziz, Y. A. Moahamed, A. A. El-Sherif, G. A. M. Mohamed, *Spectrochim. Acta, Part A* **2015**, *135*, 764-773; c) M. S. Abbady, M. S. K. Youssef, *Med. Chem. Res.* **2014**, *23*, 3558-3568; d) N. Dash, G. Krishnamoorthy, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2011**, *10*, 939-946; e) N. A. M. Yehia, K. Polborn, T. J. J. Müller, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6907-6910.

- ⁶⁵ a) O. G. Schramm, T. Oeser, M. Kaiser, R. Brun, T. J. J. Müller, *Synlett* **2008**, 359-362; b) S. Rotzoll, B. Willy, J. Schönhaber, F. Rominger, T. J. J. Müller, *Eur J. Org. Chem.* **2010**, 3516-3524; c) J. P. Michael, *Nat. Prod. Rep.* **1991**, *8*, 53-68.
- ⁶⁶ J. M. Crawford, M. Paoletti, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 4916-4918.
- ⁶⁷ A. B. Ramesha, G. M. Raghavendra, K. N. Nandeesh, K. S. Rangappa, K. Mantelingu, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 95-100.
- ⁶⁸ a) R. O. O'Kennedy, R. D. Zhorenes, *Coumarins: Biology Applications and Mode of Action*, Wiley and Sons, Chichester, **1997**; b) L. Kempen, D. Papapostolou, N. Thierry, L. Pochet, S. Counerotte, B. Masereel, J. M. Foidart, M. J. Reboud-Ravaux, A. Noel, P. Pirotte, *Br. J. Cancer* **2003**, *88*, 1111-1118; c) J. Chen, W. Liu, J. Ma, H. Xu, J. Wu, X. Tang, Z. Fan, P. Wang, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 3475-3482.
- ⁶⁹ J. D. Hepworth, C. D. Gabbut, B. M. Heron, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 2. Auflage, **1996**.
- ⁷⁰ a) W. H. Perkin, W. S. Henry, *J. Chem. Soc.* **1875**, *28*, 10-11; b) L. M. Kabeya, A. A. de Marchi, A. Kanashiro, N. P. Lopes, C. H. da Silva, *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, *15*, 1516-1524; c) M. J. Matos, D. Viña, E. Quezada, C. Picciau, G. Delogu, F. Orallo, F. Santana, E. Uriarte, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, *19*, 3268-3270.
- ⁷¹ J. K. Augustine, A. Bombrun, B. Ramappa, C. Boodappa, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 4422-4425.
- ⁷² a) M. Desroses, K. Wiekowski, M. Stevens, L. R. Odell, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 4417-4420; b) F. L. Zumpe, F. Melanie, K. Schmitz, A. Lender, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 1421-1423; c) W. Holla, B. Napierski, H.-P. Rebenstock, Ger. Offen. DE 19802969 **1999**, *Chem. Abstr.* **1999**, *131*, 131507.
- ⁷³ a) A.-H. Li, D. J. Beard, H. Coate, A. Honda, M. Kadablajoo, A. Kleinberg, R. Laufer, K. M. Mulvihill, A. Nigro, P. Rastogi, M. W. Siu, A. G. Steinig, T. Wang, D. Werner, A. P. Crew, M. J. Mulvihill, *Synthesis* **2010**, *42*, 1629-1632; b) C.-S. Jia, Z. Zhang, S.-J. Tu, G.-W. Wang, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 104-110; c) Q. Shen, L. Wang, J. Yu, M. Liu, J. Qiu, L. Fang, F. Guo, J. Tang, *Synthesis* **2012**, *44*, 389-392.
- ⁷⁴ M. Jida, B. Deprez, *New. J. Chem.* **2012**, *36*, 869-873.
- ⁷⁵ a) S. Nahm, S. M. Weinreb, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3815-3818; b) S. Balasubhramanium, I. S. Aidhen, *Synthesis* **2008**, *23*, 3707-3738; c) V. V. Sureshbabu, H. P. Hemantha, *ARKIVOC* **2008**, *ij*, 243-249.
- ⁷⁶ F. Burkhart, M. Hoffmann, H. Kessler, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1240-1241; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1191-1192.
- ⁷⁷ a) P. V. Fish, C. Deur, X. Gan, K. Greene, D. Hoople, M. MacKenny, K. S. Para, K. Reeves, T. Ryckmans, C. Stiff, A. Stobie, F. Wakenhut, G. A. Whitlock, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2008**, *18*, 2562-2566; b) D. Wang, W. A. Nugent, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7307-7312.

- ⁷⁸ Für Reviews, siehe z.B. a) T. J. J. Müller, U. H. F. Bunz (Hrsg.), *Functional Organic Materials - Syntheses, Strategies, and Applications*, Wiley-VHC, Weinheim, **2007**, 179-223; b) A. Dömling, I. Ugi, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3300-3344; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3169-3210; c) H. Bienaymé, C. Hulme, G. Odon, P. Schmitt, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3321-3329; d) L. Weber, K. Illgen, M. Almstetter, *Synlett* **1999**, 366-374.
- ⁷⁹ J. Zhu, H. Bienaymé (Hrsg.), *Multi-component Reactions*, Wiley-VHC, Weinheim, **2005**.
- ⁸⁰ A. Strecker, *Ann. Chem. Pharm.* **1854**, *91*, 349-351.
- ⁸¹ a) P. Biginelli, *Chem. Ber.* **1891**, *24*, 1317-1319; b) P. Biginelli, *Chem. Ber.* **1891**, *24*, 2962-2967.
- ⁸² F. F. Blicke, *Org. React.* **1942**, *1*, 301-341.
- ⁸³ a) M. Passerini, *Gazz. Chim. Ital.* **1921**, *51*, 126-129; b) M. Passerini, *Gazz. Chim. Ital.* **1921**, *51*, 181-188.
- ⁸⁴ a) I. Ugi, R. Meyr, U. Fetzer, C. Steinbrückner, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 386; b) I. Ugi, C. Steinbrückner, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 267-268.
- ⁸⁵ Für Reviews Isonitril-basierter MCR, siehe z.B. a) J. Zhu, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 1133-1144; b) L. Banfi, A. Basso, G. Guanti, R. Riva, *Multicompon. React.* **2005**, 1-32; c) J. E. Biggs-Houck, A. Younai, J. T. Shaw, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2010**, *14*, 371-382.
- ⁸⁶ a) M. Main, J. S. Snaith, M. M. Meloni, M. Jauregui, D. Sykes, S. Faulkner, A. M. Kenwright, *Chem. Commun.* **2008**, 5212-5214; b) P. Caravan, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 512-523; c) P. Caravan, J. J. Ellison, T. J. McMurry, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2293-2352.
- ⁸⁷ T. J. J. Müller, *Synthesis* **2012**, *44*, 159-174.
- ⁸⁸ Für Reviews zur Sonogashira-Kupplung, siehe a) S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627-630; b) K. Sonogashira, in *Metal-catalyzed Cross-coupling Reaction*, F. Diederich, P.J. Stand (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, 203-229; K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 46-49; d) H. Doucet, J.-C. Hierso, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 850-888; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *107*, 133-173; e) L. Yin, J. Liebscher, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 133-173.
- ⁸⁹ a) C. Muschelkautz, W. Frank, T. J. J. Müller, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2556-2559; b) C. Muschelkautz, R. Visse, J. Nordmann, T. J. J. Müller, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 599-612.
- ⁹⁰ S. Periyaraja, A. B. Mandal, P. Shanmugam, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4980-4983.
- ⁹¹ a) F. Monnier, M. Taillefer, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7088-7105; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6954-6971; b) I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2337-2364.
- ⁹² a) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483; b) N. Miyaura, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, A. de Meijere, F. Diederich (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, 41-124.

- ⁹³ a) A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 147-168; b) S. R. Chemler, D. Trauner, S. J. Danishfsky, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4676-4701; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4544-4568.
- ⁹⁴ J. P. Genet, M. Savignac, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 305-317.
- ⁹⁵ a) N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 19, 866-867; b) N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 20, 3437-3440.
- ⁹⁶ U. Lauter, W. H. Meyer, G. Wegner, *Macromol.* **1997**, 30, 2092-2101.
- ⁹⁷ a) K. Matos, J. A. Soderquist, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 461-470; b) P. A. Grieco, T. Takigawa, S. L. Bongers, H. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7588-7590.
- ⁹⁸ S. Gronowitz, D. Peters, *Heterocycles* **1990**, 30, 645-658.
- ⁹⁹ M. Beller, C. Bolm, *Transition Metals of Organic Synthesis: Building Blocks and Fine Chemicals*, Wiley-VCH, Weinheim, 2. Auflage, **2004**.
- ¹⁰⁰ a) N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.* **1981**, 11, 513-519; b) A. Suzuki, *Acc. Chem. Res.* **1982**, 15, 178-184.
- ¹⁰¹ A. F. Littke, C. Dai, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4020-4028.
- ¹⁰² T. Watanabe, N. Miyaura, A. Suzuki, *Synlett* **1992**, 207-210.
- ¹⁰³ a) A. Berkessel, H. Gröger (Hrsg.), *Asymmetric Organocatalysis: From Biomimetic Concepts to Applications in Asymmetric Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**; b) B. List, J. W. Yang, *Science* **2006**, 313, 1584-1586; c) D. W. C. Macmillan, *Nature* **2008**, 455, 304-308.
- ¹⁰⁴ B. List, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9336-9337.
- ¹⁰⁵ B. List, P. Pojarliev, H. J. Martin, *Org. Lett.* **2001**, 3, 2423-2425.
- ¹⁰⁶ a) B. List, *Chem. Commun.* **2006**, 819-824; b) B. List, *Synlett* **2001**, 1675-1686.
- ¹⁰⁷ a) E. Knoevenagel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1896**, 29, 172-174; b) E. Knoevenagel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, 31, 738-748; c) B. List, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 1774-1779; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 1730-1734.
- ¹⁰⁸ a) F. H. Westheimer, H. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 90-94; b) B. M. Trost (Hrsg.), *Comprehensive Organic Synthesis*, Pergamon, Oxford, **1991**.
- ¹⁰⁹ a) R. Kuhn, M. Hoffer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1930**, 63, 2164-2174; b) R. Kuhn, W. Badstübner, C. Grundmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1936**, 69, 98-107.
- ¹¹⁰ O. Doebner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1902**, 35, 1136-1147.
- ¹¹¹ a) K. Lehovc, *Phys. Rev.* **1948**, 74, 463-471; b) P. Lukirsky, S. Priležev, *Z. Phys.* **1928**, 49, 236-258.
- ¹¹² D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, *J. Appl. Phys.* **1954**, 25, 676-677.
- ¹¹³ 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.
- ¹¹⁴ a) G. Hodes, *Science* **2013**, 342, 317-318; b) H. J. Snaith, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, 4, 3623-3630.
- ¹¹⁵ W. J. Potscavage, A. Sharma, B. Kippelen, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1758-1767.

- ¹¹⁶ M. Löffner-Mang, *Optische Sensorik*, Vieweg + Teubner Verlag, Wiesbaden, **2012**.
- ¹¹⁷ B. A. Gregg, M. C. Hanna, *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 3605-3614.
- ¹¹⁸ U. Rindelhardt, *Photovoltaische Stromversorgung*, Teubner Verlag, Wiesbaden, **2001**.
- ¹¹⁹ a) M. Grätzel, *Nature* **2001**, *414*, 338-344; b) 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.
- ¹²⁰ a) B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737-740; b) M. K. Nazeeruddin, P. Liska, J. Moser, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 1788-1803.
- ¹²¹ C. Sigma, C. Grigoriu, S. Antohe, *Thin Solid Films* **2010**, *519*, 595-597.
- ¹²² 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.
- ¹²³ a) B. C. O'Regan, J. R. Durrant, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1799-1808; b) M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1788-1798.
- ¹²⁴ a) J. Macaira, L. Andrade, A. Mendes, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2013**, *27*, 334-349; b) 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.
- ¹²⁵ M. Grätzel, F. P. Rotzinger, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *118*, 474-477.
- ¹²⁶ K. Mertens, *Photovoltaik – Lehrbuch zu Grundlage, Technologie und Praxis*, Carl-Hanser, Leipzig, 2. Auflage, **2013**.
- ¹²⁷ J. Gong, J. Liang, K. Sumathy, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2012**, *16*, 5848-5860.
- ¹²⁸ G. Boschloo, A. Hagfeldt, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1819-1826.
- ¹²⁹ J. N. Clifford, E. Palomares, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, J. R. Durrant, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6561-6567.
- ¹³⁰ R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Florida, **1979**.
- ¹³¹ N. Papageorgiou, W. F. Maier, M. Grätzel, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 876-884.
- ¹³² a) A. M. Bakhshayesh, M. R. Mohammadi, H. Dadar, D. J. Fray, *Electrochim. Acta* **2013**, *90*, 302-308; b) S. H. Kang, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2014**, *14*, 6318-6321; c) V. Baglio, M. Girolamo, V. Antonucci, A. S. Arico, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2011**, *6*, 3375-3384; d) K.-M. Lee, V. Suryanarayanan, K.-C. Ho, *J. Power Sources* **2009**, *188*, 635-641.
- ¹³³ 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.
- ¹³⁴ a) M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1613-24; b) Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, L. Han, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45*, L638-L640.

- ¹³⁵ a) M. K. Nazeeruddin, A. Kay, L. Rodicio, R. Humphry-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.
- ¹³⁶ A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49-68.
- ¹³⁷ a) 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; b) Y. Cao, Y. Bai, Q. Yu, Y. Cheng, S. Liu, D. Shi, F. Gao P. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 6290-6297; c) C.-Y. Chen, S.-J. Wu, C.-G. Wu, J.-G. Chen, K.-C. Ho, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5954-5957; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5822-5825.
- ¹³⁸ M. G. Lobello, K. L. Wu, M. A. Reddy, G. Marotta, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, Y. Vhin, M. Chandrasekharam, G. Vitillaro, F. DeAngelis, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 2726-2732.
- ¹³⁹ 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.
- ¹⁴⁰ L.-L. Li, E. W.-G. Diau, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 291-304.
- ¹⁴¹ A. Kay, M. Grätzel, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6272-6277.
- ¹⁴² Siehe bspw. a) H. P. Lu, C. Y. Tsai, W. N. Yen, C. P. Hsieh, C. W. Lee, C. Y. Yeh, E. W. G. Diau, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 20990-20997; b) C. H. Wu, T. Y. Pan, S. H. Hong, C. L. Wang, H. H. Kuo, Y. Y. Chu, E. W.-G. Diau, C.-Y. Lin, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4329-4331; c) C.-L. Wang, Y.-C. Chang, C.-M. Lan, C.-F. Lo, E. W.-G. Diau, C.-Y. Lin, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1788-1795.
- ¹⁴³ A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science* **2011**, *334*, 629-634.
- ¹⁴⁴ S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 242-247.
- ¹⁴⁵ Für eine aktuelle Übersicht zu metallfreien organischen Farbstoffe, siehe bspw. A. Mishra, M. K. R. Mishra, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2510-2536; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2474-2499.
- ¹⁴⁶ H. Imahori, T. Umeyama, S. Ito, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1809-1818.
- ¹⁴⁷ 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.
- ¹⁴⁸ 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.
- ¹⁴⁹ J. Nelson, J. J. Kwiatowski, J. Kirkpatrick, J. M. Frost, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1768-1778.
- ¹⁵⁰ a) H. Tian, F. Meng, *Organic Photovoltaics: Mechanism, Materials and Devices*, CRC, London, **2005**; b) H. Zollinger, *Color Chemistry: Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, Wiley-VCH, Weinheim, 3. Auflage, **2003**.

- ¹⁵¹ P. Wang, C. Klein, J. E. Moser, R. Humphry-Baker, N.-L. Cevey-Ha, R. Charvet, P. Comte, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17553-17559.
- ¹⁵² a) 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; b) 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.
- ¹⁵³ D. Liu, R. W. Fessenden, G. L. Hug, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2583-2590.
- ¹⁵⁴ 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.
- ¹⁵⁵ F. Würthner, T. E. Kaiser, C. R. Saha-Möllner, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3436-3473; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3376-3410.
- ¹⁵⁶ a) J. Shi, Z. Chai, C. Zhong, W. Wu, J. Hua, Y. Dong, J. Quin, Q. Li, Z. Li, *Dyes Pigm.* **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.
- ¹⁵⁷ H. Tian, X. Yang, R. Chen, Y. Pan, L. Li, A. Hagfeldt, L. Sun, *Chem. Commun.* **2007**, 3741-3743.
- ¹⁵⁸ C. Teng, X. Yang, S. Li, M. Cheng, A. Hagfeldt, L. Wu, L. Sun, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13127-13138.
- ¹⁵⁹ 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.
- ¹⁶⁰ a) D. P. Hagberg, T. Marinado, K. M. Karlsson, K. Nonomura, P. Qin, G. Boschloo, T. Brinck, A. Hagfeldt, L. Sun, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9550-9556; b) D. P. Hagberg, T. Edvinsson, T. Marinado, G. Boschloo, A. Hagfeldt, L. Sun, *Chem. Commun.* **2006**, 2245-2247; c) 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; d) K. R. Justin 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.
- ¹⁶¹ 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, M. K. Nazeeruddin, J. Frey, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2733-2739.
- ¹⁶² N. Zhou, K. Prabakaran, B. Lee, S. H. Chang, B. Harutyunyan, P. Guo, M. R. Butler, A. Timalina, M. J. Bedzyk, M. A. Ratner, S. Vegiraju, S. Yau, C.-G. Wu, R. P. H. Chang, A. Facchetti, M.-C. Chen, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4414-4423.
- ¹⁶³ Siehe bspw. a) G. Marotta, M. A. Reddy, S. P. Singh, A. Islam, L. Han, F. De Angelis, M. Pastore, M. Chandrasekharam, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 9635-9647; b) Z. Wan, C. Jia, Y. Duan, L. Zhou, J. Zhang, Y. Li, Y. Shi, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 4507-4514; c) Z. Wan, C. Jia, Y. Duan, J. Zhang, Y. Lin, Y. Shi, *Dyes and Pigm.* **2012**, *94*, 150-155; d) 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.
- ¹⁶⁴ a) Y. J. Chang, P.-T. Chou, Y.-Z. Lin, M. Watanabe, C.-Y. Yang, T.-M. Chin, T. J. Chow, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 21704-21712; b) W. Wu, J. Yang, J. Hua, J. Tang, L. Zhang, Y. Long, H. Tian, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1772-1779; c) 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; d) M. Marszalek, S. Nagane, A. Ichake, R. Humphry-Baker, V. Paul, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *RCS Adv.* **2013**, *3*, 7921-7927; e) 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.
- ¹⁶⁵ 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.
- ¹⁶⁶ A. S. Hart, C. Bikram, N. K. Subbaiyan, P. A. Karr, F. D'Souza, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 5813-5820
- ¹⁶⁷ a) T. Meyer, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2014**; b) T. Meyer, D. Ogermann, A. Pankrath, K. Kleinermanns, T. J. J. Müller, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 3704-3715.
- ¹⁶⁸ a) J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823-916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 831-847; 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. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 4. Auflage, **2005**, 274-295.
- ¹⁶⁹ CONDESIM **2000**, PerkinElmer Instruments **1999**, Version 1.00.
- ¹⁷⁰ P. Zanello in *Ferrocenes*, A. Togni, T. Hayashi (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, **1995**, 317-430.
- ¹⁷¹ C. Dostert, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2013**.
- ¹⁷² D. Ogermann, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2012**.
- ¹⁷³ L. Levi, *Masterarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2012**.
- ¹⁷⁴ a) A. Vilsmeier, A. Haack, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1927**, *60*, 119-122; b) A. P. Rajput, P.D. Girase, *Int. J. Pharm., Chem. Biol. Sci.* **2012**, *1*, 25-43.
- ¹⁷⁵ P. Beak, C.-W. Chen, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 4978-4980.
- ¹⁷⁶ 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.
- ¹⁷⁷ 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**.

¹⁷⁸ a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372-1377; c) R. G. Parr, W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*, Oxford Univ. Press, Oxford, **1989**.

¹⁷⁹ R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724-728.

¹⁸⁰ E. Kühnel, D. D. P. Laffan, G. C. Lloyd-Jones, T. Martínez del Campo, I. R. Shepperson, J. L. Slaughter, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7205-7208; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7075-7078.

¹⁸¹ a) L. K. Mehta, M. Porssa, J. Parrick, L. P. Candeias, P. Wardman, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 1487-1492; b) R. Karmakar, P. Pahari, D. Mal, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 4042-4045.

¹⁸² C. A. Pinkham, S. C. Wait, *J. Mol. Spectrosc.* **1968**, *27*, 326-342.

¹⁸³ K. Sreenath, C. V. Suneesh, V. K. R. Kumar, K. R. Gopidas, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3245-3251.

¹⁸⁴ G. C. Solomon, D. Q. Andrews, R. P. Van Duyne, M. A. Ratner, *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 257-264.

¹⁸⁵ W.-I. Hung, Y.-Y. Liao, C.-Y. Hsu, H.-H. Chou, T.-H. Lee, W.-S. Kao, J. T. Lin, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 357-366.

¹⁸⁶ a) B. M. Trost, *Science* **1991**, *254*, 1471-1477; b) B. M. Trost, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 285-307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 259-281.

¹⁸⁷ Für Reviews zur CH-Aktivierung siehe z.B.: a) V. Ritleng, C. Sirlin, M. Pfeffer, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1731-1769; b) H. M. L. Davies, R. E. J. Beckwith, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2861-2903; c) A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2879-2932.

¹⁸⁸ D. Clarke, B. C. Gilbert, P. Hanson, B. T. Sutcliffe, *Chem. Commun.* **1966**, *13*, 81-87.

¹⁸⁹ a) C. S. Krämer, K. Zeitler, T. J. J. Müller, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3723-3726; b) C. S. Krämer, T. J. Zimmermann, M. Sailer, T. J. J. Müller, *Synthesis* **2002**, 1163-1170.

¹⁹⁰ a) J. Cymermann-Craig, W. P. Rogers, G. P. Warwick, *Austr. J. Chem.* **1955**, *8*, 252-257; b) M. Sailer, *Dissertation*, Ruprecht-Karls Universität Heidelberg, **2006**.

¹⁹¹ C. Bodea, M. Raileanu, *Chem. Inst. Acad. Rom. People's Rep.* **1960**, *631*, 194-198.

¹⁹² H. Gilman, R. O. Ranck, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 1903-1906.

¹⁹³ F. Bordwell, D. L. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3234-3240.

¹⁹⁴ M. Hauck, M. Stolte, J. Schönhaber, H. G. Kuball, T. J. J. Müller, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9984-9998.

¹⁹⁵ A. Kuwahara, K. Nakano, K. Nozaki, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 413-419.

- ¹⁹⁶ 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.
- ¹⁹⁷ K. Shindo, S. Ishikawa, T. Nozoe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 165-171.
- ¹⁹⁸ T. Okamoto, M. Kuratsu, M. Kozaki, K. Hirotsu, A. Ichimura, T. Matsushita, K. Okada, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3493-3496.