



Synthese neuartiger Acceptor-substituierter Phenothiazine als Systeme für photoinduzierten intramolekularen Elektronentransfer

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

Elena Dirksen

aus Semiosjornoje

Düsseldorf, April 2019

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

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

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

Correferent: PD Dr. Klaus Schaper

Tag der mündlichen Prüfung: 17.06.2019

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

Düsseldorf, den 15.04.2019

Elena Dirksen

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2013 bis April 2019 am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. Thomas J. J. Müller angefertigt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert oder durch Vorträge und Posterpräsentationen bei wissenschaftlichen Tagungen präsentiert:

Publikationen in Fachzeitschriften

- [5] J. Rechmann, A. C. Götzinger, E. Dirksen, T. J. J. Müller, A. Erbe, Manuskript in Vorbereitung, *Degradation of phenothiazine based self-assembled monolayer during exposure to air*
- [4] S. Königshofen, F. Matthes, D. E. Bürgler, C. M. Schneider, E. Dirksen, T. J. J. Müller, Manuskript eingereicht bei *Thin Solid Films* **2018**, *Epitaxial and Contamination-Free Co(0001) Electrodes on Insulating Substrates for Molecular Spintronic Devices*
- [3] B. Schulze Lammers, R. Ebeling, E. Dirksen, T. J. J. Müller, S. Karthäuser, Manuskript angenommen bei *J. Phys. Chem. C* **2019**, *Complex Adsorption Behavior of a Non-Planar Naphthalene Diimide on Au(111)*
- [2] R. Ebeling, S. Tsukamoto, E. Dirksen, V. Caciuc, T. J. J. Müller, N. Atodiresei, S. Karthäuser, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 26916–26924, *Imaging Individual Molecular-like Orbitals of a Non-Planar Naphthalene Diimide on Pt(111): a Combined STM and DFT Study*
- [1] J. Rechmann, A. Sarfraz, A. C. Götzinger, E. Dirksen, T. J. J. Müller, A. Erbe, *Langmuir* **2015**, *31*, 7306–7316. *Surface Functionalization of Oxide-Covered Zinc and Iron with Phosphonated Phenylethynyl Phenothiazine*

Posterpräsentationen bei Fachtagungen

- [3] E. Dirksen, T. J. J. Müller, 17. Tetrahedron Symposium, 28.6.–1.7.2016, Barcelona, Spanien. *Synthesis of Selected Phenothiazine-Acceptor Dyads*
- [2] E. Dirksen, T. J. J. Müller, GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2015, 30.08.–02.09.2015, Dresden, Deutschland. *Synthesis of Novel Phenothiazine-6OP Dyad*
- [1] E. Dirksen, T. J. J. Müller, 17. JCF Frühjahrssymposium, 25.–28.03.2015, Münster, Deutschland. *Synthesis of Novel Phenothiazine-Naphthalimide Dyes*

Eigenbeteiligung

Das **Kapitel 5.3.7 Quantenchemische Betrachtung von 15a** wurde bereits veröffentlicht (R. Ebeling, S. Tsukamoto, E. Dirksen, V. Caciuc, T. J. J. Müller, N. Atodiresei, S. Karthäuser, *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 26916–26924, *Imaging Individual Molecular-like Orbitals of a Non-Planar Naphthalene Diimide on Pt(111): a Combined STM and DFT Study*). Das Konzept für diese Veröffentlichung wurde von den Forschern des Forschungszentrums Jülich am Institut PGI-1/IAS-1 (Dr. N. Atodiresei), PGI-7 (R. Ebeling, Dr. S. Karthäuser) formuliert und aufgestellt. Die Synthese der Verbindung **BNTCDI (15a)** sowie die Bestimmung der elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften (CV und UV/Vis) wurden von mir durchgeführt und mit den analytischen Daten (NMR, EI, EA, IR) ausgewertet (**Kapitel 5.3.2 Synthese ausgewählter Donor-NDI-Triaden, Kapitel 5.3.4 Photophysikalische und elektrochemische Eigenschaften, Kapitel 6.17.3 Synthese von 2,7-Dibenzylbenzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetraon (15a)**).

Folgende Abbildungen sind inhaltlich bereits in der Veröffentlichung dargestellt:

Abbildung 5.18: Seitenansicht (a), Ansicht von oben (b) und eine STM-Aufnahme (c) des Modellsystems **15a** mit eingezeichneten Spiegelebenen.^[85]

Abbildung 5.20: UV/Vis-Absorptionsspektrum von **15a**, aufgenommen in DCM bei T = 293 K, c(**15a**) = 10⁻⁵ M.

Abbildung 5.22: Cyclovoltammogramm von **15a**, aufgenommen in DCM bei T = 293 K, v = 100 mV/s, Standard Decamethylferrocen, 0.1 M Elektrolyt [ⁿBu₄N][PF₆], Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode.

Abbildung 5.25: Realraumdiagramme (Einheiten: nm) der Ladungsdichtediagramme auf einer logarithmischen Skala (Einheiten: e/bohr³).^[85]

Teile des **Kapitels 5.2.3 Arylethynylphenothiazinderivate** wurden bereits veröffentlicht (J. Rechmann, A. Sarfraz, A. C. Götzinger, E. Dirksen, T. J. J. Müller, A. Erbe, *Langmuir* **2015**, 31, 7306–7316, *Surface Functionalization of Oxide-Covered Zinc and Iron with Phosphonated Phenylethynyl Phenothiazine*). Das Konzept für diese Veröffentlichung wurde im Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf von Dr. Andreas Erbe und Dr. Julian Rechmann formuliert und aufgestellt. Von mir erfolgte die Synthese der Verbindung 3-Ethynyl-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**7a**) und die Auswertung der analytischen Daten (NMR, EI) (**Kapitel 5.2.3 Arylethynylphenothiazinderivate, Kapitel 6.2 Darstellung literaturbekannter Vorstufen**).

Meinen Eltern gewidmet

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich ganz besonders bei meinem Doktorvater, Professor Dr. Thomas J. J. Müller bedanken. Die interessante Thematik, die stete Diskussionsbereitschaft und die Freiheit bei der Verfolgung eigener Ideen ebenso wie das in mich gesetzte Vertrauen bei Kooperationsprojekten und die herzliche Aufnahme im Arbeitskreis waren maßgeblich für das Gelingen dieser Arbeit.

Den Kooperationspartnern Dr. Julian Rechmann und Dr. Andreas Erbe vom MPI für Eisenforschung sowie Dr. Silvia Karthäuser, Rene Ebeling, Dr. Daniel Bürgler, Samuel Königshofen, Dr. Nicolae Atodiresei und Vasile Caciuc vom Forschungszentrum Jülich möchte ich für die angenehme und erfolgreiche Zusammenarbeit und die zahlreichen anregenden Diskussionen danken.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die herzliche Aufnahme und das entspannte Arbeitsklima. Nicht zuletzt die unzähligen Unternehmungen außerhalb des Labors, von der Kirmes bis zum gemeinsamen Urlaub, und die zahlreichen Grillabende haben die Zeit der Promotion unvergesslich gemacht.

Ein ganz besonderer Dank gilt an dieser Stelle meinen Labor- und Bürogenossinnen und -genossen Dr. Alissa Götzinger, Laura Mayer, Jennifer Nau, Dr. Natascha Breuer, Dr. Franziska Merkt, Marvin Stephan, Dr. Anja Ullrich, Dr. Charlotte Gers-Panther, Dr. Elmira Ghabraie und Dr. Sidra Hassan für die praktische und moralische Unterstützung sowie die musikalische Untermalung im Labor. Ihr habt nicht nur zur Erweiterung meines wissenschaftlichen, sondern auch kulturellen und musikalischen Horizonts beigetragen. Nicht zu vergessen sind die immer spannenden und abwechslungsreichen Anekdoten aus dem Leben im AK Müller. Ich bin immer noch der Meinung, dass es ein Bestseller geworden wäre!

Ganz besonders möchte ich Dr. Bernhard Mayer danken für die Unterstützung und Anleitung im Laboralltag, die Durchführung der DFT-Rechnungen sowie die zahlreichen Diskussionen zur Retrosynthese und nicht zuletzt für einen Einblick in die frühere Laborpraxis. Ebenso danke ich PD Dr. Klaus Schaper für die stete Hilfsbereitschaft in jeglichen Belangen des Labors. Auch die Knödel und das Füschen werden immer zur Promotionszeit dazugehören.

Der Laboralltag wäre nie so reibungslos verlaufen ohne den zuverlässigen Einsatz von Heidi Webers, Dagmar Riedl, Dagmar Koschel, Ute Köhler und Anja Beineke, danke für die

angenehme Zusammenarbeit.

Meinen Bachelorstudentinnen Laura Mayer und Julia Scheib danke ich für ihren Enthusiasmus, Ideenreichtum und die fleißige Arbeit im Labor. Ich bin froh, dass Laura trotz vieler Rückschläge während der Bachelorarbeit die Begeisterung an bunt leuchtenden Substanzen, auch wenn es nur Dreck war, beibehalten und ihren Weg zurück in den Arbeitskreis gefunden hat.

Für die kritische Durchsicht und den Feinschliff dieser Arbeit möchte ich mich zusätzlich bei Laura Mayer, Dr. Alissa C. Götzinger und Florian A. Theßeling bedanken. Ihr hattet zu jeder Zeit ein offenes Ohr für mich und standet mir trotz der eigenen Arbeit immer hilfreich zur Seite. Ohne euch gäbe es kein Happy End!

Mein größter Dank gilt meiner Familie, auf deren uneingeschränkte Unterstützung ich mich während meines gesamten Studiums und der Promotion verlassen konnte. Der stete Rückhalt meiner Eltern hat mich mein ganzes Leben lang begleitet. Vielen Dank dafür!

Inhaltsverzeichnis

1.	Abkürzungsverzeichnis.....	1
2.	Zusammenfassung	5
3.	Abstract.....	10
4.	Einleitung und Zielsetzung	15
5.	Allgemeiner Teil.....	17
5.1	Photonische Anregung und Elektronentransferprozesse	17
5.2	Phenothiazine	21
5.2.1	Kenntnisstand und Literaturübersicht	21
5.2.2	Durchgeführte Synthesen	23
5.2.3	Arylethynylphenothiazinderivate	27
5.2.4	Strukturaufklärung.....	31
5.2.5	Fazit und Ausblick	34
5.3	Naphthalindiimide	36
5.3.1	Kenntnisstand und Literaturübersicht	36
5.3.2	Synthese ausgewählter Donor-NDI-Triaden	41
5.3.3	Strukturaufklärung.....	45
5.3.4	Photophysikalische und elektrochemische Eigenschaften	49
5.3.5	Intramolekularer photoinduzierter Elektronentransfer (PET)	54
5.3.6	Quantenchemische Betrachtung	56
5.3.7	Quantenchemische Betrachtung von 15a auf Platin (111).....	61
	Fazit und Ausblick.....	62
5.4	Naphthalimide.....	64
5.4.1	Kenntnisstand und Literaturübersicht	64
5.4.2	Zielsetzung und Synthesekonzept von 1,3-Dioxo-1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> -benzo[<i>de</i>]isochromen-6,7-dicarbonitril 14e	67

5.4.3	Durchgeführte Synthesen	69
5.4.4	Strukturaufklärung	73
5.4.5	Photophysikalische und elektrochemische Eigenschaften	75
5.4.6	Intramolekularer photoinduzierter Elektronentransfer (PET).....	81
5.4.7	Quantenchemische Betrachtung.....	82
5.4.8	Fazit und Ausblick.....	86
5.5	6-OP-Acceptor	88
5.5.1	Kenntnisstand und Literaturübersicht.....	88
5.5.2	Synthesekonzept und eigene Vorarbeiten	89
5.5.3	Synthese des Phenalenons-Precursors (6-OP-Precursor)	90
5.5.4	Synthesekonzept und Syntheseveruche zur PT-6-OP-Diade	94
5.5.5	Strukturaufklärung der Phenalenonderivate	98
5.5.6	Fazit und Ausblick.....	101
6.	Experimenteller Teil.....	102
6.1	Angaben zu allgemeinen Versuchsbedingungen und analytischen Methoden	102
6.2	Darstellung literaturbekannter Vorstufen	104
6.3	<i>N</i> -Alkylierung der 10 <i>H</i> -Phenothiazine.....	105
6.3.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV1) und experimentelle Details ^[42]	105
6.3.2	Synthese von 10-Benzyl-3-brom-10 <i>H</i> -phenothiazin (3e) ^[137]	109
6.4	Bromierung der 10-Alkyl-10 <i>H</i> -phenothiazinderivate	110
6.4.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV2) und experimentelle Details ^[42]	110
6.5	Borylierung der 3,(7)-Halogen-10-alkyl-10 <i>H</i> -phenothiazinderivate	113
6.5.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV3) und experimentelle Details ^[42]	113
6.5.2	Synthese von 7-Brom-10,10'-dihexyl-10 <i>H</i> ,10' <i>H</i> -3,3'-biphenothiazin (3f) ^[55]	116
6.6	Darstellung von 3-Iodphenothiazinderivaten durch Brom-Lithium-Austausch	117
6.6.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV4) und experimentelle Details ^[56]	117

6.7	Darstellung von Phenothiazinnitrilen 4	120
6.7.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV5) und experimentelle Details der Beller-Cyanierung ^[139]	120
6.7.2	Synthese von 4,4'-((10-Hexyl-10 <i>H</i> -phenothiazin-3,7-diyl)bis-(methylen))dibenzonitril (4e).....	123
6.8	Darstellung von Phenothiazin- 5 bzw. Benzylaminen 13	124
6.8.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV6) und experimentelle Details ^[54]	124
6.9	Darstellung von Arylethynylphenothiazinen 8	128
6.9.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV7) und experimentelle Details ^[66]	128
6.10	Synthese von 5,6-Dibrom-1,2-dihydroacenaphthylen (17b) ^[144]	131
6.11	Synthese von 1,2-Dihydroacenaphthylen-5-carbonitril (17c) und 1,2-Dihydroacenaphthylen-5,6-dicarbonitril (17d) mittels Beller-Cyanierung ^[53]	132
6.12	Synthese von 1,2-Dihydroacenaphthylen-5,6-dicarbonitril (17d) ^[145]	133
6.13	Synthese von 5,6-Dibromacenaphthylen-1,2-dion (17e) ^[146]	134
6.14	Synthese von 6,7-Dibrom-1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> -benzo[<i>de</i>]isochromen-1,3-dion (14d) ^[146]	135
6.15	Darstellung von Benzyl- bzw. Phenothiazinyl-Naphthalimid-Diaden 16	137
6.15.1	Synthese von 2-Benzyl-1 <i>H</i> -benzo[<i>de</i>]isochinolin-1,3(2 <i>H</i>)-dion (16b)	137
6.15.2	Synthese von 2-Benzyl-6-(benzylamino)-7-brom-1 <i>H</i> -benzo[<i>de</i>]isochinolin-1,3(2 <i>H</i>)-dion (16d)	138
6.15.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV8) und experimentelle Details zur Darstellung von Benzyl- bzw. Phenothiazin-Naphthalimid-Diaden	139
6.17	Darstellung von Benzyl- bzw. Phenothiazinyl-Naphthalindiimid-Triaden 15	146
6.17.1	Synthese von 2,7-Bis(4-brombenzyl)benzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8(2 <i>H</i> ,7 <i>H</i>)-tetraon (15c)	146
6.17.2	Synthese von 2,7-Bis(4-(dimethylamino)benzyl)benzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8(2 <i>H</i> ,7 <i>H</i>)-tetraon (15b)	147
6.17.3	Synthese von 2,7-Dibenzylbenzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8(2 <i>H</i> ,7 <i>H</i>)-tetraon	

(15a) ^[82]	149
6.17.4 Synthese von 2,7-Bis((10-hexyl-10 <i>H</i> -phenothiazin-3-yl)methyl)benzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8(2 <i>H</i> ,7 <i>H</i>)-tetraon (15d)	150
6.18 Darstellung von unsubstituierten NMI bzw. NDI	151
6.18.1 Synthese von Benzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8(2 <i>H</i> ,7 <i>H</i>)-tetraon (15i) ^[83] ..	151
6.18.2 Synthese von 1 <i>H</i> -benzo[<i>de</i>]isochinolin-1,3(2 <i>H</i>)-dion (16h) ^[149]	151
6.19 Darstellung von Phenalenon- bzw. Cumarin-Acceptoren 19 bzw. 21.....	152
6.19.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Cyclisierung mit Bortribromid (AAV10) ^[148]	152
6.20 Synthese von 5,8-Di- <i>tert</i> -butyl-4,9-dimethoxy-1-oxo-1 <i>H</i> -phenalen-2-carbonsäure (19a)	155
6.21 Synthese von 5,8-Di- <i>tert</i> -butyl- <i>N</i> -((10-hexyl-10 <i>H</i> -phenothiazin-3-yl)methyl)-9-methoxy-3-oxo-3 <i>H</i> -benzo[<i>f</i>]chromen-2-carboxamid (22)	156
6.22 Synthese von <i>N</i> -Benzyl-5,8-di- <i>tert</i> -butyl-4,9-dimethoxy-1-oxo-1 <i>H</i> -phenalen-2-carboxamid (20a) ^[137]	158
7. Molekülverzeichnis.....	159
8. Literaturverzeichnis	166
9. Anhang – NMR-Spektren	182

1. Abkürzungsverzeichnis

Abs	<u>A</u> bsorption
Ac	<u>A</u> cetyl
AIE	<u>a</u> ggregations <u>i</u> nduzierte <u>E</u> mission
Äq.	<u>Ä</u> quivalente
ber.	<u>b</u> erechnet
BPO	<u>B</u> enzoyl <u>p</u> erox <u>i</u> d
Bu	<u>B</u> utyl
CS	Ladungstrennung (<u>c</u> harge <u>s</u> eparation)
CV	<u>C</u> yclo <u>v</u> oltammetrie (elektrochemische Methode)
DC	<u>D</u> ünnschicht <u>c</u> hromatographie
DCE	1,2- <u>D</u> ichlo <u>r</u> e <u>t</u> han
DCM	<u>D</u> ichlo <u>r</u> me <u>t</u> han
DBU	<u>D</u> iaza <u>b</u> icyclo <u>u</u> ndecen
DEPT	störungsfreie Verstärkung durch Polarisationstransfer (<u>d</u> istortionless <u>e</u> nhancement by <u>p</u> olarisation <u>t</u> ransfer, NMR-Experiment)
DFT	<u>D</u> ichtefunktional <u>t</u> heorie (quantenchemische Methode)
DIPEA	<u>D</u> iisopropylethyl <u>a</u> min
DMA	<i>N,N</i> - <u>D</u> imethylacetamid
DME	1,2- <u>D</u> imethoxy <u>e</u> than
DMEDA	1,2- <u>D</u> imethylethand <u>i</u> amin
DMF	<i>N,N</i> - <u>D</u> imethylformamid
DMSO	<u>D</u> imethylsulfo <u>x</u> id
DNA	Desoxyribonukleinsäure (<u>d</u> esoxyribo <u>n</u> ucleic <u>a</u> cid)
dppf	1,1'-Bis(<u>d</u> iphenylphosphanyl) <u>f</u> errocen
EA	<u>E</u> lementar <u>a</u> lyse

Abkürzungsverzeichnis

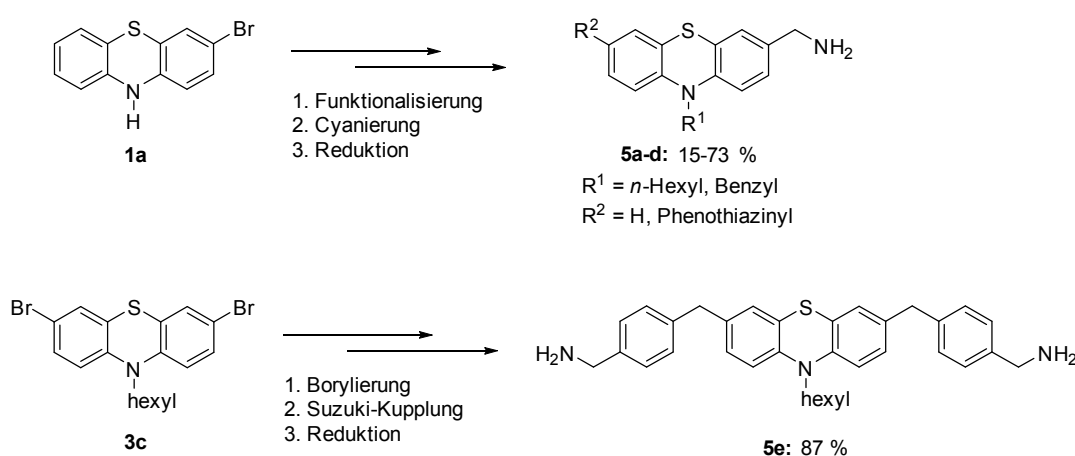
EI	<u>E</u> lektronenstoß <u>i</u> onisation (massenspektroskopische Methode)
Em	<u>E</u> mission
Et	<u>E</u> thyl
FRET	<u>F</u> örster- <u>R</u> esonanz- <u>E</u> nergie- <u>T</u> ransfer
GC	<u>G</u> as <u>c</u> hromatographie
gef.	<u>g</u> efunden
ges.	<u>g</u> esättigt
Hex	<i>n</i> - <u>H</u> exyl
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (<i>h</i> <u>ighest</u> <u>o</u> ccupied <u>m</u> olecular <u>o</u> rbital)
HRMS	hochaufgelöste Massenspektroskopie (<i>h</i> <u>igh</u> <u>r</u> esolution <u>m</u> ass <u>s</u> pectroscopy)
IC	interne Konversion (<u>i</u> nternal <u>c</u> onversion)
IR	<u>I</u> nfrar <u>o</u> t
ISC	Interkombination (<u>i</u> ntersystem <u>c</u> rossing)
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (<i>l</i> <u>owest</u> <u>u</u> noccupied <u>m</u> olecular <u>o</u> rbital)
max	<u>m</u> aximal
Me	<u>M</u> ethyl
MPI	<u>M</u> ax- <u>P</u> lanck- <u>I</u> nstitut
MS	<u>M</u> assens <u>s</u> pektrometrie
MW	<u>M</u> ikrow <u>e</u> llenstrahlung
NBS	<u>N</u> - <u>B</u> rom <u>s</u> uccinimid
NDI	<u>N</u> aphthalin <u>d</u> iimid
NIS	<u>N</u> - <u>I</u> od <u>s</u> uccinimid
NMI	<u>N</u> aphthalin <u>m</u> ono <u>i</u> mid bzw. Naphthalimid
NMP	<u>N</u> - <u>M</u> ethyl-2- <u>p</u> yrrolidon
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (<i>n</i> <u>uclear</u> <u>m</u> agnetic <u>r</u> esonance)
NTCDA	1,4,5,8- <u>N</u> aphthalene <u>t</u> etra <u>c</u> arboxy <u>d</u> ianhydrid

p. a.	zur Analyse (<i>pro analysi</i>)
PET	photoinduzierten Elektronentransfer
Ph	Phenyl
PT	Phenothiazin
quart	quartär
R	Rest
RT	Raumtemperatur
SC	Spinkonversion (<i>spin conversion</i>)
Smp.	Schmelzpunkt
STM	Rastertunnelmikroskop (<i>scanning tunneling microscope</i>)
T3P	Propylphosphonanhydrid (2,4,6-Tripropyl-1,3,5,2,4,6-trioxatriphosphorinan-2,4,6-trioxid)
TBAB	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumbromid
TFA	Trifluoressigsäure (<i>trifluoroacetic acid</i>)
therm. Zers.	thermische Zersetzung
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
TMSA	Trimethylsilylacetylen
ToF	Flugzeit (<i>Time of Flight</i> , massenspektrometrische Methode)
UV	Ultraviolette Strahlung
Vis	sichtbares Licht (<i>visible light</i>)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)

2. Zusammenfassung

Das Problem der klimaneutralen Energiegewinnung und -speicherung aber auch die immer weiter steigenden Ansprüche an eine schnelle und effiziente Informationsverarbeitung stellen nie dagewesene Herausforderungen an viele wissenschaftliche Disziplinen, nicht zuletzt an die synthetische Organische Chemie. Daher beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit der Synthese und Charakterisierung funktionaler Donor-Acceptor-Diaden als Systeme für intramolekularen photoinduzierten Elektronentransfer (PET). Im Fokus stehen dabei Phenothiazinderivate als Donoren, die mit Acceptoren wie Naphthalindiimid (NDI) und Naphthalinmonoimid (NMI) gekuppelt wurden.

Zunächst wurden diverse Phenothiazinaminderivate ausgehend vom synthetisierten 3-Brom-10*H*-phenothiazin (**1a**) als Präkursor in mehreren Schritten in moderater bis sehr guter Ausbeute dargestellt. Für eine cyclische Donor-Acceptor-Diade wurde der entsprechende 3,7-funktionalisierte Phenothiazinamindonor **5e** ausgehend von 10*H*-Phenothiazin (**1b**) synthetisiert (**Schema 2.1**).

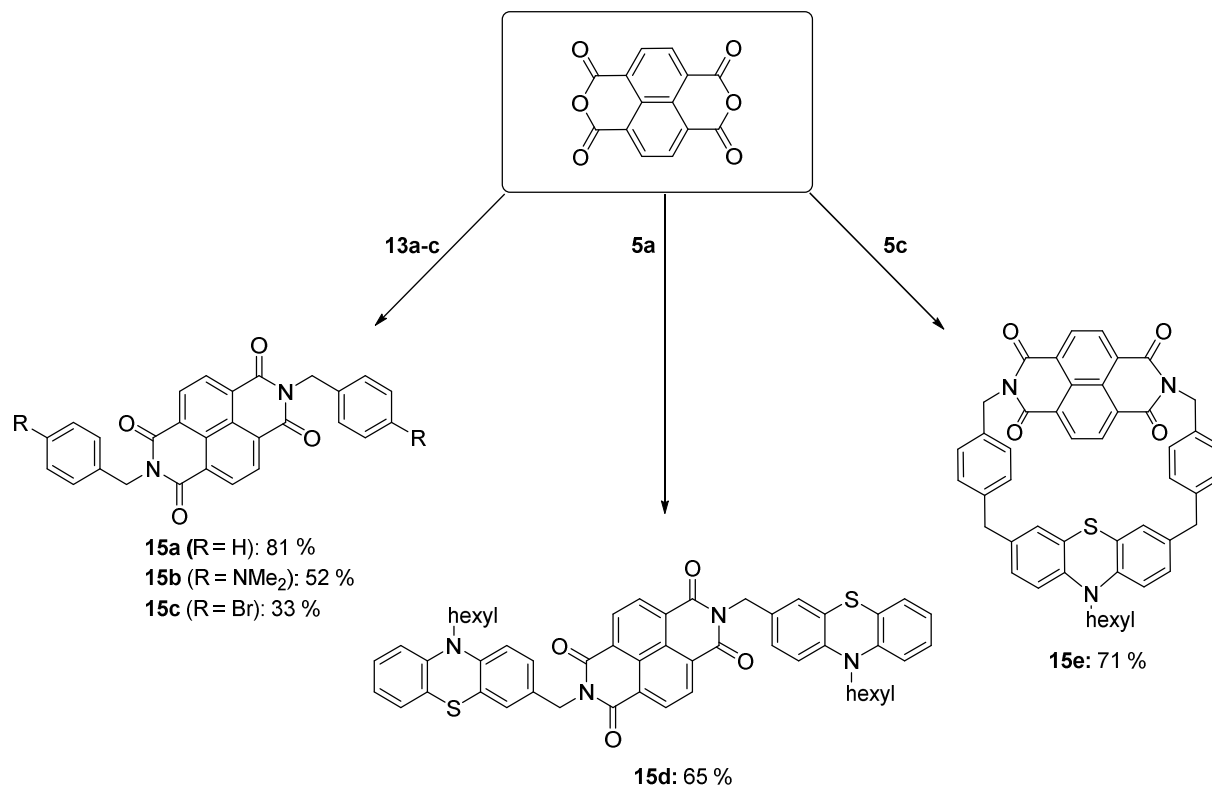


Schema 2.1: Synthese der einfach und doppelsubstituierter Phenothiazinamindonoren **5**.

Für das Projekt „Optisch kontrollierte Spin-Logik“ wurden ausgewählte Naphthalindiimide (NDI) dargestellt und elektrochemisch sowie photophysikalisch untersucht (**Schema 2.2**). Dafür wurden zunächst Modellsysteme mit Benzylaminen hergestellt und anschließend lineare und cyclische NDI-Phenothiazin-Systeme synthetisiert.

Das Modellsystem Dibenzyl-naphthalindimid **15a** wurde im Hinblick auf seine geometrische und elektronische Struktur im Forschungszentrum Jülich intensiv mittels DFT-Rechnungen und STM-Messungen untersucht. Ebenso wurde ein Bauelement mit einer sublimierten **15a**-

Monoschicht hergestellt. Über Transportmessungen wurde ein nichtmetallisches Verhalten für die Verbindungsstelle Co/**15a**/Cu festgestellt.

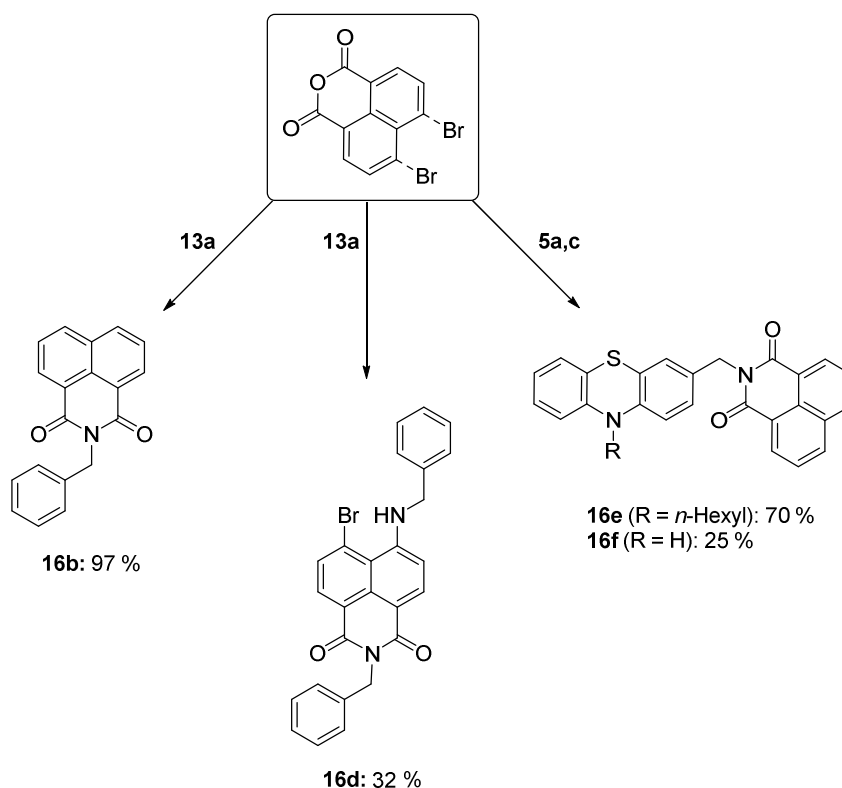


Schema 2.2: Synthese verschiedener Donor-NDI-Systeme **15**.

Die Triaden **15a** und **15d** zeigen keine Fluoreszenz in Lösung, was auf eine Löschung durch photoinduzierte Elektronentransferprozesse hindeutet. Ein weiteres Indiz für die Fluoreszenzlöschung durch PET lieferten die berechneten exergonischen Werte für die freie Gibbs'sche-Enthalpie ΔG_{PET} sowie die DFT-Rechnungen der Ladungsdichteverteilung der Grenzorbitale (HOMO und LUMO). Dabei ist eine Verschiebung der Koeffizientendichte vom HOMO zum LUMO erkennbar.

Weiterhin wurden neuartige Naphthalinmonoimide (NMI) mit verschiedenen Phenothiazin- und Benzylendonoren **16b-f** hergestellt und die elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften mittels Cyclovoltammetrie und UV/Vis-Spektroskopie untersucht (**Schema 2.3**). Dabei konnten jeweils eine reversible Ein-Elektron-Oxidation mit Oxidationspotentialen zwischen 571 und 724 mV für den Phenothiazindonor und eine reversible Ein-Elektron-Reduktion zwischen -1353 und -1367 mV für den Naphthalimidacceptor beobachtet werden.

Die Verbindungen **16b**, **16e** und **16f** zeigen ein für den Naphthalimidacceptor charakteristisches Absorptionsmaximum bei 334 nm sowie das charakteristische Absorptionsmaximum des Phenothiazindonors zwischen 256 und 259 nm (**Abbildung 2.1**).



Schema 2.3: Ausgewählte synthetisierte NMI-Donor-Diaden **16**.

Die Absorptionsmaxima und die Reduktionspotentiale beider Einheiten sind unabhängig vom Substitutionsmuster des Phenothiazins, d.h. die Methylenbrücke verhindert erfolgreich eine Delokalisierung der Elektronen zwischen Donor und Acceptor. Es konnte keine bis sehr schwache Fluoreszenz in Lösung beobachtet werden, dafür zeigt **16b** eine blau- und **16e** eine orangefarbene Festkörperfluoreszenz. Die Wahrscheinlichkeit des PETs und der dadurch bedingten Fluoreszenzlöschung wurde mithilfe der Rehm-Weller-Abschätzung untersucht. Die berechneten exergonischen Werte der freien Gibbs'schen-Enthalpie ΔG_{PET} und die DFT-berechneten Kohn-Sham Grenzorbitale mit einem erkennbaren Charge-Transfer vom HOMO zum LUMO bestätigen die Möglichkeit eines photoinduzierten Elektronentransfers.

Das 4-Aminobenzyl-1,8-naphthalimidderivat **16d** besitzt ein Push-Pull-System und zeigt eine ausgeprägte positive Solvatochromie. Die Emission ändert sich von gelb in Methanol über grün in Aceton nach blau in Tetrachlorkohlenstoff (**Abbildung 2.1**).

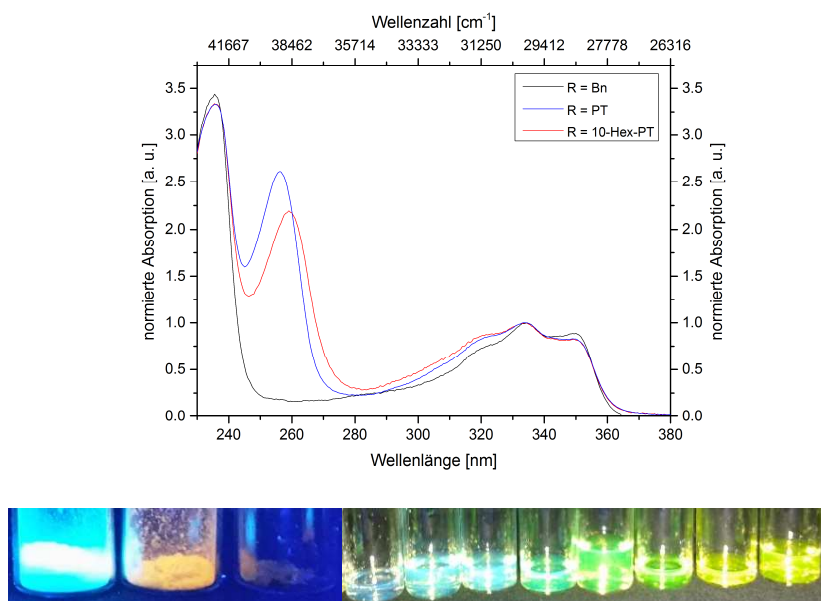
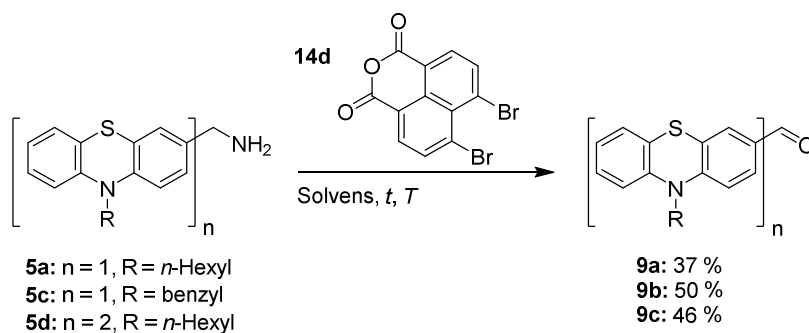


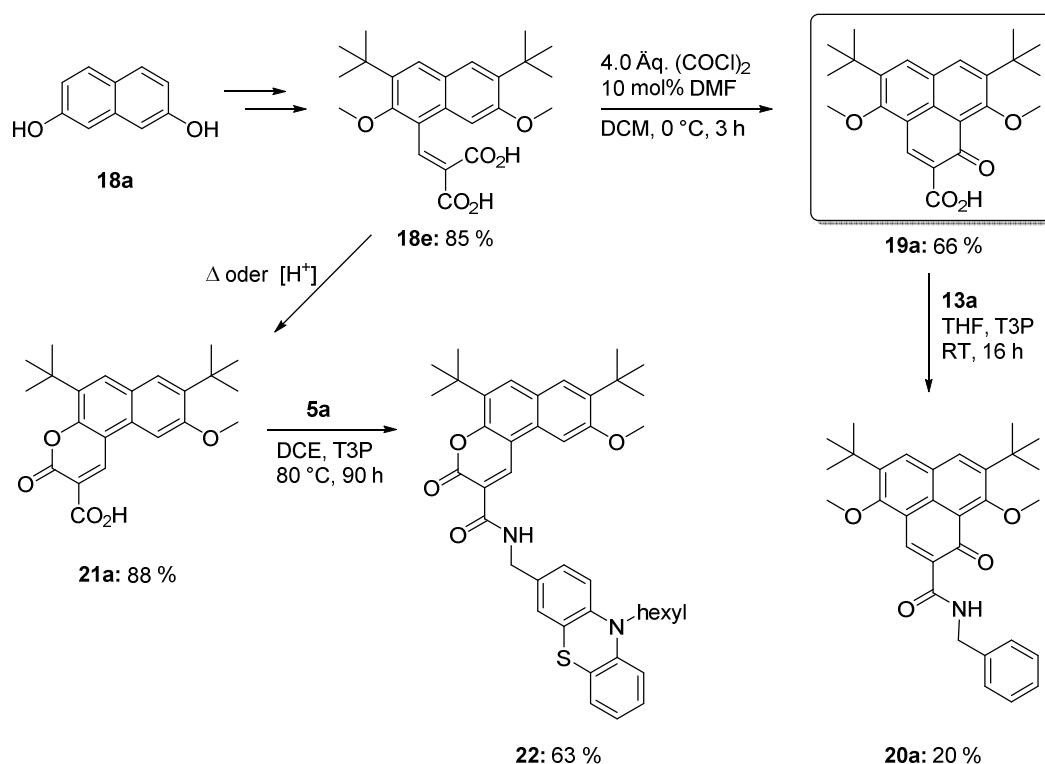
Abbildung 2.1: Photophysikalische Eigenschaften der NMI-Donor-Diaden, unten links Feststofffluoreszenz von **16b**, **16e** und **16f** und unten rechts Solvatochromie von **16d**.

Die Umsetzung des Dibrom-Naphthalinanhidriderivats **14d** mit den entsprechenden Amin-funktionalisierten Phenothiazinderivaten **5** ergab die unerwarteten Phenothiazinaldehyde **9a-c**. Das Dibrom-Naphthalinanhidriderivat **14d** scheint hier als Oxidationsmittel zu fungieren (**Schema 2.4**).



Schema 2.4: Unerwartete Reaktion zwischen **14d** und **5**.

Des Weiteren wurde ein Phenalenon-Präkursor **19a** über eine Cyclisierung von **18e** bei tiefen Temperaturen synthetisiert. Bei höheren Temperaturen oder einer Reaktion in saurem Milieu entsteht stattdessen das thermodynamisch bevorzugte Produkt Cumarin **21a**. Phenalenon **19a** konnte mit Benzylamin zur Phenalenon-Benzyl-Diade **20a** überführt werden. Eine T3P-vermittelte Amidkupplung des Cumarins **21a** mit dem Phenothiazinaminderivat **5a** lieferte die entsprechende Cumarin-Phenothiazin-Diade **22** (**Schema 2.5**).



Schema 2.5: Dargestellte neuartige Phenothiazin-Acceptor-Diaden.

Weiterhin wurden im Rahmen einer Kooperation mit dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung zwei Arylethynylphenothiazinderivate **8** mit Thioacetat-Kopfgruppen für Oberflächenfunktionalisierung synthetisiert (**Abbildung 2.2**).

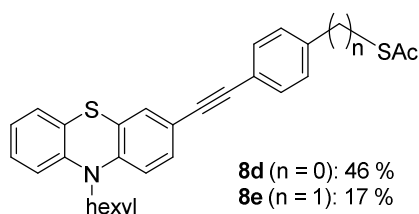


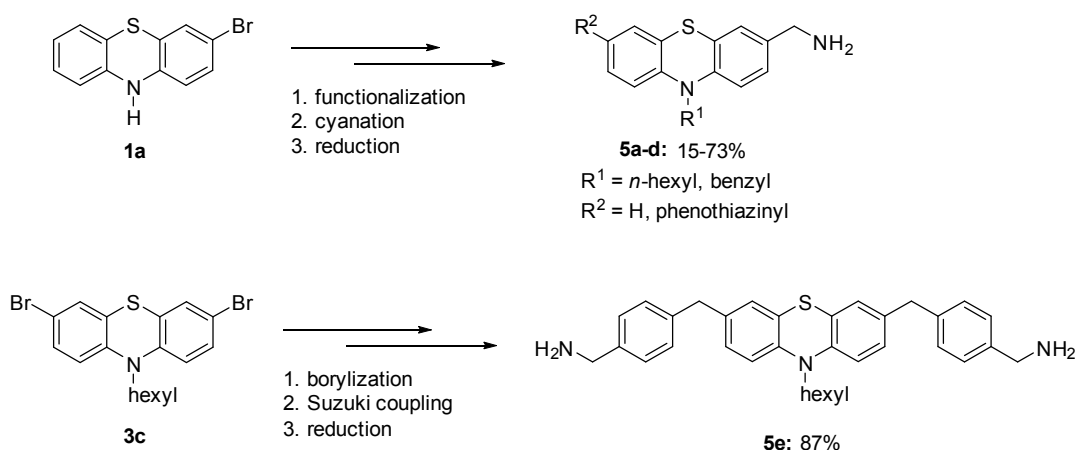
Abbildung 2.2: Arylethynylphenothiazine **8d** und **8e** für die Oberflächenmodifikation.

Die Phenothiazinderivate wurden über die entsprechenden Thiol-Kopfgruppen an eine Goldoberfläche chemisorbiert, wobei sich stabile Monoschichten ausbildeten. Der Alterungsprozess der phenothiazinfunktionalisierten Metalloberfläche wurde über mehrere Monate hinweg untersucht. Im Gegensatz zu anderen Systemen verhinderte die Oxidation des Phenothiazin-S-Atoms eine Oxidation des Thiolats, sodass diese über mehrere Monate unter Umgebungsbedingungen stabil blieben.

3. Abstract

The problem of climate-neutral energy generation and storage as well as the constantly increasing requirements for fast and efficient information processing pose new challenges to many scientific disciplines, including synthetic organic chemistry. Therefore, the present work deals with the synthesis and characterization of functional donor-acceptor dyads as systems for intramolecular photon-induced electron transfer (PET). The focus is on phenothiazine derivatives as donors coupled with acceptors such as naphthalene diimide (NDI) and naphthalene monoimide (NMI).

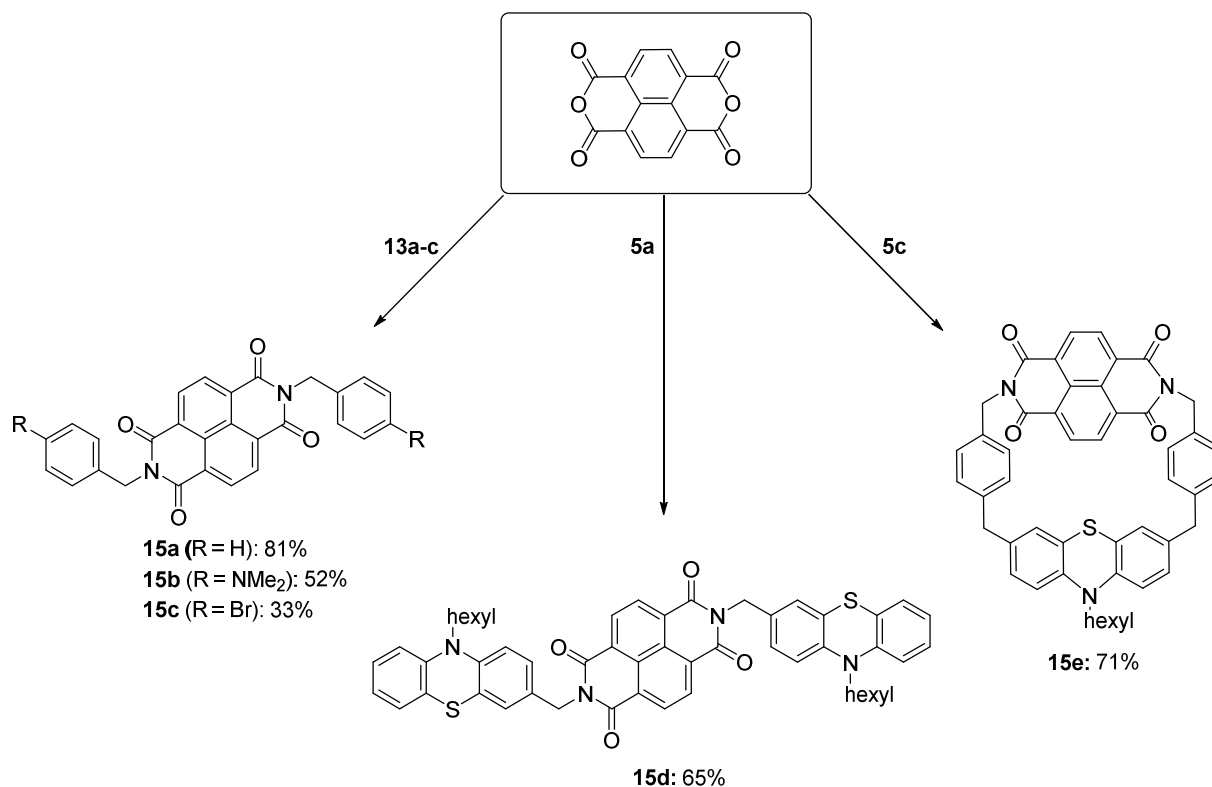
First, various phenothiazine amine derivatives were generated from the synthesized 3-bromo-10*H*-phenothiazine (**1a**) as a precursor in several steps in moderate to very good yield. A cyclic donor-acceptor-dyad was prepared using the corresponding 3,7-functionalized phenothiazine amine donor **5e** synthesized starting from 10*H*-phenothiazine (**1b**) (**Scheme 3.1**).



Scheme 3.1: Synthesis of single and double substituted phenothiazine amine donors **5**.

Selected naphthalene diimides (NDI) were synthesized and their electrochemical and photophysical properties examined for the "Optically Controlled Spin Logic" project (**Scheme 3.2**). The first step was to prepare a model system with benzylamines and then to synthesize linear and cyclic NDI phenothiazine systems.

The model system dibenzyl-naphthalene diimide **15a** was studied with regard to its geometric and electronic structure at the Forschungszentrum Jülich using DFT calculations and STM measurements. A device with a sublimated monolayer of **15a** was constructed. Transport measurements revealed non-metallic behavior for the Co/**15a**/Cu junction.

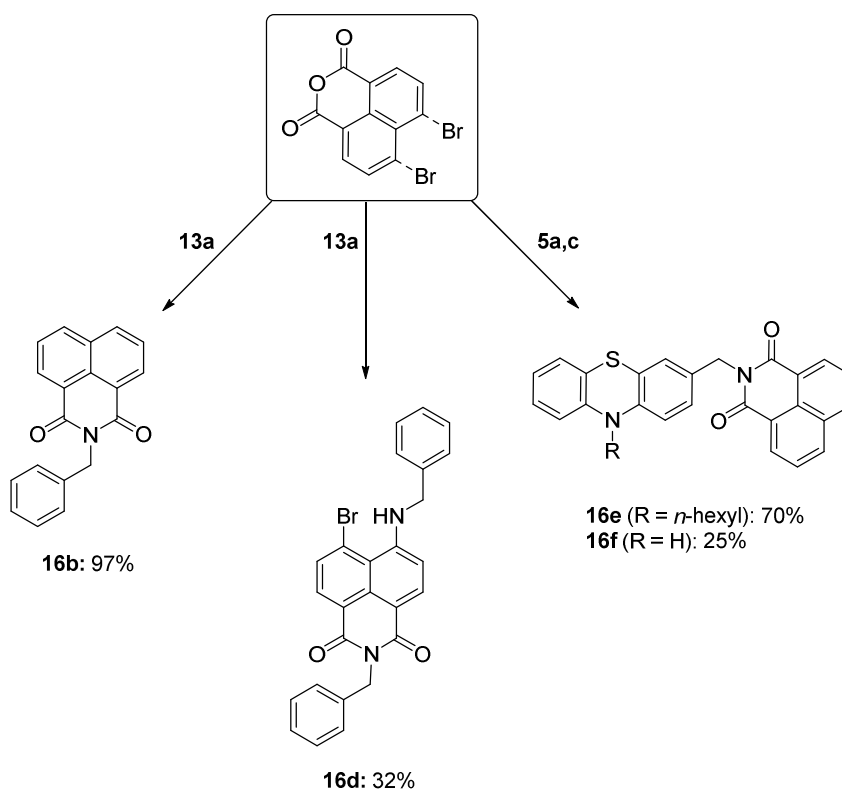


Scheme 3.2: Synthesis of various donor-acceptor-systems **15**.

The triads **15a** and **15d** show no fluorescence in solution, indicating quenching of the fluorescence by photon-induced electron transfer processes. A further evidence for fluorescence quenching via PET was provided by the calculated exergonic values for the free Gibbs enthalpy ΔG_{PET} and the DFT calculations of the charge density distribution of the frontier molecular orbitals (HOMO and LUMO). A shift of the coefficient density from HOMO to LUMO was observed.

Furthermore, novel naphthalene monoimides (NMI) with various phenothiazinyl and benzyl donors **16b-f** were prepared. Electrochemical and photophysical properties were examined by cyclic voltammetry and UV/Vis spectroscopy (**Scheme 3.3**). A reversible single electron oxidation with oxidation potentials between 571 and 724 mV for the phenothiazine donor and a reversible single electron reduction between -1353 and -1367 mV for the naphthalene monoimide acceptor were measured.

The compounds **16b**, **16e** and **16f** show a characteristic absorption maximum at 334 nm for the naphthalene monoimide acceptor and a characteristic absorption maximum of the phenothiazine donor between 256 and 259 nm (**Figure 3.1**).



Scheme 3.3: Selected synthesized NMI donor dyads **16**.

The absorption maxima and the reduction potentials are independent of substitution patterns of phenothiazine, i.e. the methylene spacer successfully prevents delocalization of electrons between donor and acceptor. No to very weak fluorescence could be observed in solution, but **16b** shows blue fluorescence and **16e** orange fluorescence in the solid state. The probability of PET and the resulting fluorescence quenching was investigated using the Rehm-Weller estimation. The calculated exergonic values of the free Gibbs enthalpy ΔG_{PET} and the DFT-calculated Kohn-Sham border orbitals with a recognizable charge transfer from HOMO to LUMO confirm the possibility of a photoinduced electron transfer.

The 4-aminobenzyl-1,8-naphthalimide derivative **16d** possesses a push-pull system and shows a pronounced positive solvatochromism. The emission changes from yellow in methanol via green in acetone to blue in carbon tetrachloride (**Figure 3.1**).

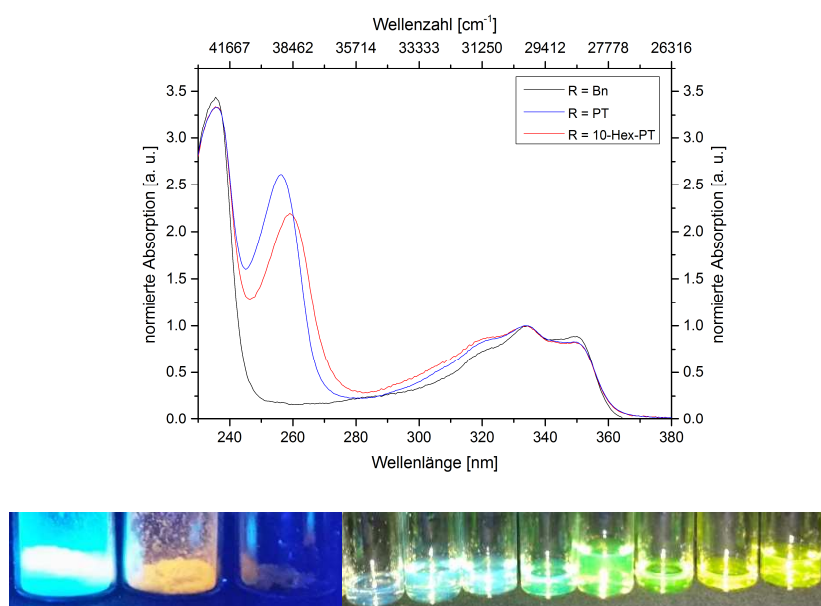
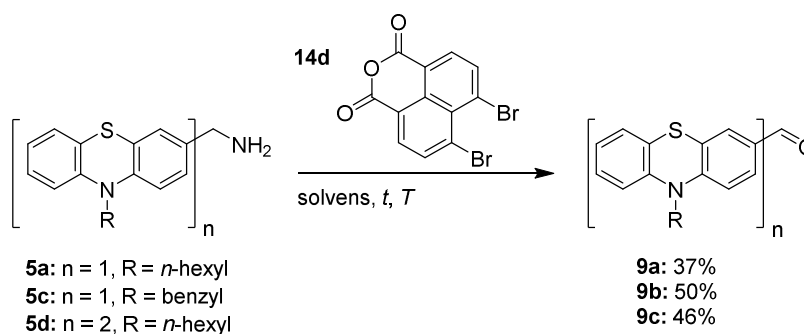


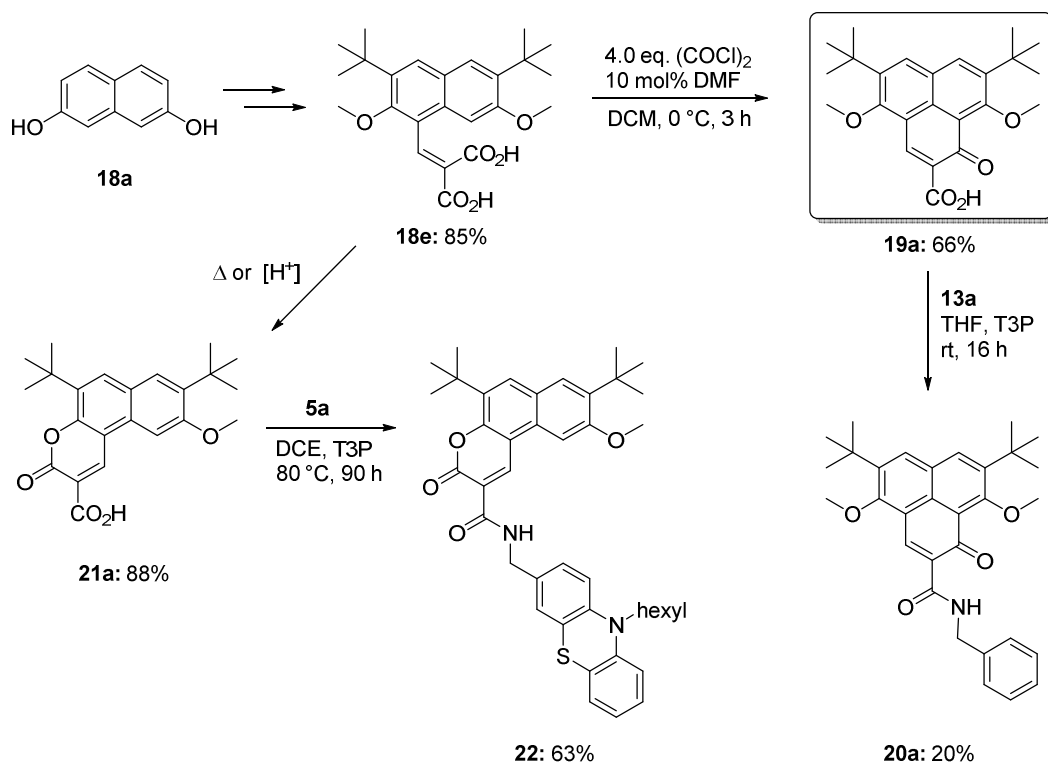
Figure 3.1: Photophysical properties of the NMI donor dyads, below left solid state fluorescence of **16b**, **16e** and **16f** and below right solvatochromism of **16d**.

The reaction of the dibromo naphthalene anhydride derivative **14d** with the corresponding amine-functionalized phenothiazine derivatives **5** resulted in the unexpected phenothiazine aldehydes **9a-c**. The dibromo naphthalene anhydride derivative **14d** appears to act as an oxidizing agent in this case (**Scheme 3.4**).



Scheme 3.4: Unexpected reaction between **14d** and **5**.

Furthermore, a phenalenone precursor **19a** was synthesized by cyclization of **18e** at low temperatures. At higher temperatures or a reaction in an acidic medium, the thermodynamically preferred product coumarin **21a** is formed instead. Phenalenone **19a** was successfully converted with benzylamine into the phenalenone benzyl dyad **20a**. A T3P-mediated amide coupling of coumarin **21a** with phenothiazine amine derivative **5a** provided the corresponding coumarin phenothiazine dyad **22** (**Scheme 3.5**).



Scheme 3.5: Synthesized novel phenothiazine-acceptor-dyads.

In addition, two arylethynylphenothiazine derivatives **8** with thioacetate head groups for surface functionalization were synthesized in collaboration with the Max-Planck-Institut für Eisenforschung (**Figure 3.2**).

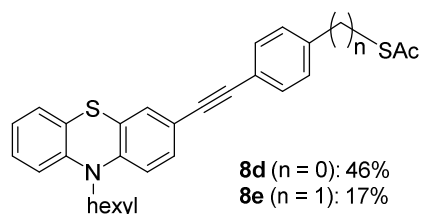


Figure 3.2: Arylethynylphenothiazines **8d** and **8e** for surface modification.

The phenothiazine derivatives were deposited on a gold surface via the corresponding thiol head groups, forming stable monolayers. The degradation process of the phenothiazine-functionalized metal surface was studied over several months. In contrast to other systems, oxidation of the phenothiazine sulfur atom prevented oxidation of the thiolate, so that it remained stable for several months under ambient conditions.

4. Einleitung und Zielsetzung

Im letzten Jahrhundert hat die Menschheit einen rasanten technologischen Fortschritt erzielt. Die heutzutage unverzichtbaren Technologien führen zu einem stetig steigenden Energiebedarf und einer dadurch bedingten zunehmenden Ressourcenknappheit. Die große Nachfrage nach erneuerbaren und ressourcenschonenden Energiequellen stellt die Wissenschaft vor neue Herausforderungen. Um die zur Neige gehenden fossilen Energiequellen zu ersetzen, ist neben der Wind- und Wasserkraft vor allem die Solarenergie von großem Interesse.

Die Sonne als nahezu unerschöpfliche Energiequelle kann den Energiebedarf der Menschheit nicht nur decken, sondern übersteigt diesen um ein Vielfaches.^[1] Um diese Energie effizient nutzen zu können, ist die Entwicklung von neuen organischen Solarzellen und chemischen Energiespeicher dringend erforderlich. Die organischen Solarzellen weisen im Vergleich zu anorganischen Silizium-basierten Zellen eine geringere Effizienz und Langzeitstabilität auf.^[2,3] Ihre Transparenz und Flexibilität sorgt jedoch für eine einfache Handhabung und ein breites Anwendungsspektrum.^[4] Die energieeffiziente Herstellung macht sie ebenfalls attraktiv.^[5] Ein großer Teil der akademischen sowie industriellen Forschung ist auf organische Solarzellen ausgerichtet, um neue Materialien zu entwickeln und deren Anpassungsfähigkeit, Verarbeitungsfreundlichkeit, Effizienz der Energieumwandlung und Stabilität zu verbessern.^[1]

Schon lange bevor die Menschheit den photoelektrischen Effekt an anorganischer Materie fand und daraufhin Solarzellen zur Umwandlung elektromagnetischer in elektrische Energie entwickelte, nutzte die Natur die photovoltaischen Prinzipien in Form von Photosynthese.^[6] Pflanzen und Bakterien nutzen die Sonne als Energiequelle indem sie das Licht in chemische Energie umwandeln. Dabei werden Wasser und CO₂ in energiereiche organische Stoffe umgewandelt.^[7] Es gilt, die Prozesse der Photosynthese zu verstehen um daraus Anregungen für die Konstruktion effizienter organischer Solarzellen zu erhalten.

Bakterien und Pflanzen enthalten mehrere Membranproteine für lichtinduzierte Ladungstrennung. So ermöglicht die Absorption des Lichts durch Chlorophyll einen schnellen Elektronentransfer auf eine Chinongruppe, wodurch ein langlebiger ladungsgetrennter Zustand erzeugt wird.^[8]

Solche Systeme dienen als Inspiration für die Entwicklung neuer Technologien, die sich der

Elektronentransferprozesse bedienen um Energie aus der Sonne zu gewinnen und speichern zu können. Die Organische Synthesechemie entwickelt dabei fortwährend neue Methoden zur effizienten Darstellung von neuartigen Funktionsmaterialien.^[9,10]

Der Arbeitskreis Müller beschäftigt sich ebenfalls mit der Entwicklung neuer diversitätsorientierter Synthesen funktioneller π -Systeme sowie der Erforschung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen neuer Chromophore, Fluorophore und Elektrophore, wodurch die photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften eingestellt werden können.^[11–13] So wurden Phenothiazinderivate intensiv untersucht und unter anderem als Chromophore in farbstoffsensibilisierten Solarzellen (DSSC) eingesetzt.^[14]

Das Ziel dieser Arbeit war die Synthese von neuartigen Acceptor-substituierten Phenothiazinderivaten, die als Systeme für photoinduzierten Elektronentransfer in Photovoltaik und Spintronics von Interesse sind. Dafür sollten zunächst aminfunktionalisierte Phenothiazindonoren dargestellt und anschließend mit verschiedenen Acceptoren wie Naphthalindiimiden (NDI) und Naphthlinmonoimiden (NMI) gekuppelt werden. Ebenso sollten die elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften der Donor-Acceptor-Diaden untersucht werden.

Des Weiteren sollten neuartige Phenalenonamide dargestellt werden, die als Modellsysteme für neuartige Phenothiazin-2,5-Di-*tert*-butyl-6-oxophenalenoxy-Diaden (Phen-6OP) dienen sollen. Dazu sollte zunächst die Synthese des Acceptorpräkursors ausgehend vom Dimethoxynaphthalin und anschließend die Kupplung mit verschiedenen Benzylaminderivaten erfolgen. Die Phen-6OP-Diaden entsprechen den Design-Kriterien für organische Energiespeicher und molekulare Schalter.

Ferner sollten im Rahmen einer Kooperation mit Julian Rechmann und Andreas Erbe vom MPI für Eisenforschung in Düsseldorf neue Arylethynylphenothiazinderivate mit diversen Kopfgruppen zur Anbringung an verschiedene Metalloberflächen synthetisiert werden. Die Phenothiazin-funktionalisierte Metalloberfläche sollte durch die reversible Oxidation der Phenothiazinschicht vor Oxidation geschützt werden. So können die entsprechenden Phenothiazinderivate als Korrosionsschutz für verschiedene Metalle dienen.

5. Allgemeiner Teil

5.1 Photonische Anregung und Elektronentransferprozesse

Viele Substanzen sind in der Lage Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung aufzunehmen und in verschiedenen Prozessen durch Strahlung (Emission) oder strahlungslos abzugeben.

Die verschiedenen Prozesse nach der photonischen Anregung einer Substanz wurden von dem polnischen Physiker Alexander Jablonski beschrieben und in einem Diagramm veranschaulicht (**Abbildung 5.1**). Nach der elektronischen Anregung eines Moleküls durch Licht einer bestimmten Wellenlänge wird ein Elektron aus dem Grundzustand S_0 in einen höheren Singulett-Zustand S_n übergeführt. Zunächst relaxiert das angeregte Elektron von einem höheren angeregten Schwingungszustand S_n ($n > 1$) durch interne Konversion (IC, engl.: internal conversion) in den S_1 -Zustand mit niedrigster Vibrationsenergie. Anschließend kann es zum Elektronenübergang aus dem S_1 -Zustand in den Grundzustand S_0 kommen. Dabei wird Energie in Form eines Photons mit längerer Wellenlänge emittiert. Dieses Phänomen wird als Fluoreszenz beschrieben. Die Fluoreszenzlebensdauer bewegt sich meistens in der Größenordnung von Nanosekunden. Durch die Relaxation des Elektrons zum niedrigsten Schwingungszustand verliert das System Energie, wodurch die danach emittierte Wellenlänge des Photons zu größeren Wellenlängen hin verschoben ist. Dieser Energieunterschied zwischen der absorbierten und der längerwelligen emittierten Bande ist als Stokes-Verschiebung bekannt. Da der Übergang der Elektronen zwischen den verschiedenen Zuständen mit einer hohen Geschwindigkeit erfolgt, verändert sich der Kernabstand während der Anregung nicht. Dies wird als klassisches Franck-Condon-Prinzip beschrieben.

Eine weitere Möglichkeit für ein System in den Grundzustand zurückzukehren erfolgt über eine Spinkonversion (SC, engl.: spin conversion) vom S_1 -Zustand zum ersten Triplett-Zustand (T_1) mit nachfolgender Emission in den Grundzustand. Dieser Vorgang wird Phosphoreszenz genannt. Die Umwandlung vom S_1 - zum T_1 -Zustand wird auch als Interkombination (ISC, engl.: intersystem crossing) bezeichnet.^[15]

Der Übergang aus dem S_1 -Zustand in den Grundzustand S_0 kann außerdem durch nicht strahlende Prozesse wie vibronische Relaxation (VR) erfolgen.

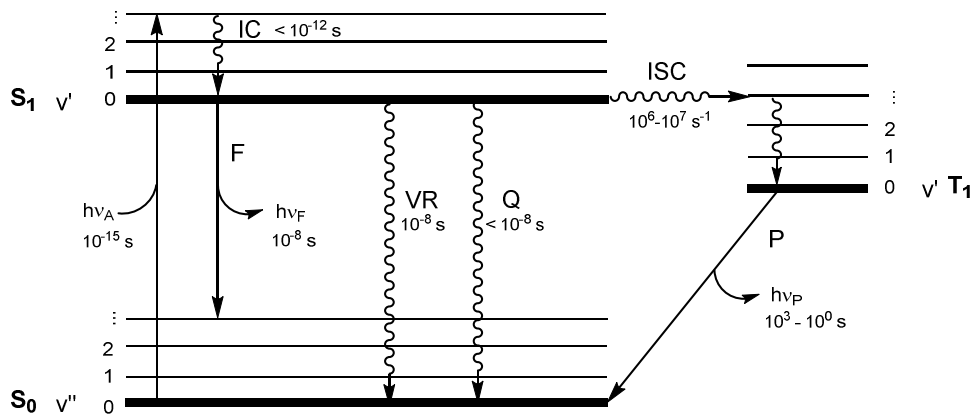


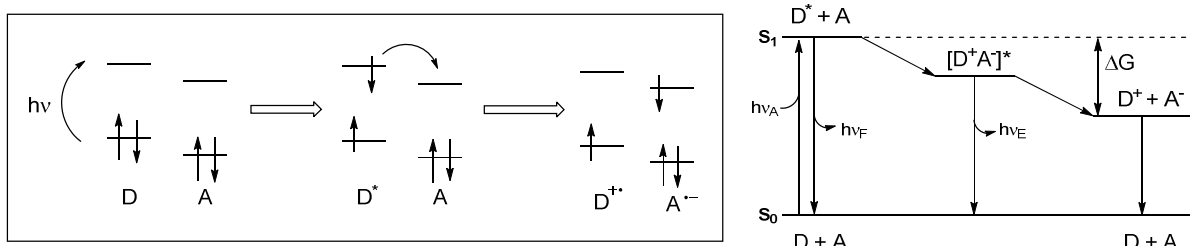
Abbildung 5.1: Eine Form des Jablonski-Diagramms.^[15]

Die Fluoreszenz kann durch verschiedene Prozesse gelöscht werden. Die Fluoreszenzlöschung erfolgt unter anderem durch statische Löschung im Grundzustand. Dabei wird ein nichtfluoreszierender Komplex mit einem Fluoreszenzlöcher gebildet. Dynamische Löschung erfolgt hingegen im angeregten Zustand. Hier wird die Fluoreszenz durch Diffusionskontakt mit einem Löcher deaktiviert. Als Fluoreszenzlöcher können beispielsweise molekularer Sauerstoff oder Halogenidionen wirken. Weitere Desaktivierungsprozesse sind Förster-Resonanz-Energie-Transfer (FRET) und der photoinduzierte Elektronentransfer (PET). Überlappt das Emissionsspektrum eines Donors mit dem Absorptionsspektrum eines Acceptors, so kann eine Fluoreszenzlöschung über FRET erfolgen. Der Energietransfer hängt dabei vom Abstand des Donors und Acceptors, deren konformative Orientierung und vom Ausmaß der Spektrenüberlappung ab. Befinden sich Donor und Acceptor in einem bestimmten Abstand zueinander, kommt es zur strahlungslosen Energieübertragung, wodurch die Fluoreszenz des Donors gelöscht wird. So kann dieser Effekt zur Abstandsmessung in biologischen Systemen genutzt werden.^[15,16]

Eine Fluoreszenzlöschung kann auch durch einen photoinduzierten Elektronentransfer (PET) stattfinden. Elektronentransferprozesse (ET) stellen einen der wichtigsten Reaktionstypen in der Chemie dar. Sie sind sowohl in vielen biologischen Prozessen wie Zellatmung und Photosynthese, als auch in elektronischen Bauelementen in der Halbleitertechnik und Photovoltaik zu finden.^[6,17-25] Bei einem Elektronentransfer wird ein Elektron von einem Elektrondonor (Donor) auf einen Elektronacceptor (Acceptor) vollständig übertragen, dabei wird weder eine Bindung gebrochen noch eine neue geknüpft.^[26] Befinden sich Donor und Acceptor innerhalb desselben Moleküls, spricht man von einem intramolekularen Elektronentransfer, sind Donor und Acceptor zwei verschiedene Moleküle, so handelt es sich

dabei um einen intermolekularen Elektronentransfer. Dabei kann der intramolekulare Elektronentransfer auf verschiedenen Wegen stimuliert werden, z.B. durch elektromagnetische Strahlung, ein angelegtes magnetisches Feld oder thermische Energie.

Liegt das HOMO des Donors energetisch über dem HOMO des Acceptors, kann ein PET erfolgen (**Schema 5.1**).^[27] Die Anregung eines Donors mit einem Photon $h\nu$ überführt ein Elektron aus dem HOMO in das LUMO, der Donor wird vom Grundzustand in einen energetisch angeregten Zustand übergeführt. Danach kann entweder eine Emission in den Grundzustand erfolgen oder ein Charge-Transfer-Komplex $[D^+A^-]^*$ über PET gebildet werden. Der energetisch abgesenkte Charge-Transfer-Komplex kann ebenfalls in den Grundzustand emittieren oder es erfolgt eine Ladungstrennung zum D^+ und A^- Ionenpaar, wodurch das System weitere Energie abgibt. Das Donor-Acceptor-Ionenpaar relaxiert dann strahlungslos in den Grundzustand.^[27]



Schema 5.1: Allgemeines Funktionsprinzip und Energiediagramm des PET bei Donor-Acceptor-Systemen.^[15]

Der photoinduzierte Elektronentransfer stellt einen elementaren Schritt in der Umwandlung von Sonnenenergie in elektrische oder chemische Energie dar. Bakterien sowie Pflanzen nutzen diese Prozesse in der Photosynthese zur Energiegewinnung.^[8,28] Verschiedene Technologien bedienen sich der Erkenntnisse aus der Natur zur Entwicklung von Systemen, um die Energie der Sonne zugänglich zu machen.

Ein mögliches Konzept ist die Kombination von Chromophoren, die aus einem Donor-Acceptor-Konjugat bestehen. Diese sollten durch einen Spacer bzw. Linker räumlich voneinander getrennt werden, um eine direkte Elektronenrückübertragung zu verhindern (**Abbildung 5.2**). Die besondere Herausforderung ist die Bildung eines langlebigen ladungstrennten Zustandes nach der Anregung des Donor-Acceptor-Systems, der nicht in einem schnellen Elektronenrücktransfer resultiert. Um unerwünschte konkurrierende Elektronenübertragungsprozesse zu verhindern, müssen die Elektronen- sowie Lochtransporteigenschaften in den angeregten Zuständen aller Komponenten in einem multichromophoren Farbstoffsystem berücksichtigt werden.^[29]

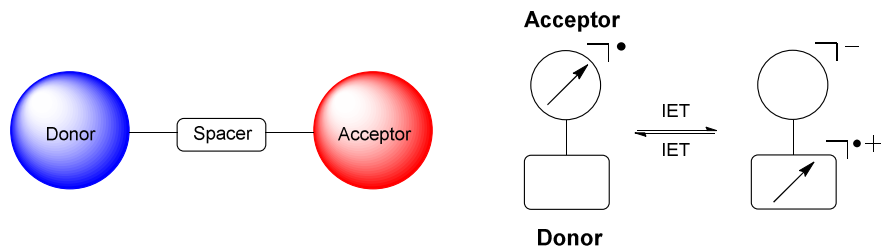


Abbildung 5.2: Modellaufbau eines räumlich getrennten Donor-Acceptor-Systems.

Die Entwicklung neuer organischer Materialien mit einzigartigen photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften eröffnet einen neuen Ansatz für die Herstellung von Organischen Photovoltaik-Bauelementen, Molekularen Schaltern, Sensoren, und Energiespeichern. Die PET-Prozesse stellen dabei die Basis für solche Systeme dar.^[30–32]

PET-Sensoren mit einer Aminofunktionalität als Rezeptor ermöglichen beispielsweise die Detektion von Protonen und somit die Bestimmung des pH-Wertes eines Mediums. Werden die Amine protoniert, steht das freie Elektronenpaar für einen Elektronentransfer nicht mehr zur Verfügung und es kommt zur Emission des angeregten Acceptors. So bewirkt die Veränderung des pH-Wertes eine „off-on-off“ Fluoreszenz, die gezielt zur Bestimmung des pH-Wertes genutzt werden kann.^[33]

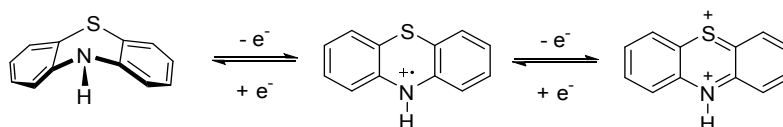
Weitere Konzepte bedienen sich sogenannter Antennenkomplexe, die in der Lage sind Licht zu sammeln und als elektrische Energie nutzbar zu machen. Dabei ist vor allem der effektive Gebrauch solcher Systeme wichtig. Die Energie eines von Antennenkomplexen absorbierten Photons sollte mit einem Wirkungsgrad von mehr als 90 % übertragen werden.^[33]

Ebenso interessant ist das neue Forschungsgebiet der Spintronics.^[34] Hier wird der Einfluss des Elektronenspins auf die elektrische Leitfähigkeit genutzt. Entsprechende Bauelemente sollen Informationen mit Hilfe des Spins anstelle der elektrischen Ladung eines Elektrons verarbeiten und können durch angelegte Magnetfelder und Lichtimpulse gesteuert werden. Ein solches Konzept stellt eine besonders energieeffiziente Form der Informationsverarbeitung dar.

5.2 Phenothiazine

5.2.1 Kenntnisstand und Literaturübersicht

Phenothiazine sind elektronenreiche, tricyclische Heterocyclen, die nicht in der Natur vorkommen.^[35] Durch die sp^3 -Hybridisierung der Heteroatome im Thiazinring wird eine gewinkelte, neutrale Butterfly-Konformation ausgebildet, so kann das System der Antiaromatizität ausweichen.^[36] Phenothiazine können durch Ein-Elektron-Oxidation in stabile Radikalkationen überführt werden. Dabei wird das ungepaarte Elektron delokalisiert und die Schmetterlingsstruktur geht in ein nahezu planares Radikalkation über. Die zweite Ein-Elektron-Oxidation erfolgt am Schwefelatom (**Schema 5.2**).^[37–39]



Schema 5.2: Veränderung der gewinkelten, neutralen Butterfly-Konformation in ein nahezu planares Radikalkation durch reversible zweistufige Oxidation von 10*H*-Phenothiazin (*H-intra*).

Phenothiazine weisen ein breites Anwendungsspektrum auf. Neben der Verwendung als Färbemittel etablierten sich verschiedene Phenothiazinderivate zunehmend in der medizinisch-chemischen Forschung. Des Weiteren werden Phenothiazine auch als Insektizide und Antioxidationsmittel eingesetzt.^[40,41] Aufgrund der außergewöhnlichen elektronischen Eigenschaften finden Phenothiazine eine breite Anwendung in der Materialwissenschaft und molekularen Elektronik. Die Fähigkeit, wohl-geordnete Oligomere auszubilden, ermöglicht eine Anwendung als molekulare Drähte.^[42] Wegen ihres niedrigen, reversiblen Oxidationspotentials werden Phenothiazinderivate häufig als Donor-Einheiten in Donor-Acceptor-Diaden eingesetzt. Dabei konnten vielversprechende Systeme für photoinduzierten Elektrontransport (PET) entwickelt werden.^[43]

Durch die Wahl geeigneter Substituenten lassen sich die photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften gezielt einstellen. So wurden im Arbeitskreis Müller durch gezielte Untersuchung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen farbstoffsensibilisierte Solarzellen auf Basis von Phenothiazin-Merocyaninen entwickelt (**Abbildung 5.3**). Die entwickelten Solarzellen lieferten 93 % der Leistung üblicher Ruthenium-Polypyridyl-Komplex-basierter Grätzel-Zellen.^[44,45]

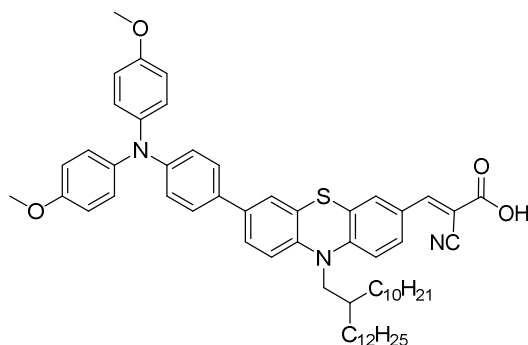


Abbildung 5.3: Phenothiazin-Rhodanin-Merocyanine für farbstoffsensibilisierte Solarzellen nach Tim Meyer.^[45]

Laura Mayer ist es gelungen mittels einer Buchwald-Hartwig-Arylaminierung elektronenarme, sowie elektronenreiche Aryl-Substituenten am Stickstoffatom des Phenothiazins einzuführen und deren elektrochemische und photophysikalische Eigenschaften systematisch zu untersuchen (**Abbildung 5.4**).^[46] Dabei wurde festgestellt, dass das erste Oxidationspotential von der elektronischen Natur der funktionellen Gruppe in *para*-Position des Phenylrings abhängt. Das Oxidationspotential der Verbindungen mit elektronenschiebenden Substituenten weist eine kathodische und das der Verbindungen mit elektronenziehenden Substituenten eine anodische Verschiebung auf.

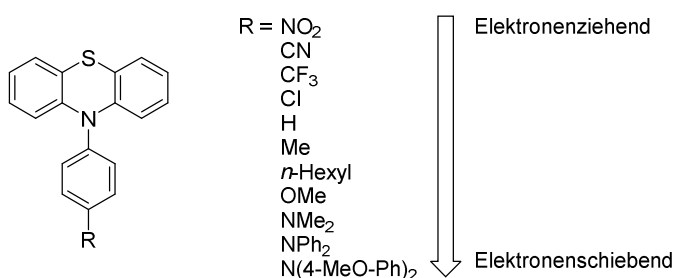


Abbildung 5.4: Aryl-substituierte 10*H*-Phenothiazine nach Laura Mayer.^[46]

Sugimura *et al.* untersuchten zwei Phenothiazin-Bipyridindiacetylid-Platin-Naphthalindiimid-Triaden mittels Picosekunden- und Nanosekunden-Laserphotolyse im Hinblick auf PET mit einem langlebigen ladungsgetrennten Zustand. Der Phenothiazindonor wurde über die Position 3 bzw. 10 mit dem Linker gekoppelt (**Abbildung 5.5**). Die Bildung des ladungsgetrennten Zustandes erfolgte bei beiden Triaden mit ähnlichen Zeitkonstanten $\tau = 280$ ps für **3PT-Pt-NDI** bzw. 230 ps für **10PT-Pt-NDI**. Die Langlebigkeit des ladungsgetrennten Zustandes hingegen zeigt einen deutlichen Unterschied mit $\tau_{CR} = 75$ ns für **3PT⁺-Pt-NDI⁻** und $\tau_{CR} = 830$ ns **10PT⁺-Pt-NDI⁻**. Die deutlich höhere Lebensdauer des ladungsgetrennten Zustandes bei **10PT-Pt-NDI** weist darauf hin, dass nicht nur die elektronische Kupplung, sondern auch der Unterschied des Spin-Zustandes zwischen dem

möglichen Spin-korrelierten Radikalpaar(SCRIP)-Zustand (engl.: spin-correlated radical pair) und dem Grundzustand von Bedeutung ist. [47,48]

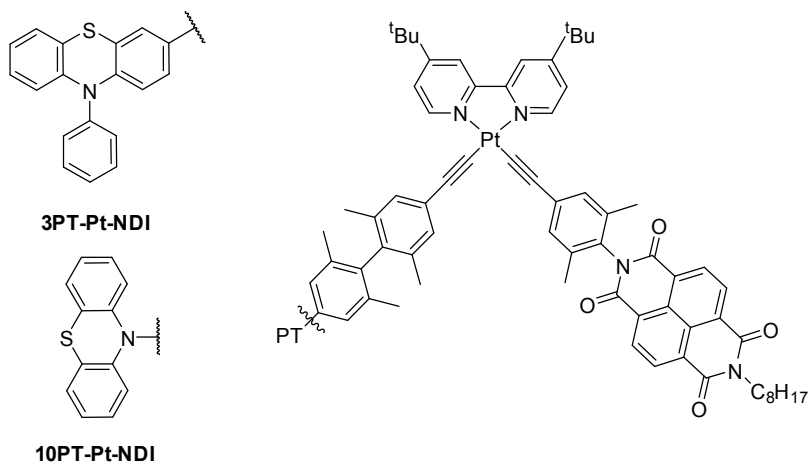
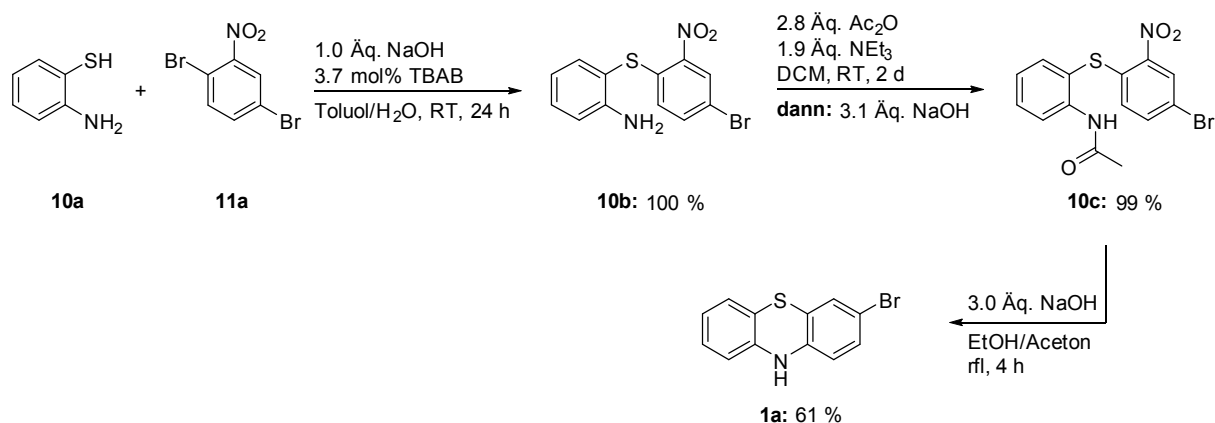


Abbildung 5.5: Phenothiazin-Bipyridindiacetilid-Platin-Naphthalindiimid-Triaden nach Sugimura.

5.2.2 Durchgeführte Synthesen

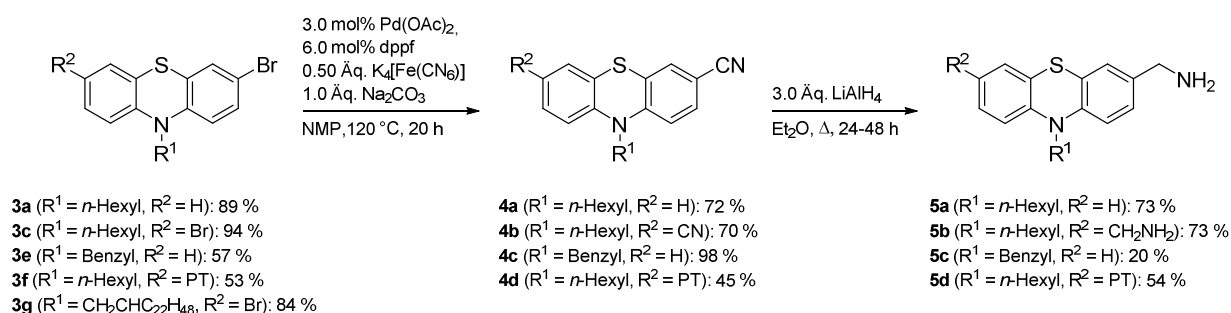
Die gezielte Darstellung von 3-Brom-phenothiazinderivaten **1** ist über die Smiles-Umlagerung möglich. Im ersten Schritt wurde eine intermolekulare, nukleophile aromatische Substitution am Aminobenzothiol (**10a**) mit Dibromnitrobenzol (**11a**) durchgeführt. Nach der Schützung der Aminofunktionalität von **10b** mit einer Acetylgruppe und der Deprotonierung der acetylgeschützten Aminogruppe erfolgt ein Angriff in *ipso*-Position zum Schwefel. Die dabei gebildete spirocyclische, anionische Zwischenstufe reagiert nach einer Umlagerung mit anschließender Cyclisierung und Abspaltung der Nitrogruppe zu den gewünschten 3-substituierten Phenothiazinen **1a** (Schema 5.3). [49–51]



Schema 5.3: Phenothiazinsynthese nach Smiles.

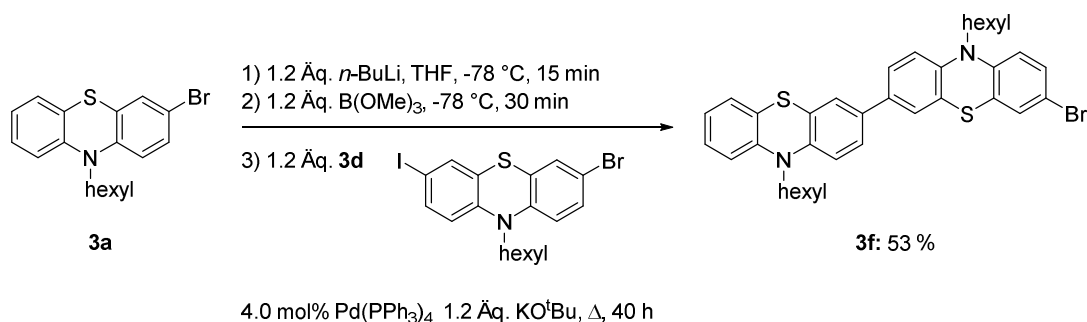
3-Brom-10*H*-phenothiazin (**1a**) bietet einen Zugang zur vielfältigen Modifizierung des Phenothiazin-Grundgerüsts. So können durch die Wahl eines aliphatischen oder aromatischen Substituenten am Stickstoffatom,^[46] sowie durch die unterschiedlichen Substituenten in Positionen 3 und 7 die elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften und das Löslichkeitsverhalten der Phenothiazine maßgeblich beeinflusst werden.

Weitere Vorstufen konnten ausgehend vom 3-Brom-10*H*-phenothiazin (**1a**) über die im Arbeitskreis Müller etablierte Syntheseroute hergestellt werden. Dabei wurde das N-Atom von **1a** entweder mit einem Alkylrest oder einem Benzylrest^[52] funktionalisiert. Über eine Beller-Cyanierung von **3** mit Kaliumhexacyanoferrat wurden die Phenothiazinylnitrile **4** in guten Ausbeuten hergestellt.^[53] Die anschließende Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid liefert die gewünschten (10-Rest-10*H*-phenothiazin-3-yl)methanamine **5**. Die Phenothiazinamine **5** wurden entweder als Hydrochloridsalze durch Fällung mit Salzsäure oder als freie Amine in guten bis mäßigen Ausbeuten isoliert (**Schema 5.4**).^[54]



Schema 5.4: Syntheseroute zu (10-Rest-10*H*-phenothiazin-3-yl)methanaminen **5**.

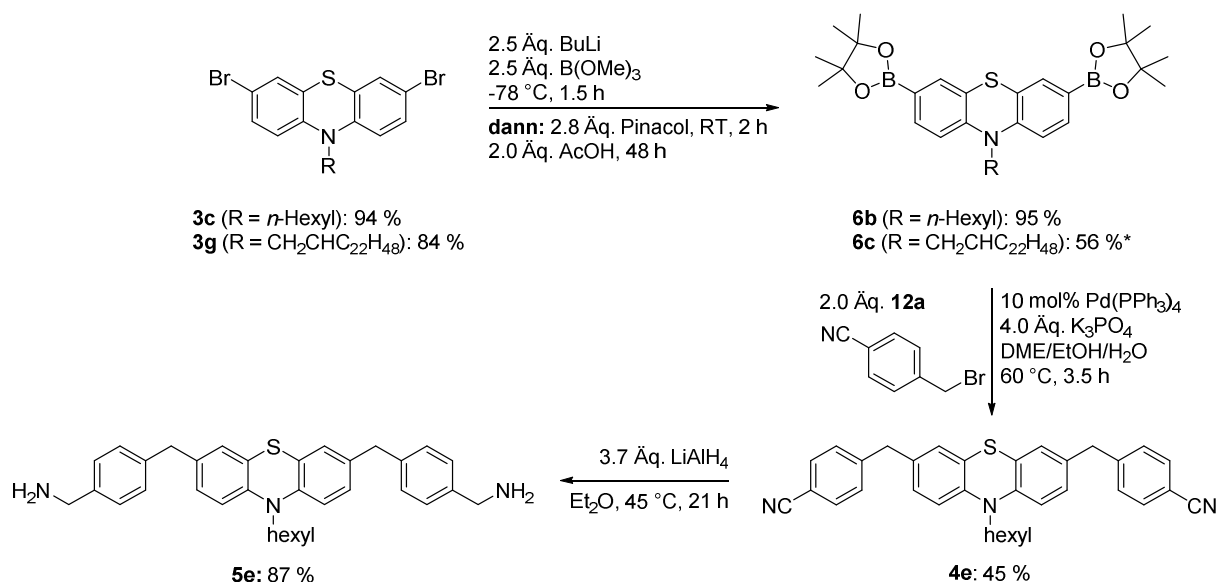
Das π -System des PT-Donors kann durch die Substitution in der Position 3 oder am Stickstoffatom vergrößert werden. Dabei können verschiedene Arylsubstituenten mittels Bromierungs-Lithium-Austausch-Borylierungs-Suzuki-Sequenz (BLEBS) im Ein-Topf-Verfahren in Position 3 oder 7 eingeführt werden.^[55] Den Zugang zum bromierten Phenothiazindimer **3f** lieferte die BLEBS-Sequenz über das *in situ* borylierte Phenothiazinderivat **3a** mit anschließender Suzuki-Kupplung mit 3-Brom-10-hexyl-7-iod-10*H*-phenothiazin (**3d**) in moderater Ausbeute (**Schema 5.5**). Als Nebenprodukt entsteht hierbei die entsprechende Phenothiazin-Triade in 15 % Ausbeute. 3-Brom-10-hexyl-7-iod-10*H*-phenothiazin (**3d**) wurde über einen Brom-Lithium-Austausch mit *n*-Butyllithium, gefolgt von einer Umsetzung mit elementarem Iod in guter Ausbeute erhalten.^[56]



Schema 5.5: Synthese von **3f** mittels der BLEBS-Sequenz.

Das 3,7-dibromierte Phenothiazinderivat **3c** bietet einen Zugang zu symmetrisch substituierten Phenothiazinderivaten als Bausteine für Acceptor-Donor-Acceptor-Systeme.

Das Derivat **3c** wurde durch eine Alkylierung mit 1-Bromhexan und anschließender Bromierung mit elementarem Brom in sehr guter Ausbeute synthetisiert. Die Borylierung von **3c** ergab das Derivat **6b** in einer Ausbeute von 95 %. Die darauffolgende Suzuki-Kupplung mit 4-Cyanobenzylbromid (**12a**) führte zum Dicyanobenzylphenothiazinderivat **4e** in 45 % Ausbeute.^[57] Die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid ergab das gewünschte Bis(aminomethylbenzyl)phenothiazinderivat **5e** in sehr guter Ausbeute (**Schema 5.6**). Um die Löslichkeit der Präkursoren in organischen Lösungsmitteln zu verbessern, wurden Beispiele mit einer längeren Alkylkette, dem sogenannten „Schwalbenschwanz“, synthetisiert.^[44] Dabei wurde eine erhöhte Nebenproduktbildung beobachtet, welche die Reinigung erschwerte und in einer geminderten Ausbeute resultierte.

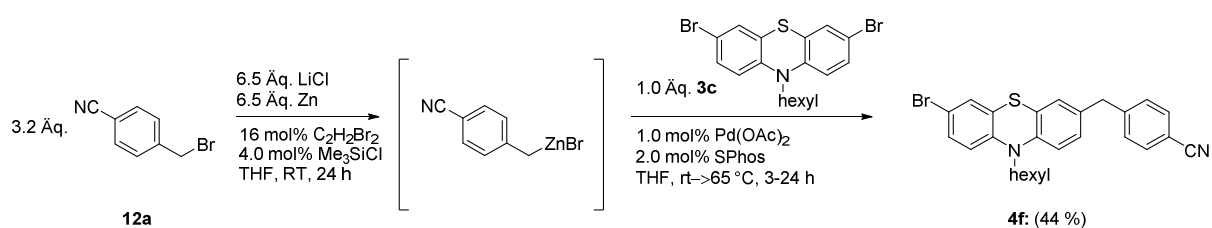


Schema 5.6: Synthese des Diaminobenzylphenothiazin-Präkursors **5e**.

Beide Methyleneinheiten im Derivat **5e** ermöglichen mehr Flexibilität in der Anordnung bzw.

Ausrichtung der Struktur. So können durch eine Umsetzung mit entsprechenden Bisanhydriden cyclische Donor-Acceptor-Systeme hergestellt werden.

Eine alternative Syntheseroute führt über die Negishi-Kupplung, dabei kann ein Syntheseschritt eingespart werden. Im ersten Schritt wird ein Zinkhalogenorganyliintermediat gebildet, welches mit einem Arylhalogenid **3c** umgesetzt wird.^[58] In diesem Fall konnte nur ein einfach substituiertes Phenothiazinderivat **4f** isoliert werden (**Schema 5.7**). Das im Überschuss eingesetzte Zinkbenzylintermediat reagiert vermutlich mit anderen gebildeten Nebenprodukten, wodurch es nicht mehr für eine zweite Kupplung mit PT-Bromid zur Verfügung steht.



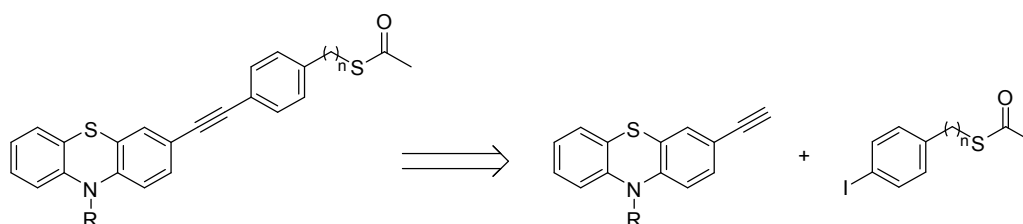
Schema 5.7: Syntheseroute mittels Negishi-Kupplung.

Eine Änderung der Reihenfolge der eingesetzten Edukte, könnte jedoch den gewünschten Methylen-verbrückten Donorpräkursor liefern. Anstelle von 4-Cyanobenzylbromid (**12a**) kann **3c** zum Zinkorganyl umgesetzt und danach mit einem Überschuss von **12a** gekuppelt werden.

5.2.3 Arylethynylphenothiazinderivate

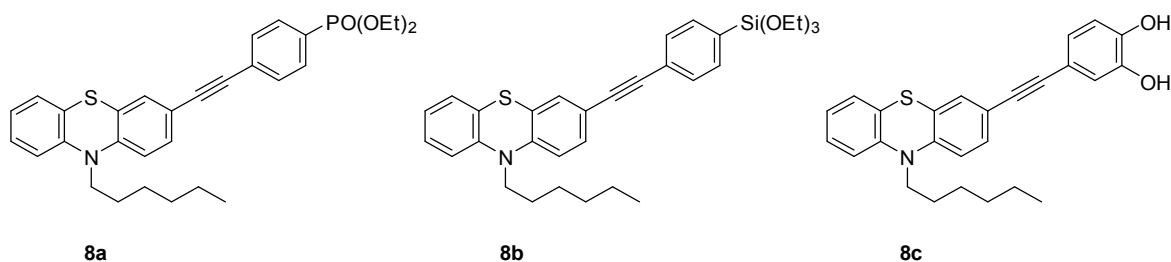
Im Rahmen einer Kooperation mit dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung wurden Arylethynylphenothiazin-Derivate mit verschiedenen Kopfgruppen zur Oberflächenfunktionalisierung synthetisiert.^[59]

Dabei sollten Thiole als Kopfgruppen dienen. Durch die Variation des Linkers zwischen der Arylethynylphenothiazin-Einheit und der Kopfgruppe sollte eine Adsorption der Derivate an die Metalloberfläche über stabile Monoschichten ermöglicht werden. (**Schema 5.8**).



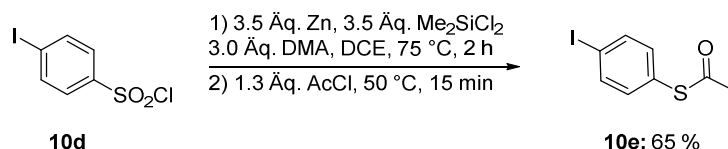
Schema 5.8: Retrosynthetische Analyse der Arylethynylphenothiazinderivate mit Thiol-Kopfgruppe.

Neben den Thiolen sollen auch Phosphonate, Silane und Catechol-Einheiten als Kopfgruppen genutzt werden (**Schema 5.9**). Das Derivat **8a** wurde von Alissa Götzinger mittels einer sequenzieller palladiumkatalysierten Kumada-Sonogashira-Sequenz und anschließender Phosphonylierung mit Triethylphosphit synthetisiert.^[60,61] Die Anbringung auf oxidbedeckten Eisen- und Zinkoberflächen zeigte eine Ausbildung von stabilen Monoschichten von **8a**, was dieses Derivat zu einem vielversprechenden Kandidaten als Korrosionsschutz für Feinbauteile macht.^[59]



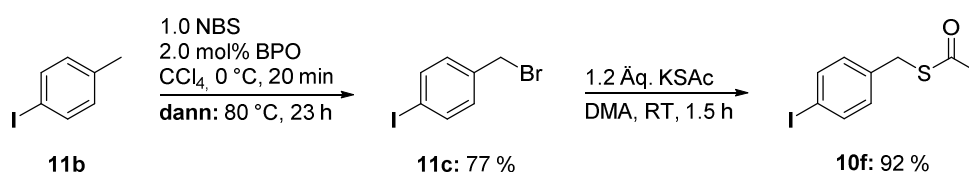
Schema 5.9: Vorgeschlagene Arylethynylphenothiazinderivate.

Zunächst wurden Bausteine mit verschiedenen Kopfgruppen synthetisiert. 4-Iod-1-thioacetylbenzol (**10e**) wurde ausgehend von 4-Iodbenzensulfonylchlorid (**10d**) in moderater Ausbeute dargestellt (**Schema 5.10**).^[62]



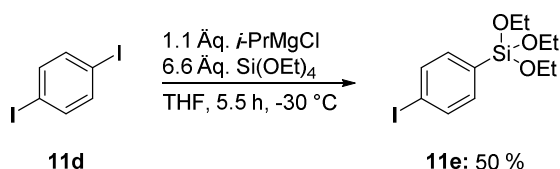
Schema 5.10: Synthese der Kopfgruppeneinheit 4-Iod-1-thioacetylbenzol (**10e**).

Als Linker zwischen Kopfgruppe und Arylethynylphenothiazin-Einheit sollte eine Methyleneneinheit eingeführt werden. Dazu wurde 4-Iodtoluol (**11b**) über eine radikalische Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid zu 4-Iod-benzylbromid (**11c**) umgesetzt.^[63] Die anschließende nukleophile Substitution mit Kaliumthioacetat lieferte das gewünschte *S*-(4-Iodbenzyl)-ethanthioat (**10f**) in ausgezeichneter Ausbeute (**Schema 5.11**).^[62]



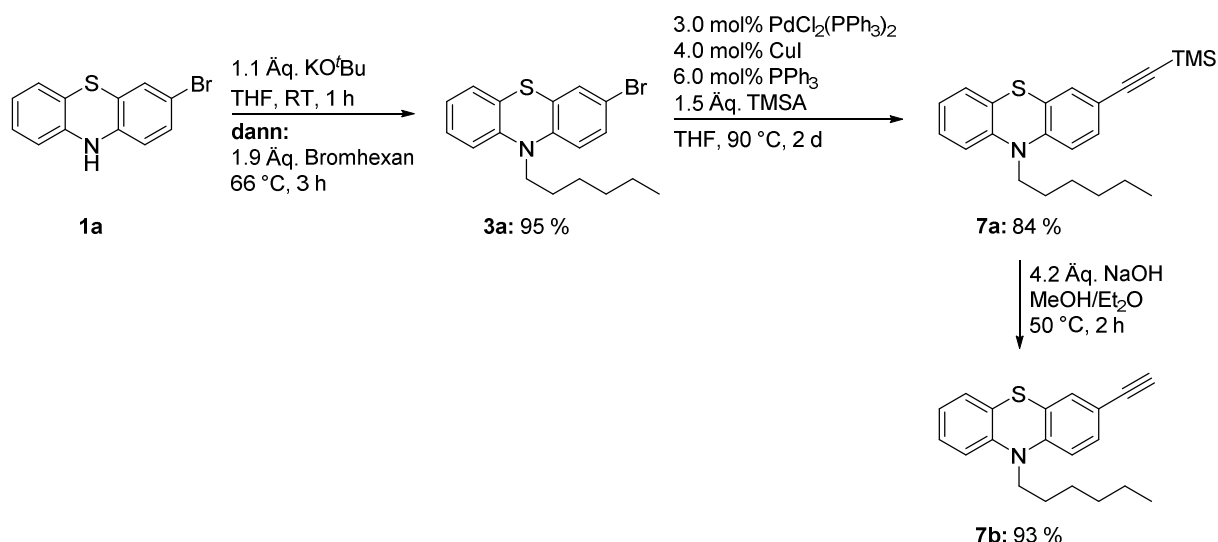
Schema 5.11: Synthese der Kopfgruppen-Einheit *S*-(4-Iodbenzyl)-ethanthioat (**10f**).

Die Umsetzung von 1,4-Diiodbenzol (**11d**) mit Isopropylmagnesiumchlorid und Tetraethoxysilikat ergab die gewünschte Kopfgruppeneinheit Triethoxy(4-iodphenyl)-silan (**11e**) (**Schema 5.12**).^[64]



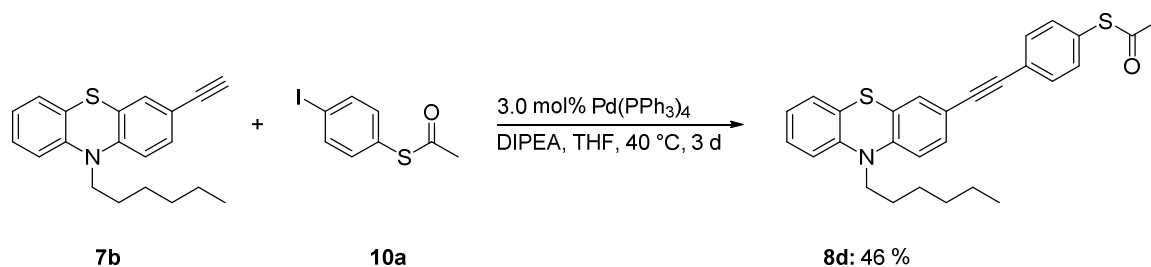
Schema 5.12: Synthese der Kopfgruppen-Einheit Triethoxy(4-iodphenyl)-silan (**11e**).

Ausgehend vom 3-Brom-10*H*-phenothiazin (**1a**) erfolgte die Synthese des Ethynylphenothiazin-Bausteins. Nach der Alkylierung von 3-Brom-10*H*-phenothiazin (**1a**) mit 1-Bromhexan, ergab die Sonogashira-Kupplung von **3a** mit TMSA das gewünschte 10-Hexyl-3-((trimethylsilyl)ethynyl)-10*H*-phenothiazin (**7a**) in sehr guter Ausbeute. Die Entschützung der Silylgruppe ergab 3-Ethynyl-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**7b**) in ausgezeichneter Ausbeute (**Schema 5.13**).^[65]



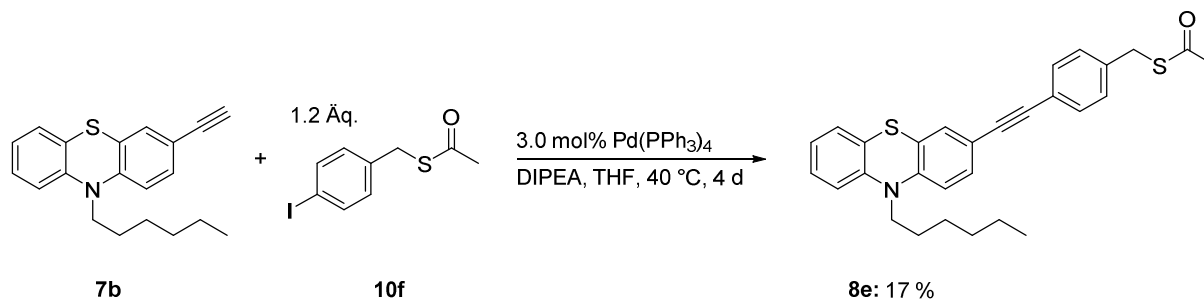
Schema 5.13: Synthese des Ethinylphenothiazin-Bausteins 3-Ethinyl-10-hexyl-10H-phenothiazin (**7b**).

Anschließend wurde eine Sonogashira-Kupplung von 3-Ethinyl-10-hexyl-10H-phenothiazin (**7b**) mit 4-Iod-1-thioacetylbenzol (**10a**) durchgeführt. Dabei konnte das S-(4-((10-Hexyl-10H-phenothiazin-3-yl)ethinyl)phenyl)ethanthioat (**8d**) in einer Ausbeute von 46 % isoliert werden (**Schema 5.14**).^[66]



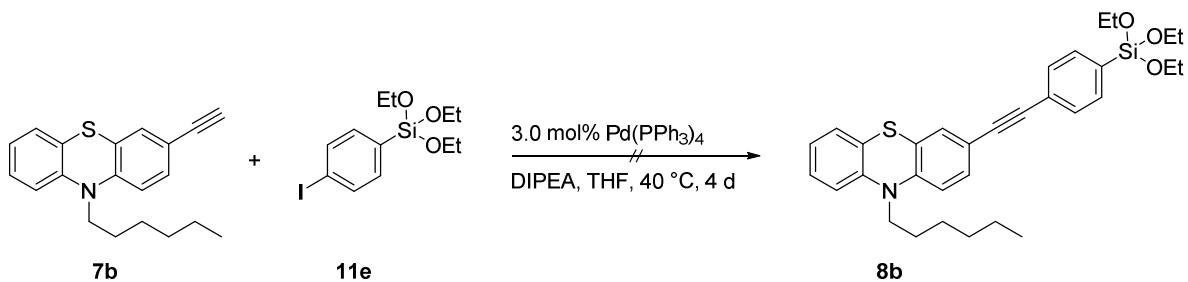
Schema 5.14: Synthese von S-(4-((10-Hexyl-10H-phenothiazin-3-ylethinyl)phenyl)-phenyl)ester (**8d**).

Die Sonogashira-Kupplung von 3-Ethinyl-10-hexyl-10H-phenothiazin (**7b**) mit S-(4-Iodbenzyl)-ethanthioat (**10f**) ergab das zweite Arylethinylphenothiazinderivat S-(4-((10-Hexyl-10H-phenothiazin-3-yl)ethinyl)benzyl)ethanthioat (**8e**) in 17 % Ausbeute (**Schema 5.15**).



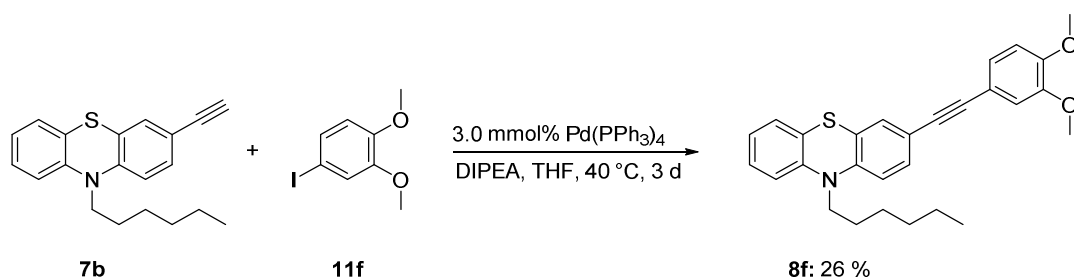
Schema 5.15: Synthese von S-(4-((10-Hexyl-10H-phenothiazin-3-yl)ethinyl)benzyl)ethanthioat (**8e**).

Das Kupplungsprodukt 10-Hexyl-3-((4-(triethoxysilyl)phenyl)ethynyl)-10*H*-phenothiazin (**8b**) konnte nicht isoliert werden (**Schema 5.16**).



Schema 5.16: Fehlgeschlagene Synthese von 10-Hexyl-3-((4-(triethoxysilyl)phenyl)ethynyl)-10*H*-phenothiazin (**8b**).

Des Weiteren wurde 4-Iod-1,2-dimethoxybenzol (**11f**) in einer Sonogashira-Kupplung mit **7b** zu 3-((3,4-Dimethoxyphenyl)ethynyl)-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**8f**) umgesetzt. Dieses wurde in einer Ausbeute von 26 % isoliert (**Schema 5.17**). Nach der anschließenden Entschützung der Hydroxygruppen mit Bortribromid konnte das gewünschte Arylethynylphenothiazinderivat nicht isoliert werden.



Schema 5.17: Synthese vom 3-((3,4-Dimethoxyphenyl)ethynyl)-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**8f**).

5.2.4 Strukturaufklärung

Die synthetisierten Phenothiazinderivate wurden mittels ^1H -, ^{13}C -NMR-, $^{135}\text{DEPT}$ -Spektroskopie, EI-Massenspektrometrie, sowie IR-Spektroskopie eindeutig charakterisiert. Im Folgenden werden am Beispiel von S-(4-((10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)ethinyl)benzyl)ethanthioat (**8e**) das ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum diskutiert. Der ^1H -NMR-Lokantensatz von **8e** ist in der **Abbildung 5.6** zu sehen.

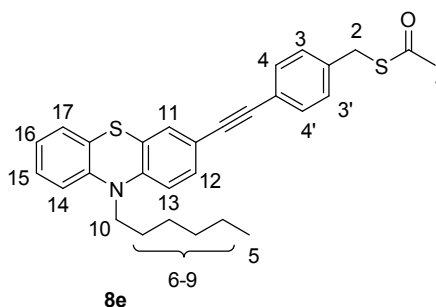


Abbildung 5.6: ^1H -NMR-Lokantensatz von S-(4-((10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)ethinyl)benzyl)ethanthioat (**8e**).

Das einfach substituierte Phenothiazingrundgerüst zeigt ein charakteristisches ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum. Die **Abbildung 5.7** zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von **8e**.

Im aliphatischen Bereich tritt das typische Signalmuster der Wasserstoffkerne des Hexylsubstituenten auf. Das Signal der Protonen der terminalen CH_3 -Gruppe liegt zwischen δ 0.80 und 0.94. Die Signale der Wasserstoffkerne der Methylengruppen erscheinen zwischen δ 1.22 und 1.85 und das Signal der Protonen der *N*-gebundenen Methylengruppe tritt bei δ 3.83 bis 3.95 auf. Die Acetyl-Protonen H^1 sind bei δ 2.35 zu finden und das Signal der Methylenwasserstoffkerne weist eine chemische Verschiebung von δ 4.11 auf. Die Signale der aromatischen Phenothiazinprotonen liegen zwischen δ 6.46 und 7.36. Die Signale der Phenylwasserstoffkerne sind als zwei Multipletts zwischen δ 7.20 und 7.74 zu finden.

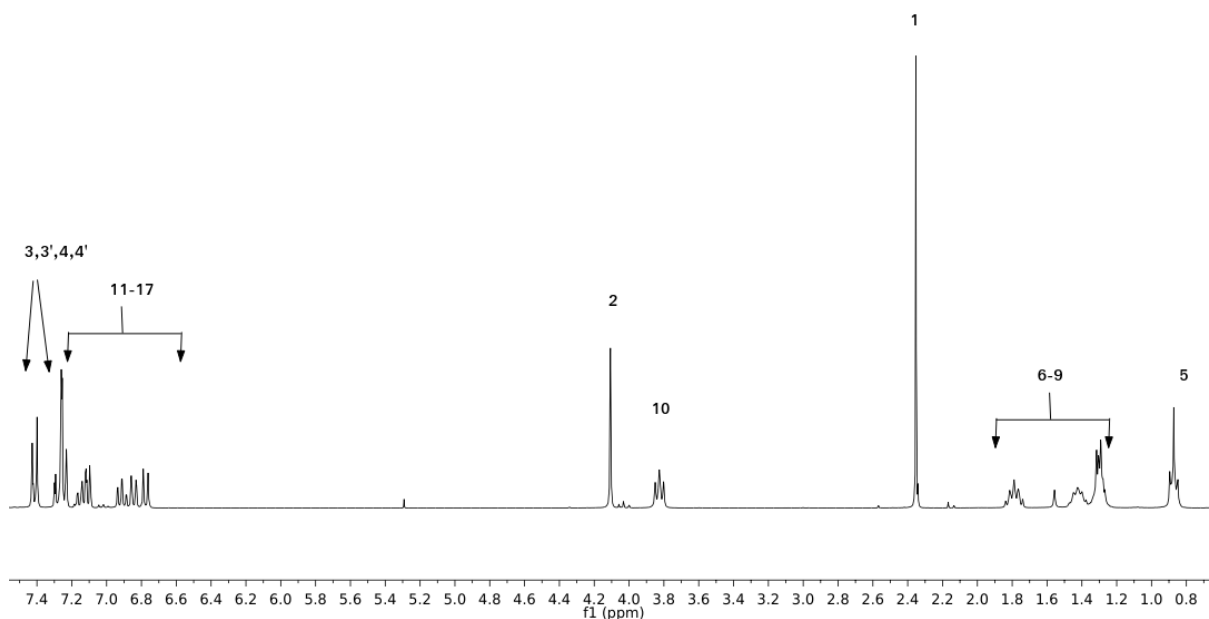


Abbildung 5.7: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von *S*-(4-((10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)ethinyl)benzyl)ethanthioat (**8e**) (aufgenommen in Chloroform- d bei 300 MHz, 298 K).

Der ^{13}C -Lokantensatz von *S*-(4-((10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)ethinyl)benzyl)-ethanthioat (**8e**) ist in **Abbildung 5.8** und das ^{13}C - sowie 135-DEPT-Spektrum in **Abbildung 5.9** dargestellt.

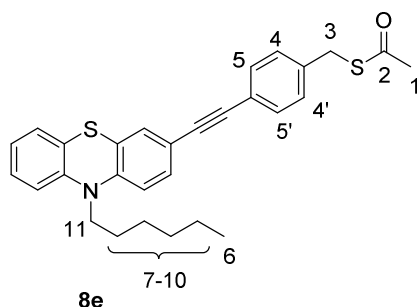


Abbildung 5.8: ^{13}C -NMR-Lokantensatz von *S*-(4-((10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)ethinyl)benzyl)ethanthioat (**8e**).

Das Signal des quartären Acetyl-CO-Kohlenstoffkerns C^2 ist mit δ 195.1 aufgrund des elektronenziehenden Effekts des Sauerstoffs am weitesten tieffeldverschoben und das Signal des Acetyl- CH_3 -Kohlenstoffkerns C^1 weist eine chemische Verschiebung von δ 30.4 auf. Der Kohlenstoffkern der *N*-gebundenen Methylengruppe C^{11} verursacht ein tieffeldverschobenes Signal bei δ 47.7, was auf den entschirmenden Effekt des Stickstoffs zurückzuführen ist. Die restlichen sekundären CH_2 -Kohlenstoffkerne $\text{C}^{3,7-10}$ ergeben die Signale zwischen δ 22.7 und 31.6. Im aromatischen Bereich sind sechs Signale der tertiären Kohlenstoffkerne des Phenothiazingrundgerüsts zwischen δ 115.6 und 130.7 zu finden. Die Signale der tertiären Kohlenstoffkerne des Phenylrings $\text{C}^{4,4',5,5'}$ sind bei δ 129.0 und 131.8 zu beobachten.

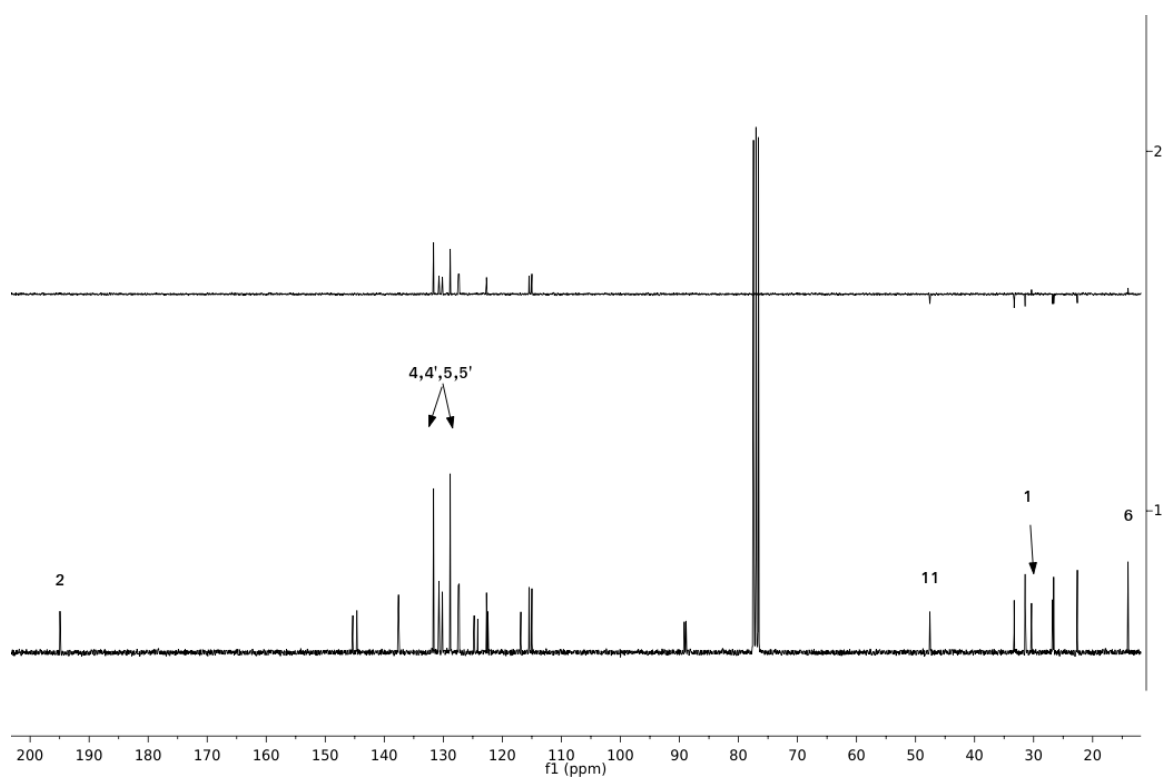


Abbildung 5.9: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum (unten) sowie 135-DEPT-Spektrum (oben) von *S*-4-((10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)ethinyl)benzyl)ethanthioat (**8e**) (aufgenommen in Chloroform-*d* bei 75 MHz, 298 K).

5.2.5 *Fazit und Ausblick*

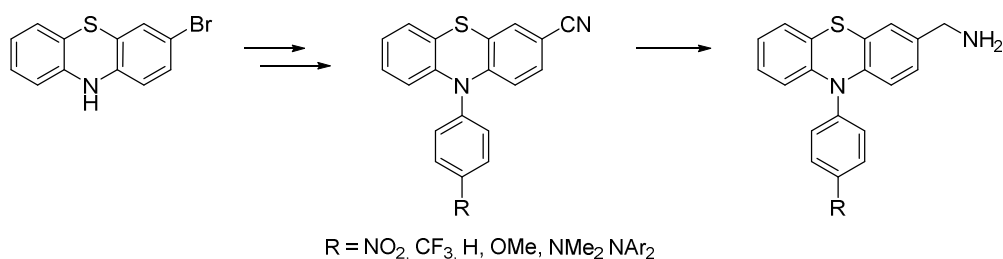
Als Ausgangsverbindung für alle Donoren wurde **1a** ausgehend von Aminobenzothiol und Dibromnitrobenzol über eine intramolekulare, nukleophile aromatische Substitution, Schützung der Aminofunktionalität und anschließender Smiles-Umlagerung aufgebaut.

Zwei thioacetatsubstituierte Arylethynylphenothiazin-Derivate **8d** und **8e** wurden im Rahmen einer Kooperation mit Andreas Erbe und Julian Rechmann vom MPI für Eisenforschung hergestellt. Dafür wurden zunächst Arylhalogenide mit diversen Kopfgruppen **10e, f** und **11e** synthetisiert und mit Ethynylphenothiazin **7b** gekuppelt, welches in drei Schritten ausgehend von **1a** hergestellt wurde. Die Synthese der Catechol- und Silansubstituierten Arylethynylphenothiazin-Derivate **8b** und **8c** konnten nicht realisiert werden. Anschließend wurden die Derivate **8d** und **8e** in der Abteilung für Grenzflächenchemie und Oberflächentechnik von Julian Rechmann auf verschiedene Metalloberflächen gebracht und ihre elektronischen Eigenschaften untersucht.

Des Weiteren wurden vier Phenothiazinamindonoren **5a-d** über die *N*-Substitution von **1a** mit folgender Beller-Cyanierung und Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid hergestellt. Der symmetrisch substituierte Donor mit zusätzlichen Benzylbrücken **5e** wurde ausgehend vom Dibromphenothiazinderivat **3c** in drei Schritten über eine Borylierung, anschließender Suzuki-Kupplung mit 4-Cyanobenzylbromid (**12a**) und Reduktion zum Amin synthetisiert. Die Synthese des Phenothiazindonors mit dem Schwalbenschwanz am Stickstoffatom ist fehlgeschlagen. Die synthetisierten Phenothiazinamindonoren **5** wurden in späteren Versuchen mit NDI- und NMI-Acceptoren gekuppelt (s. Kapitel 5.3 und 5.4).

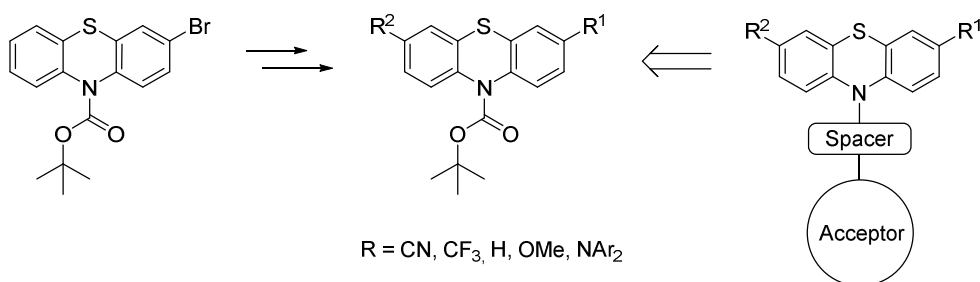
Um einen effizienteren Zugang zu den methylenverbrückten Donorvorstufen mit zusätzlichen Benzylbrücken zu erhalten, sollte die Negishi-Kupplung im Hinblick auf eine veränderte Reihenfolge der eingesetzten Edukte evaluiert werden.

Der Einsatz von *N*-arylsubstituierten Phenothiazinen in Donor-Acceptor-Diaden wäre im Hinblick auf genau einstellbare elektrochemische Eigenschaften von besonderem Interesse. Diese können ebenfalls ausgehend von **1a** über eine Buchwald-Hartwig-Arylaminierung, anschließender Beller-Cyanierung und Reduktion erhalten werden (**Schema 5.18**).



Schema 5.18: *N*-Arylsubstituierte Phenothiazine als Donoren.

Auch kann die Position der Verknüpfung mit den Acceptoren variiert werden (**Schema 5.19**). Wie Sugimura *et al.* zeigten, kann eine Verknüpfung über die Position 10 des Phenothiazins in höherer Lebensdauer des ladungsgetrennten Zustandes eines Donor-Acceptor-Systems resultieren. In Verbindung mit verschiedenen elektronenziehenden und -schiebenden Substituenten in Positionen 3 und 7 am Phenothiazingrundgerüst können so diverse Donor-Acceptor-Systeme dargestellt und systematisch in Bezug auf ihre elektronischen Eigenschaften untersucht werden.



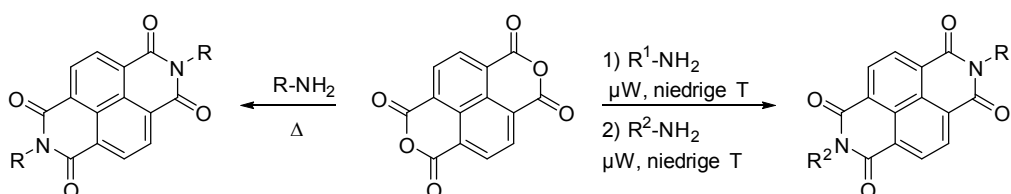
Schema 5.19: Neuartige *N*-verknüpfte Phenothiazindonoren.

5.3 Naphthalindiimide

5.3.1 Kenntnisstand und Literaturübersicht

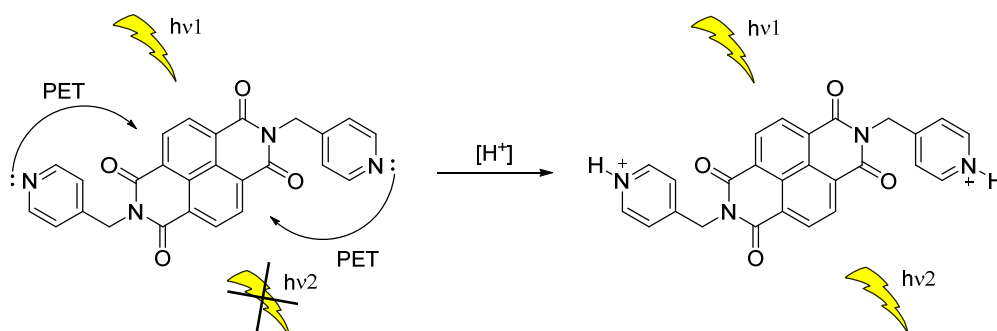
1,4,5,8-Naphthalindiimide (NDI) sind elektronenarme, planare, redox-aktive Substanzen. Aufgrund der Planarität neigen sie zur Selbstorganisation und *stacking* durch π - π -Stabilisierung, was eine verminderte Löslichkeit in vielen organischen Lösungsmitteln zur Folge hat.^[67] In Abhängigkeit von den Substituenten am Diimidstickstoff zeigen NDIs keine bis schwache Fluoreszenz, im Fall von aromatischen Resten, sowie blaue Fluoreszenz bei Alkylsubstituenten.^[68] Eine reversible Ein-Elektronen-Reduktion generiert stabile Radikalanionen bei -1.10 V. NDIs zeigen ähnliche elektronische Eigenschaften wie Ubichinone ($E^{0/-1} = -1.20$ V), was sie zu einer attraktiven Substanzklasse zur Untersuchung von PET macht.^[68]

Die Synthese der symmetrischen NDIs erfolgt in einer Umsetzung des käuflich erwerblichen 1,4,5,8-Naphthalintetracarboxyldianhydrid (NTCDA) mit den entsprechenden primären Aminen. Unsymmetrisch substituierte NDIs werden stufenweise mikrowellengestützt synthetisiert (**Schema 5.20**).^[69]



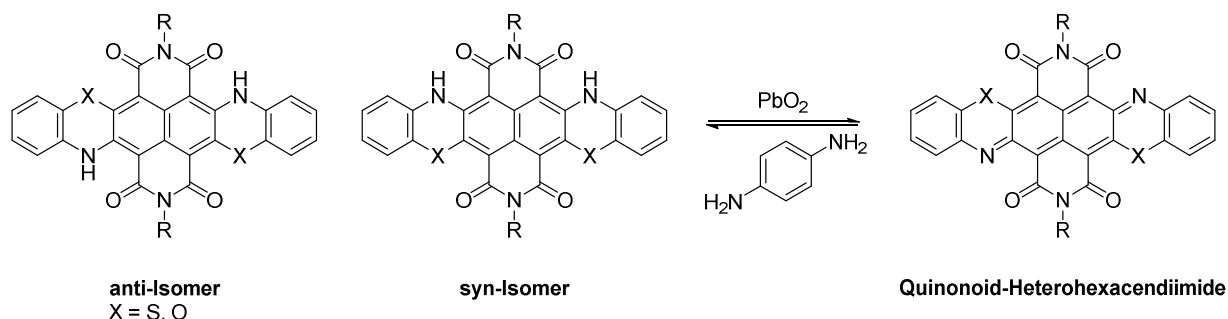
Schema 5.20: Synthesemöglichkeiten für symmetrische und unsymmetrische NDIs.

Martínez-Quiroz berichtete über die pH-abhängige Fluoreszenzlöschung von NDI-Pyridin-Systemen, welche in wässrigen Lösungen eine sensitive und schnelle Detektion des pH-Wertes im Bereich zwischen 1.7-4.1 ermöglichen und so als Chemosensoren eingesetzt werden können. Der vermutete PET zwischen dem NDI-Acceptor und Pyridindonor wird dabei durch die Protonierung des Pyridins unterdrückt (**Schema 5.21**).^[70]



Schema 5.21: Funktionsprinzip des Sensors über PET und PET-Hemmung durch Protonierung des Pyridins.

Aufgrund der einstellbaren elektronischen Eigenschaften steigt das Interesse an kernsubstituierten Naphthalindiimiden (cNDI) stetig. Sie finden Anwendung in Elektronen- und Energieübertragungssystemen.^[68] Die Synthesemöglichkeiten erstrecken sich zwischen einer mehrstufigen Synthese ausgehend vom Pyren^[71] bis hin zur verschiedenen Kreuzkupplungsreaktionen des NDI mit diversen Substraten.^[72] So wurden 2,3,6,7-substituierten NDI-Derivate als neue heterocyclische Hexacendiimide mit N-, O- und S-Heteroatomen synthetisiert (**Schema 5.22**). Diese stabilen Chinonoid-Heterohexacendiimid-Derivate besitzen stark delokalisierte, niedrige LUMO-Levels und bilden vielversprechende Systeme für potenzielle n-artige Halbleiteranwendungen.^[73]



Schema 5.22: Stabile Chinonoiddiimide durch Oxidation der anti- und syn-Isomere von neuen 2,3,6,7-substituierten NDI-Derivaten.

NDI-Cyclophane mit einstellbaren intramolekularen FRET-Eigenschaften wurden von Gabutti und Mayor entwickelt. Die spektrale Überlappung der Emission des unsubstituierten NDI und der Absorption des kernsubstituierten NDI-Einheit des Cyclophans kann durch die Variation der Substituenten am cNDI eingestellt werden (**Abbildung 5.10**).^[74]

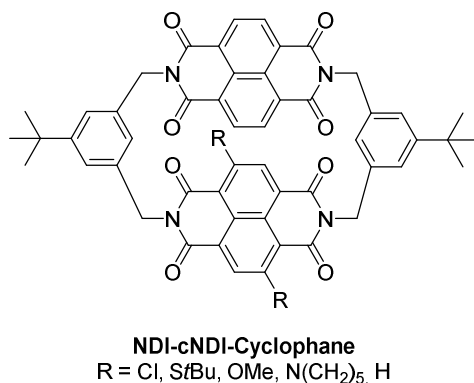
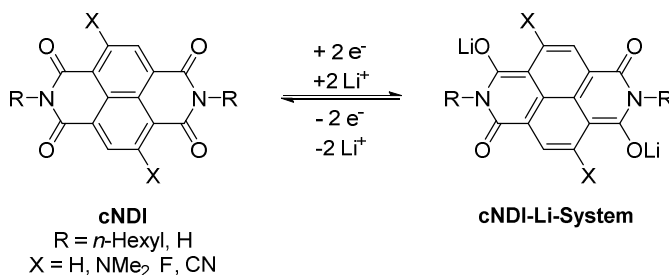


Abbildung 5.10: Planare unsymmetrisch substituierte NDI-cNDI-Cyclophane nach Gabutti und Mayor.

Die Wechselwirkung von Anionen mit NDIs unter verschiedenen Bedingungen wurden von Guha und Saha intensiv untersucht. Dabei zeigte sich, dass in Abhängigkeit von der Lewis-Basizität der Anionen und π -Acidität der NDIs die Anionen-NDI-Wechselwirkungen von extrem schwachen Anionen- π -Wechselwirkungen über einen anioneninduzierten chromogenen Ladungstransfer bis hin zum photoinduzierten Elektronentransfer (PET) und thermischen Elektronentransfer wechseln. Diese Interaktionen können unter anderem in Anionensensoren, NDI-basierten Batterien, leitfähigen Polymeren bis hin zu Molekularelektronik angewendet werden.^[75,76]

Eine Evaluierung der NDI-Derivate für den Einsatz in organischen Lithium-Ionen-Batterien wurde von Vadehra durchgeführt. Es wurden *N*-hexyl- und unsubstituierte NDIs und cNDIs mit elektronenschiebenden sowie elektronenziehenden Substituenten untersucht (**Schema 5.23**). Der Vorteil dieser Systeme gegenüber herkömmlichen übergangsmetallbasierten Lithium-Ionen-Elektrodenmaterialien, deren Potentiale weitgehend auf die Energieniveaus der Valenzzustände des Metalls beschränkt sind, ist die Anpassung des Redoxpotentials über eine Substitution des NDI-Grundkörpers. Durch die Änderung der elektronischen Struktur über die CN-, F- und NMe₂-Substituenten ist eine Anpassung des Redoxpotentials der NDIs zwischen 2.3 und 2.9 V vs. Li/Li⁺ möglich, ohne dabei die Löslichkeit oder das Molekulargewicht wesentlich zu beeinflussen.^[77]



Schema 5.23: Redoxprozess des cNDI-Lithium-Systems nach Vadehra.

Unzählige strukturelle Gestaltungsmöglichkeiten mit einstellbaren photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften sowie ausgezeichneten optoelektronischen Leistungen machen Naphthalindiimide zu vielversprechenden Kandidaten in einer Vielzahl von Anwendungsbereichen. Dabei steigern die farbenfrohen Eigenschaften der kernsubstituierten NDIs und die Ladungsmobilitäten innerhalb präziser supramolekularer Organisationen den Einsatz dieser Materialien in diversen Gerätebausteinen.^[68]

Die Natur verwendet supramolekulare selbst-assimilierende Methoden, um komplexe molekulare Architekturen für die Lebenserhaltung zu konstruieren. Zur Nachahmung solcher Konstrukte müssen kovalente sowie nichtkovalente Bindungen berücksichtigt werden. Eine Kombination der traditionellen synthetischen Chemie mit der supramolekularen Chemie, die schwache Wechselwirkungen nutzt, wie Wasserstoffbindung, π -Stapelung, Metall-Koordinationsbindung und van der Waals-Kräfte, hat sich besonders erfolgreich für die Gestaltung und Reproduktion einer Vielzahl von künstlichen Architekturen unterschiedlicher Größe, Form und Funktion bewährt.^[67]

So versuchen viele Forschungsgruppen NDI-funktionalisierte membranähnliche Strukturen nachzubilden, die den biologischen Vorbildern ähnlich sind. **Abbildung 5.11** zeigt verschiedene selbstorganisierte Nanostrukturen, die durch Aggregate von NDI-Derivaten gebildet werden. Unten anfangend sind Nanoröhrchen bestehend aus NDI-Lysin-Amphiphilen bei verschiedenen pH-Werten dargestellt.^[78] Dann sind vesikuläre Selbst-Assimilierung von nichtionischem bolaamphiphilem NDI-Amid-Ph-PEG in wässrigem Medium^[79] sowie π -Blatt selbst-assimilierende-Nanobelts mit NDI-funktionalisiertem Dilysinpeptid zu sehen.^[80] Danach folgen linkshändig gedrehte Nanobänder sowie linkshändige spiralförmige Nanofasern bestehend aus NDI-Dipeptiden.^[81] Unten rechts erkennt man Selbst-Assimilierung von Helical Tape bestehend aus NDI-Lysin-NH₂-Amphiphilen.^[67,78]

Im Rahmen einer Kooperation mit dem Forschungszentrum Jülich wurden für das Projekt „Optisch kontrollierte Spin-Logik“ verschiedene funktionalisierte Donor-Acceptor-Triaden synthetisiert und charakterisiert. Dabei wurden in Zusammenarbeit mit dem Peter-Grünberg-Institut die Grundlagen für einen neuartigen nanoelektronischen Logikbaustein erforscht. Gesteuert von magnetischen Feldern oder Licht sollen diese Bausteine bei Raumtemperatur Informationen mithilfe von Spins anstelle von elektrischer Ladung verarbeiten, was die Informationsverarbeitung besonders energieeffizient macht.

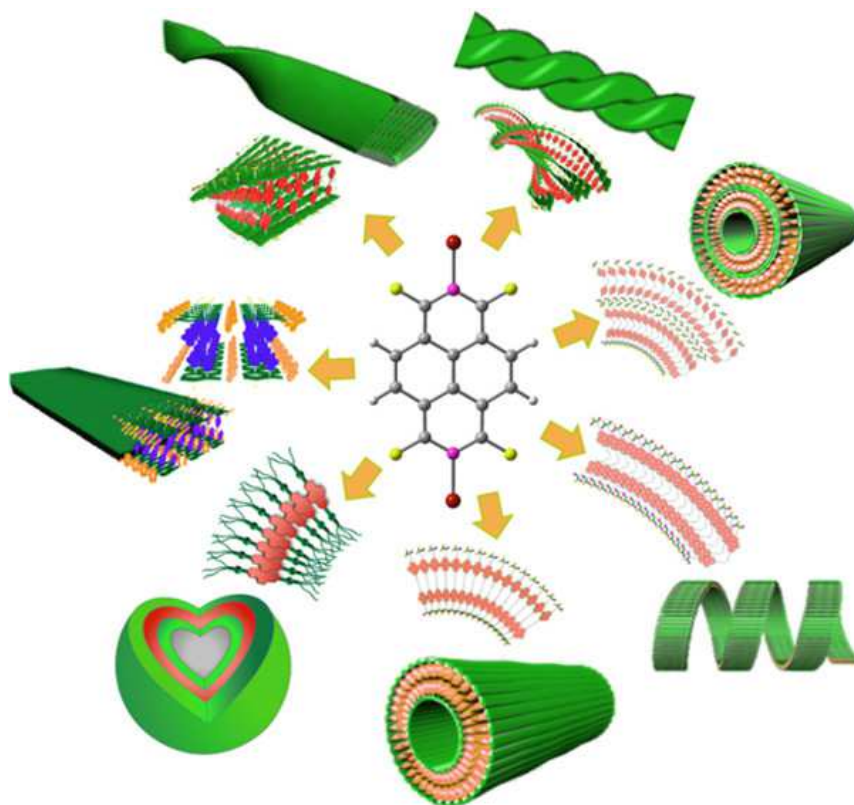


Abbildung 5.11: Anwendungsvielfalt der **NDIs**. [67]

Die geplante Triade sollte eine lichtensitive Donoreinheit enthalten, die eine geringe Wechselwirkung mit der magnetischen Metalloberfläche zeigt, sowie eine Acceptoreinheit, die stark an die Metalloberfläche bindet und dabei einen molekularen Hybridmagneten mit den Oberflächenatomen ausbildet. Im gewählten Modellsystem fungieren die beiden Benzyleinheiten als Donoren (**Abbildung 5.12**). Diese sind direkt an die planare Naphthalindiimid-Acceptoreinheit gebunden. Dabei kann durch die Methyleneinheiten eine bestimmte Flexibilität im System erreicht werden, wodurch die Ausrichtung der Donoreinheiten und die Wechselwirkung der planaren Acceptoreinheit mit der Metalloberfläche begünstigt werden sollte. Weiterhin sollte die Triade einfach herstellbar sein.

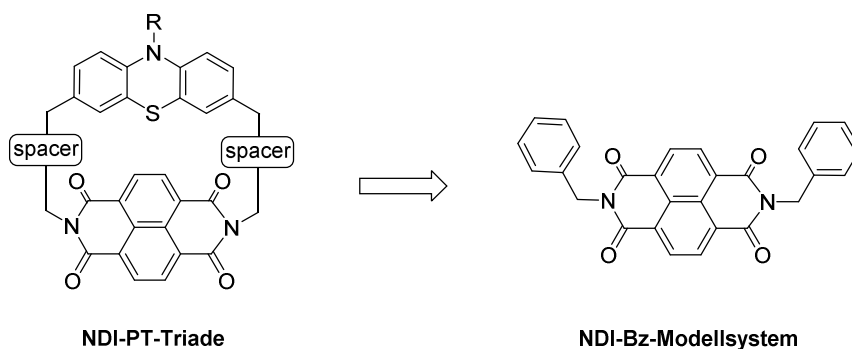
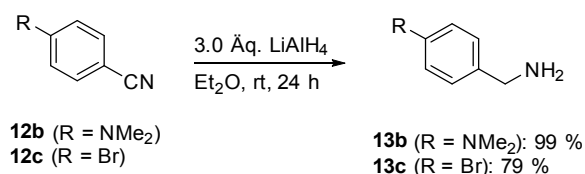


Abbildung 5.12: Geplante Triade und das Modellsystem **15a**.

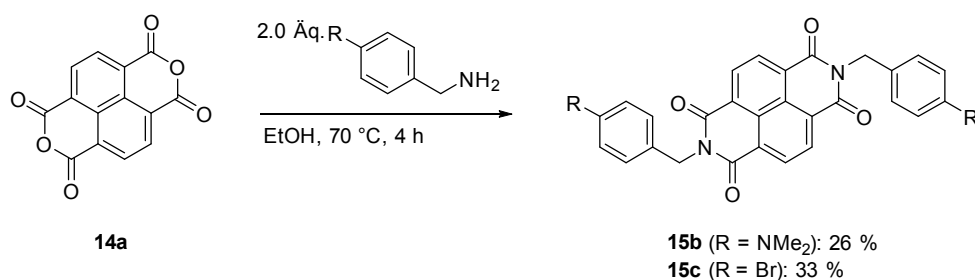
5.3.2 *Synthese ausgewählter Donor-NDI-Triaden*

Die Naphthalindiimidderivate sollten ausgehend vom kommerziell erwerblichen NTCDA **14a** und primären Aminen synthetisiert werden. Die Aminderivate **5** und **13** wurden über eine Reduktion von Benzonitrilen **4** bzw. **12** mit Lithiumaluminiumhydrid in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten erhalten (**Schema 5.24**).^[54]



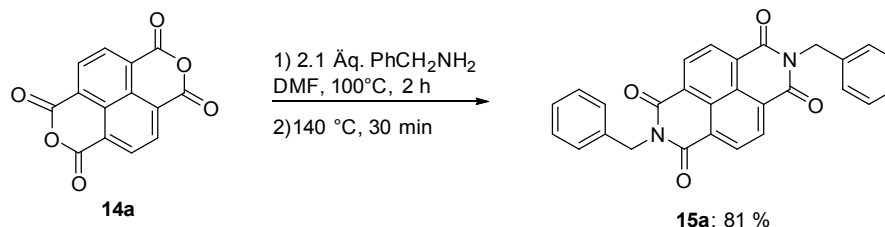
Schema 5.24: Synthese der Benzylamine **13**.

Zunächst wurden milde Reaktionsbedingungen gewählt. Dabei ergab die Umsetzung der primären Amine **13** mit NTCDA **14a** in Ethanol bei 70 °C für vier Stunden die entsprechenden Triaden in niedrigen Ausbeuten (**Schema 5.25**).



Schema 5.25: Synthese der Benzyl-NDI-Diaden **15**.

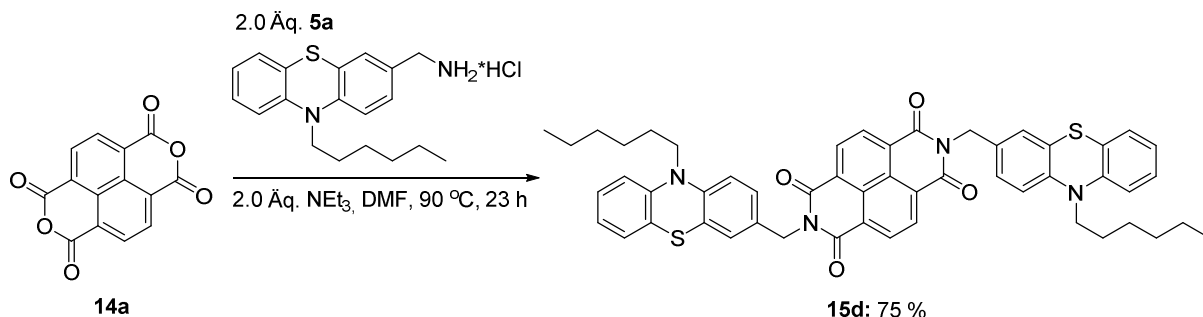
Harschere Reaktionsbedingungen sollten die NDI-Derivate in höheren Ausbeuten ergeben. Dazu wurde eine Umsetzung in DMF bei höheren Temperaturen durchgeführt. So wurde das Modellsystem **15a** mit einer Ausbeute von 81 % synthetisiert (**Schema 5.26**) und seine elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften untersucht.^[82]



Schema 5.26: Synthese des Modellsystems **15a**.

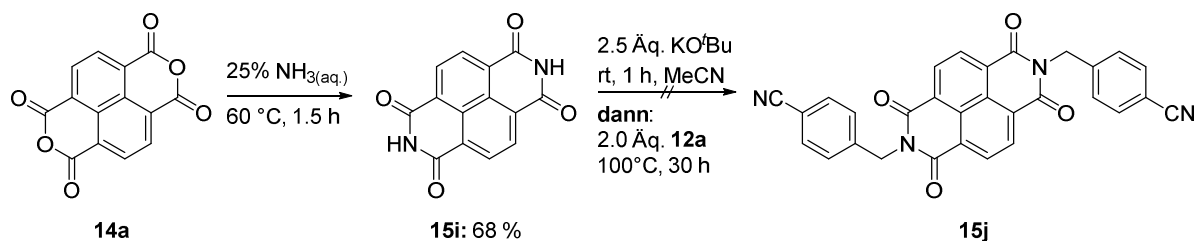
Im nächsten Schritt wurden die Phenothiazin-Naphthalindiimid-Triade **15d** als hellblauer Feststoff in 75 % Ausbeute synthetisiert. Das Phenothiazinderivat lag als Hydrochloridsalz vor.

Zur Deprotonierung des Ammoniumsalzes wurde Triethylamin in äquimolarer Menge eingesetzt (**Schema 5.27**).



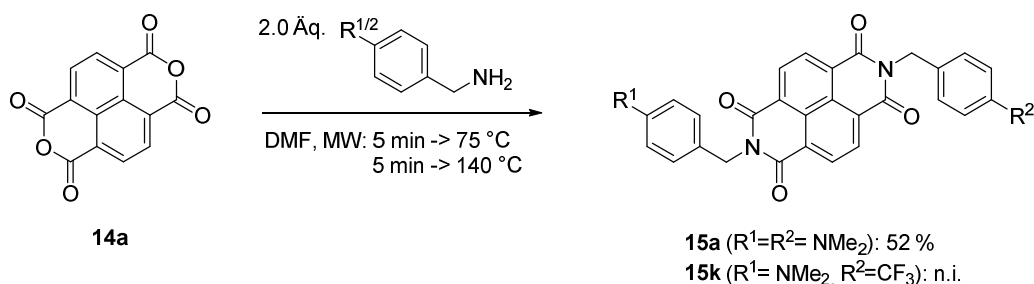
Schema 5.27: Synthese der linearen PT-NDI-Triade **15d**.

Eine alternative Syntheseroute ist die Umsetzung des unsubstituierten NDIs mit Benzylbromiden. Das NDI **15i** wurde durch die Reaktion von **14a** in wässrigem Ammoniak bei 60°C in einer Ausbeute von 68 % erhalten.^[83] Die anschließende Deprotonierung des Diimids mit Kalium-*tert*-butanolat und die Umsetzung mit 4-Cyanobenzylbromid (**12a**) ergab nicht das entsprechende Benzyl-NDI-Derivat **15j** (**Schema 5.28**). Vermutlich waren die Reaktionsbedingungen für die Deprotonierung nicht harsch genug. Eine längere Reaktionszeit und höhere Reaktionstemperatur könnten die Deprotonierung beschleunigen.



Schema 5.28: Alternative Syntheseroute der Benzyl-NDI-Diaden **15**.

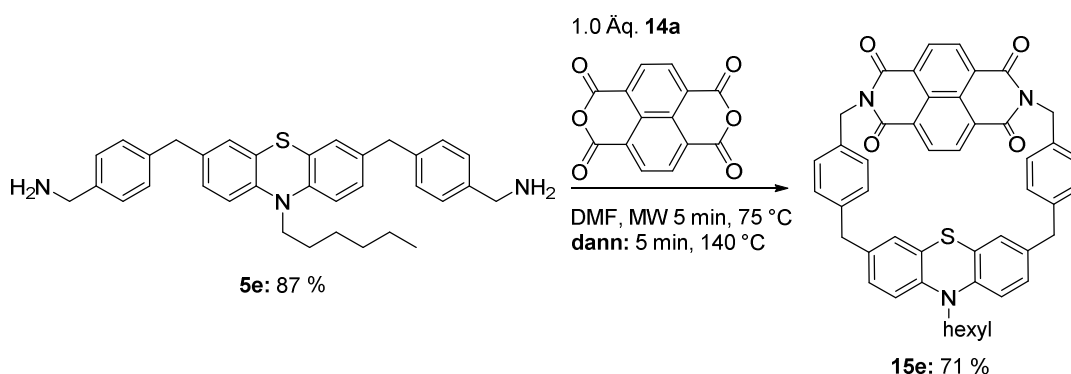
Eine Methode für den Zugang zu unsymmetrisch substituierten NDIs wurde von Tambara *et al.* beschrieben.^[69] Dafür wurde **14a** zunächst mit einem Äquivalent eines primären Amins in DMF in einem Mikrowellenreaktor bei 75°C umgesetzt, dann wurde ein Äquivalent des zweiten Amins hinzugegeben und im Mikrowellenreaktor bei 140°C zur Reaktion gebracht (**Schema 5.29**).



Schema 5.29: Synthesemöglichkeit der unsymmetrisch substituierten NDIs.

Das Derivat **15a** wurde in einer Ausbeute von 52 % isoliert. Das unsymmetrisch substituierte Beispiel **15k** konnte nicht isoliert werden, stattdessen wurde eine komplexe Produktmischung erhalten.

Die Synthese des cyclischen Naphthalindiimidphenothiazinderivats **15e** wurde ausgehend vom Diaminphenothiazinderivat **5e** durchgeführt. Dieses wurde mit dem Dianhydrid **14a** in DMF im Mikrowellenreaktor umgesetzt. Dabei konnte ein schwerlöslicher dunkelgrüner Feststoff in 71 % Ausbeute isoliert werden (**Schema 5.30**). Die Analyse mittels NMR-Spektroskopie konnte aufgrund sehr geringer Löslichkeit nicht durchgeführt werden.



Schema 5.30: Synthese des cyclischen PT-NDI-Derivats **15e**.

Um die Löslichkeit der cyclischen Triade zu verbessern, wurde ein längerer Alkylrest an der Phenothiazineinheit vorgeschlagen (**Abbildung 5.13**). Die Synthese des entsprechenden Diaminderivates war jedoch nicht erfolgreich (siehe Kapitel 5.2.2).

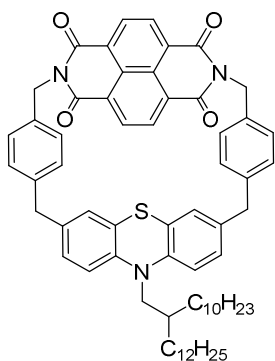
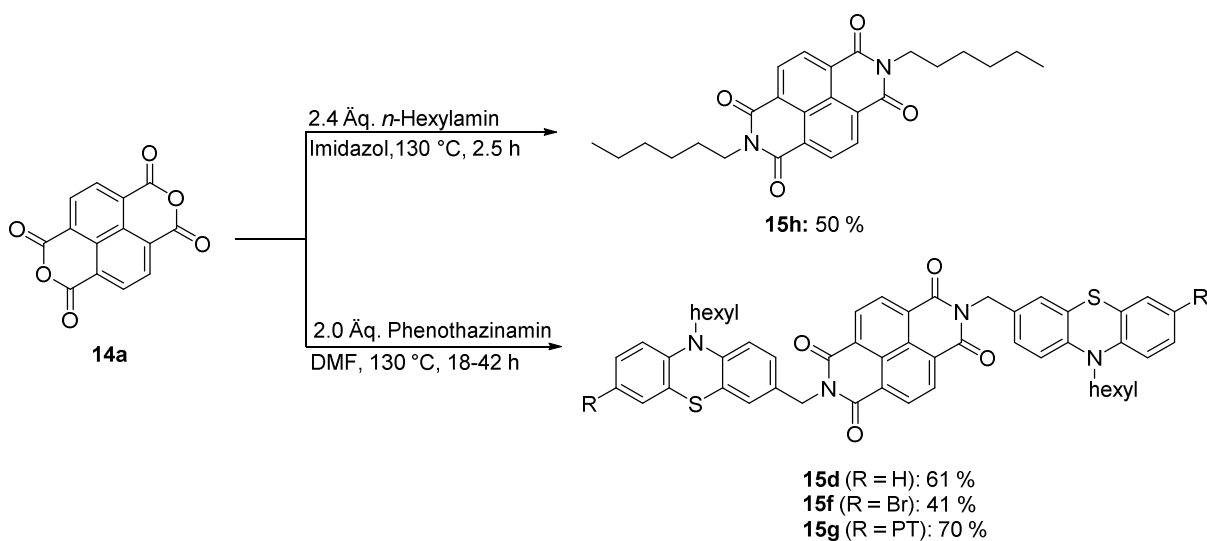


Abbildung 5.13: PT-NDI-Triade mit einem Schwalbenschwanzrest zur verbesserten Löslichkeit.

Im Rahmen eines Forschungsaufenthalts wurden von Raluca Turdean einige NDI-Derivate synthetisiert und in Bezug auf ihre elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften untersucht (**Schema 5.31**). Als Vergleichssubstanz wurde das NDI-Derivat **15h** mit einem Hexylrest über das Heizen von **14a** in geschmolzenem Imidazol mit *n*-Hexylamin in einer Ausbeute von 50 % dargestellt.^[84] Die Diimide **15d**, **f** und **g** wurden als hellblauer, blauer bzw. dunkelgrüner Feststoff in einer Umsetzung der Dianhydrids **14a** mit den entsprechenden Phenothiazinderivaten in kochendem DMF in moderater bis guter Ausbeute erhalten.



Schema 5.31: Hergestellte Referenzsubstanzen im Rahmen eines Forschungsaufenthalts.

5.3.3 Strukturaufklärung

Die synthetisierten NDI-Donor-Triaden wurden durch ^1H -, ^{13}C -NMR-, $^{135}\text{DEPT}$ -Spektroskopie, Massenspektrometrie, sowie Elementaranalyse und IR-Spektroskopie eindeutig charakterisiert. Im Folgenden werden am Beispiel von **15a** das ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum diskutiert. In **Abbildung 5.14** und **Abbildung 5.16** ist der ^1H - und ^{13}C -NMR-Lokantensatz für die Struktur **15a** dargestellt.

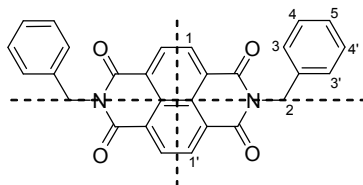


Abbildung 5.14: ^1H -NMR-Lokantensatz von 2,7-Dibenzylbenzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetraon (**15a**) mit zwei Spiegelebenen.

Aufgrund der C_{2v} -Symmetrie von **15a** ist jeweils ein Signalsatz für beide Benzyl- und NDI-Wasserstoff- und Kohlenstoffkerne im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum zu beobachten. Die Wasserstoffkerne des Naphthalindiimidgrundkörpers sind aufgrund der Spiegelachsen chemisch und magnetisch äquivalent und verursachen ein Singulett bei δ 8.76. Das Signal der Wasserstoffkerne H^2 der Methylen-Brücke erscheint als Singulett bei einer chemischen Verschiebung von δ 5.39. Die aromatischen Protone $\text{H}^{3/3'}$, $\text{H}^{4/4'}$ und H^5 zeigen eine typische Aufspaltung für einen Phenylring und ergeben zwei Multipletts bei δ 7.26–7.35 und δ 7.52–7.57 (**Abbildung 5.15**).

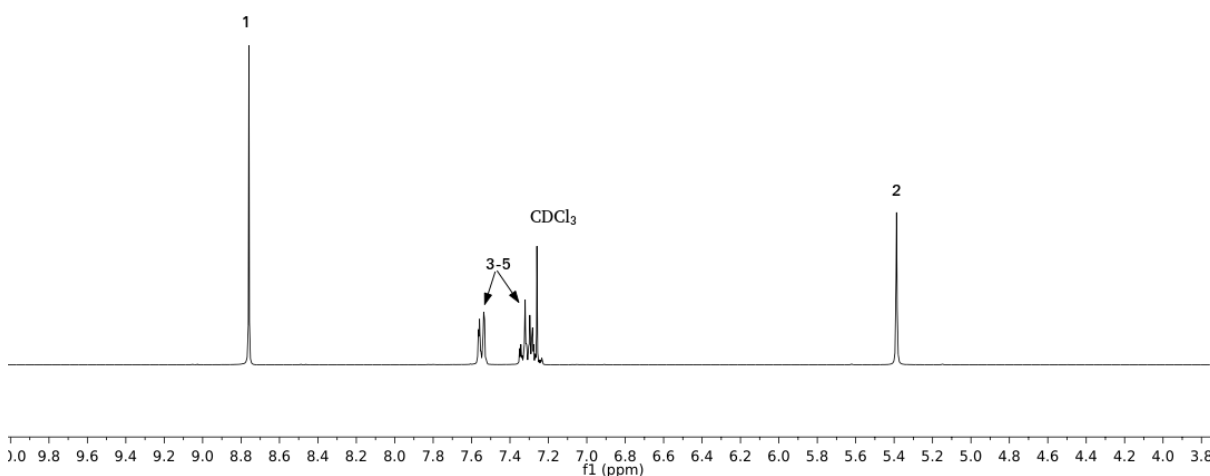


Abbildung 5.15: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von 2,7-Dibenzylbenzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetraon (**15a**) (aufgenommen in Chloroform-*d* bei 300 MHz, 298 K).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist das Signal der Imid-Kohlenstoffkerne $\text{C}^{4/4'}$ aufgrund des entschirmenden Effektes des Sauerstoffs am weitesten zum Tieffeld verschoben und bei δ 163.0 zu finden. Ebenso ist das Signal der tertiären Kohlenstoffkerne $\text{C}^{1/1'}$ des NDI-Grundkörpers tieffeldverschoben bei δ 131.3 zu beobachten. Die quartären Kohlenstoffkerne $\text{C}^{2/2'}$ werden durch die Nähe der elektronenziehenden Imidgruppe entschirmt und ergeben ein Signal bei δ 136.6.

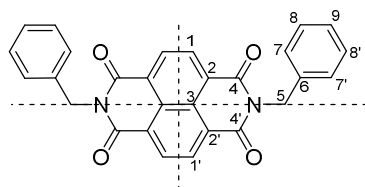


Abbildung 5.16: ^{13}C -NMR-Lokantensatz von 2,7-Dibenzylbenzo[Imn][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetraon (**15a**) mit zwei Spiegelachsen.

Das Signal des sekundären Kohlenstoffkerns C^5 ist im aliphatischen Bereich bei einer chemischen Verschiebung von δ 44.2 zu beobachten. Die Signale zwischen δ 128.0 und 129.3 können den tertiären Kohlenstoffkernen $\text{C}^{7/7'}$, $\text{C}^{8/8'}$ und C^9 zugeordnet werden (**Abbildung 5.17**).

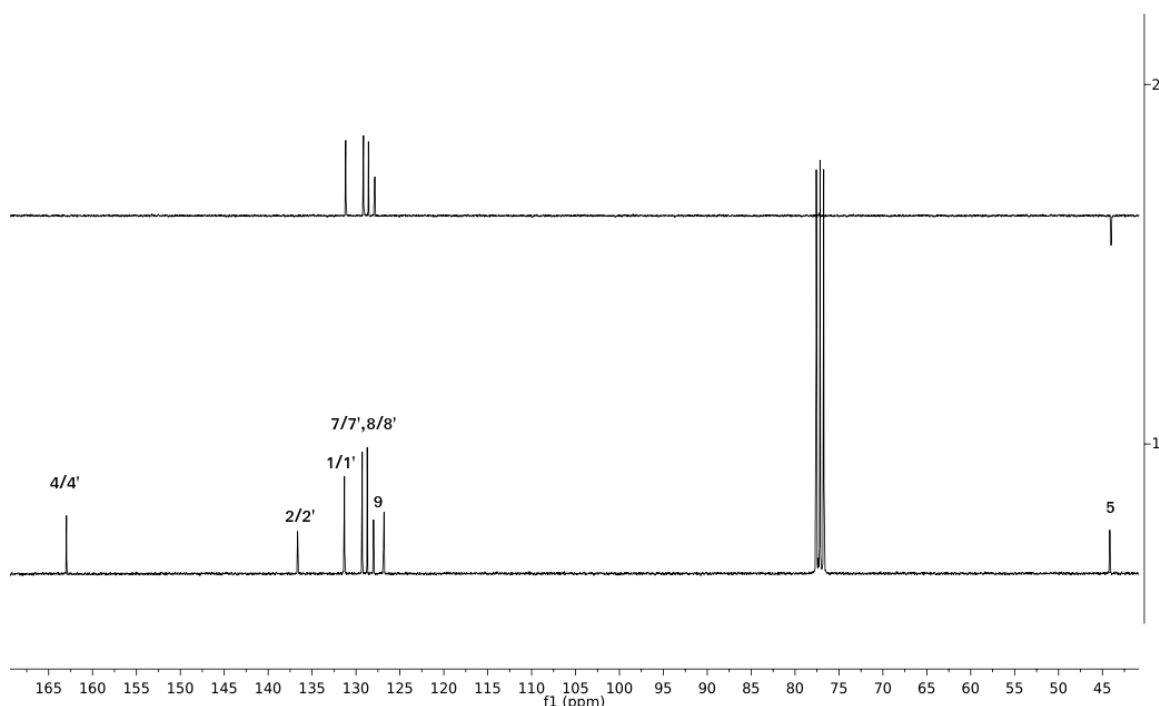


Abbildung 5.17: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum von 2,7-Dibenzylbenzo[Imn][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetraon (**15a**) (aufgenommen in Chloroform-*d* bei 75 MHz, 298 K).

Die Triaden **15b** und **15c** zeigen eine deutlich verringerte Löslichkeit in den meisten

organischen Lösungsmitteln, was eine Analyse der Substanzen mittels NMR-Spektroskopie erschwert. Die elektronenschiebenden bzw. -ziehenden Substituenten an den Benzylringen könnten die π - π -Stapelung der NDI-Grundkörper begünstigen. Im Fall der Phenothiazin-substituierten NDI wird die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aufgrund der aliphatischen Hexylreste erhöht. Die Ausnahme bildet das cyclische Phenothiazin-NDI-Derivat **15e**, welches ebenfalls eine sehr geringe Löslichkeit aufweist und nicht mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert werden konnte. Das Derivat **15e** ist weder in polaren noch unpolaren organischen Lösungsmitteln löslich. Unter anderem wurden verschiedene Lösungsmittel wie THF, Dioxan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ethylacetat, Aceton, Dimethylsulfoxid, Ethanol, Methanol, Trifluortoluol, Trifluoroethanol evaluiert. Auch der Zusatz von CS_2 , Erhitzen oder Inkubation im Ultraschallbad ergaben keine Verbesserung der Löslichkeit. Die massenspektrometrische Analyse zeigte den Molekülpeak, welches die Entstehung des cyclischen Derivates **15e** bestätigt. Eine Erhöhung der Messtemperatur führte zu einer Zersetzung des Moleküls. Aus der thermogravimetrischen Analyse geht hervor, dass sich die Zielsubstanz ab einer Temperatur von 226 °C zersetzt. Die IR-Analyse zeigte eine starke Absorptionsbande bei 1662 cm^{-1} , welche der CO-Streckschwingung zugeordnet werden kann. Die Abwesenheit der Absorptionsbande für unsymmetrische Streckschwingungen der Aminogruppen bei $3550\text{--}3350\text{ cm}^{-1}$ deutet darauf hin, dass das Molekül keine primären Amine enthält und somit ein cyclisches Diimid gebildet wurde.

Das Modellsystem **15a** wurde auf der Platinoberfläche adsorbiert und mittels STM untersucht. Laut den STM-Bildern betragen die Länge der adsorbierten Donor-Acceptor-Triade 1.83 nm, die Höhe 0.53 nm und die Breite 0.67 nm. Diese mittels STM-Messungen experimentell ermittelten Daten sind im Einklang mit den berechneten Werten. Die STM-Aufnahmen zeigen eine sehr gut aufgelöste Struktur der einzelnen Donor-Acceptor-Triaden (**Abbildung 5.18**).^[85]

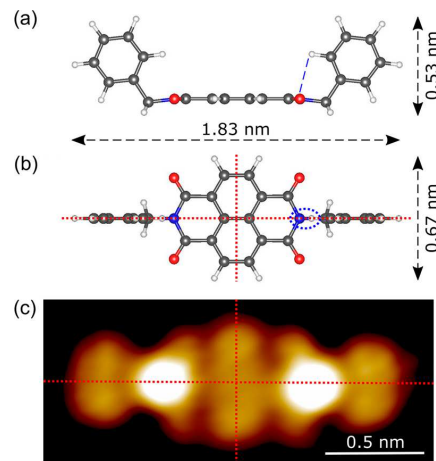


Abbildung 5.18: Seitenansicht (a), Ansicht von oben (b) und eine STM-Aufnahme (c) des Modellsystems **15a** mit eingezeichneten Spiegelebenen.^[85]

Die thermische Stabilität einiger NDIs wurde im Arbeitskreis Frank untersucht. Die Massenänderung der Substanz in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit wurde mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) gemessen. Ebenso wurde eine dynamische Differenzkalorimetrie durchgeführt, um die abgegebene oder aufgenommene Wärmemenge der Substanzen bei Aufheizung oder Abkühlung zu messen (**Abbildung 5.19**). So konnten der Schmelz- und Zersetzungspunkt der Substanz bestimmt werden.

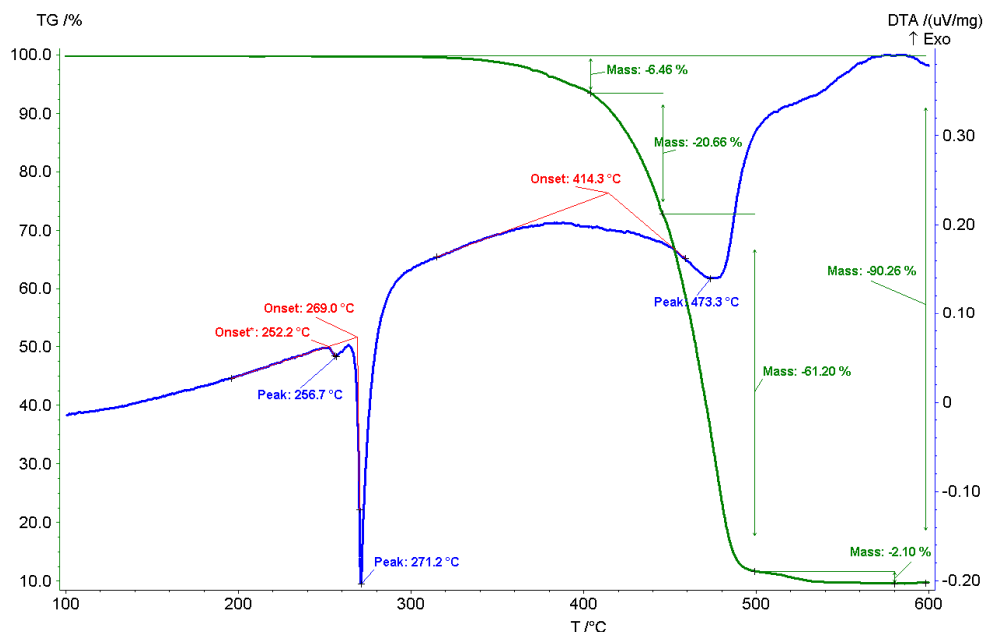


Abbildung 5.19: Thermogravimetrische und differentielle Thermoanalysen von **15a**, gemessen im Arbeitskreis Frank von Katarzyna Skierkowska mit dem simultanen Thermoanalysator NETZSCH STA 449C.

5.3.4 Photophysikalische und elektrochemische Eigenschaften

Die photophysikalischen Eigenschaften von **15a** wurden mittels UV/Vis-Spektroskopie in Dichlormethan bestimmt. Das UV-Spektrum weist drei Absorptionsmaxima bei 343, 361 und 381 nm mit molaren Extinktionskoeffizienten von 13000, 20200 bzw. 27700 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ auf (Abbildung 5.20).

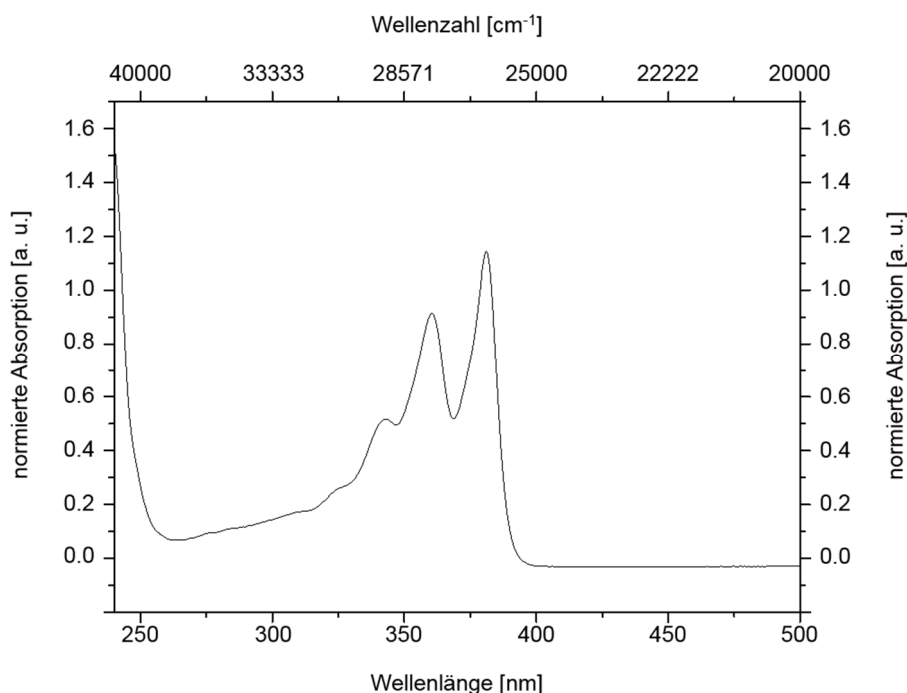


Abbildung 5.20: UV/Vis-Absorptionsspektrum von **15a**, aufgenommen in DCM bei $T = 293\text{ K}$, $c(\mathbf{15a}) = 10^{-5}\text{ M}$.

In **Tabelle 5.1** sind die UV/Vis-Absorptionsmaxima der NDI-Derivate zusammengefasst. Es ist erkennbar, dass die Absorptionsmaxima der NDI-Donor-Triaden mit den Absorptionsmaxima der einzelnen Phenothiazin-, Benzyl- und Naphthalineinheiten korrelieren.

Auffällig ist, dass die Absorptionsmaxima der Phenothiazineinheiten in allen Triaden bei ca. 260 nm und die Absorptionsmaxima der NDI-Einheit bei 343, 361 und 382 nm liegen und anscheinend nicht vom Substitutionsmuster des Phenothiazins beeinflusst werden.

Die synthetisierten NDI-Derivate zeigen bis auf das emittierende Diimid **15g** keine sichtbare Fluoreszenz. Hier kann die Fluoreszenz der Emission der zweiten Phenothiazineinheit zugeordnet werden.^[54]

Die NDIs **15d** und **15f** sind in Lösung schwach rosa und **15a** wie auch im Festkörper farblos. Bei UV/Vis-Messungen der konzentrierten Lösung von **15d** und **15f** ist eine Absorptionsbande bei 491 und 496 nm mit einem deutlich niedrigeren Extinktionskoeffizient

erkennbar, welcher dem $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang zugeordnet werden kann (**Abbildung 5.21**). Es wurden keine weiteren Maxima im längerwelligen Bereich detektiert.

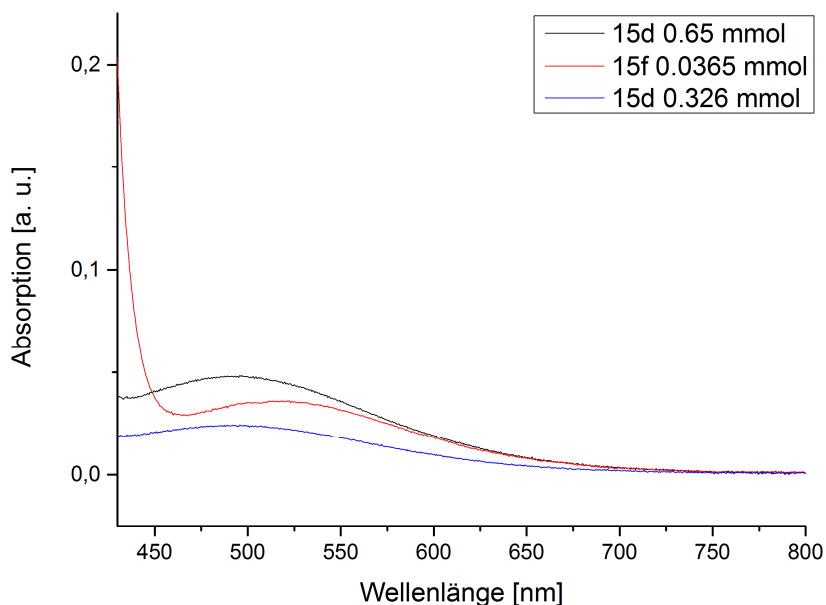
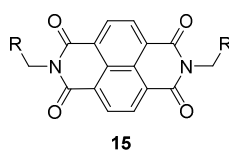


Abbildung 5.21: UV/Vis-Absorptionsspektrum von **15d** und **15f**, gemessen in DCM bei $T = 293\text{ K}$, $c(\mathbf{15d}) = 3.26\text{--}6.5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ und $c(\mathbf{15f}) = 3.65 \cdot 10^{-5}\text{ M}$.

NDIs sind für π - π -Stapelung im Festkörper bekannt. Durch die Wechselwirkung des Acceptors mit dem Donor, d. h. einer Anlagerung des planaren NDI-Grundkörpers über dem Phenothiazindonor eines weiteren Moleküls, kann es zu Charge-Transfer-Komplexen kommen, was den Farbeindruck von blau bzw. grün im Festkörper erklärt.

Tabelle 5.1: UV/Vis-Absorptionsdaten der **NDI-Donor-Triaden**. Aufgenommen in DCM, $T = 293\text{ K}$, $c(\mathbf{15}) = 10^{-5}\text{ M}$.



Verbindung	R	$\lambda_{\text{max,Abs}} [\text{nm}] (\epsilon [\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}])$
15a	Phenyl	343 (13000), 361 (20200), 381 (27700)
15d	10- <i>n</i> -Hexyl-phenothiazinyl	260 (70600), 323 (15200), 343 (17500), 361 (24800), 382 (29300), 496 (75) ^b
15f^a	3-Brom-10- <i>n</i> -hexyl-phenothiazinyl	263 (80100), 325 (17800), 342 (20400), 361 (26800), 382 (30700), 491 (995) ^b
15g^a	Di-(10- <i>n</i> -hexyl-phenothiazinyl)	269 (97100), 343 (45400), 361 (52300), 382 (51000), 501 (475) ^c

^aGemessen von Raluca Turdean, ^b gemessen bei in DCM bei $T = 293\text{ K}$, $c(\mathbf{15d}) = 3.26\text{--}6.5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ und $c(\mathbf{15f}) = 3.65 \cdot 10^{-5}\text{ M}$, ^c ermittelt aus der Messung von Raluca Turdean mit $c(\mathbf{15g}) = 1.66 \cdot 10^{-5}\text{ M}$.

Die Cyclovoltammetrie ist eine nützliche Methode zur Charakterisierung der Redoxeigenschaften von organischen Materialien. Sie gibt Aufschluss über die Thermodynamik von Redoxprozessen sowie die Kinetik von Elektronentransferprozessen und ermöglicht die Abschätzung von HOMO- und LUMO-Energieniveaus der untersuchten Substanzen.^[86–88]

So wurden die elektrochemischen Eigenschaften der NDI-Donor-Triaden mittels Cyclovoltammetrie bestimmt. **Abbildung 5.22** zeigt exemplarisch das Cyclovoltammogramm der Verbindung **15a**. Im kathodischen Bereich sind zwei reversible Reduktionspotentiale bei $E_0^{0/-1} = -580 \text{ mV}$ und $E_0^{-1/-2} = -998 \text{ mV}$ erkennbar, die der Ein-Elektron-Reduktion des Naphthalindiimid-Grundgerüsts zugeordnet werden können. Im Vergleich zur Referenzverbindung **15h** erscheinen die Reduktionspotentiale weiter anodisch verschoben. Bei den substituierten NDI-Phenothiazin-Triaden **15f** und **15g** ist die anodische Verschiebung der Reduktionspotentiale signifikanter. Die Redoxpotentiale der ausgewählten NDI-Derivate sind in der folgenden **Tabelle 5.2** aufgelistet.

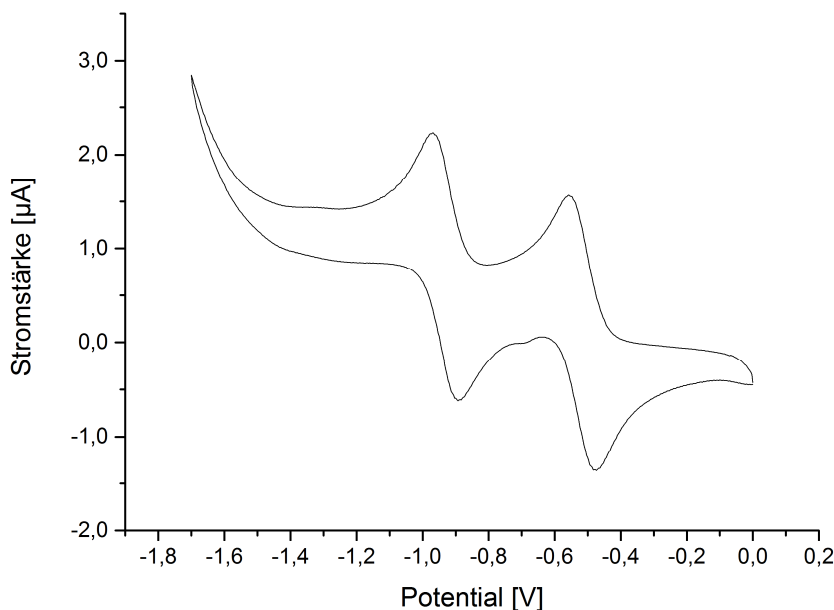


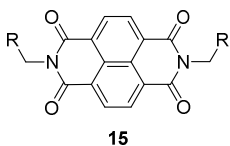
Abbildung 5.22: Cyclovoltammogramm von **15a**, aufgenommen in DCM bei $T = 293 \text{ K}$, $\nu = 100 \text{ mV/s}$, Standard Decamethylferrocen, 0.1 M Elektrolyt $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode.

Die erste Ein-Elektron-Oxidation der Phenothiazineinheit in der NDI-Phenothiazin-Triade **15d** erfolgt bei $E_0^{0/+1} = 730 \text{ mV}$, was mit dem Potential von *N*-Hexylphenothiazin ($E_0^{0/+1} = 728 \text{ mV}$) vergleichbar ist.^[89] Die erste Oxidation der Verbindung **15f** wird durch den elektronenarmen

Bromsubstituenten anodisch auf $E_0^{0/+1} = 809$ mV verschoben. Die zweite Oxidation der Phenothiazineinheit liegt bei diesen Verbindungen außerhalb des Messfensters. Bei Verbindung **15g** erfolgt die erste Oxidation kathodisch verschoben mit einem Potential $E_0^{0/+1} = 659$ mV, was auf eine starke elektronische Kopplung zwischen den Phenothiazineinheiten als Folge einer ausgedehnten Delokalisierung des gebildeten Radikalkations zurückzuführen ist.^[89] Die zweite Oxidation ist zu höheren Potentialen $E_0^{+1/+2} = 804$ mV anodisch verschoben. Der zusätzliche Oxidationspeak bei $E_0^{0/+2} = 1481$ mV kann einer Zwei-Elektronen-Oxidation beider Phenothiazineinheiten zugeordnet werden.

Die Reduktionspotentiale der Naphthalindiimid-Einheit bei Verbindungen **15d-f** werden nur moderat um ca. 30 mV von dem Substitutionsmuster des Phenothiazins beeinflusst. Dies ist vermutlich durch die Unterbrechung der Konjugation zwischen Phenothiazin und NDI durch die Methyleneinheit bedingt, was einen direkten Elektronenfluss innerhalb der Triade verhindert.

Tabelle 5.2: Cyclovoltammetrisch bestimmte Oxidations- und Reduktionspotentiale der NDI-Donor-Triaden **15**.

 15						
Verbindung	R	$E_0^{0/+1}$ [mV] ^a	$E_0^{+1/+2}$ [mV] ^a	$E_0^{+2/+4}$ [mV] ^a	$E_0^{0/-1}$ [mV] ^a	$E_0^{-1/-2}$ [mV] ^a
15a	Phenyl	-	-	-	-580	-998
15d^b	10- <i>n</i> -Hexyl-phenothiazinyl	730	-	-	-612	-1073
15f^b	3-Brom-10- <i>n</i> -hexyl-phenothiazinyl	809	-	-	-580	-1015
15g^b	Di-(10- <i>n</i> -hexyl-phenothiazinyl)	659	804	1481	-595	-1014
15h^b	<i>n</i> -Pentyl	-	-	-	-657	-1084

^aAufgenommen in DCM, T = 293 K, 0.1 M Elektrolyt [ⁿBu₄N][PF₆], Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode, ^bgemessen von Raluca Turdean.

Weiterhin kann die Cyclovoltammetrie zur Abschätzung des Energie-Band-Diagramms von organischen Verbindungen genutzt werden. Lösungsbasierte CV-Experimente ergeben die relativen molekularen Oxidationspotenziale, die indirekt mit der Ionisationsenergie

zusammenhängen. Die Substanz wird beim Kontakt mit der Arbeitselektrode bei einer bestimmten Spannung in den Zustand +1 oxidiert. Diese Spannung korreliert mit der Energie des HOMO-Energieniveaus, da nur das Elektron aus diesem Orbital am Oxidationsprozess beteiligt ist.^[90]

Die HOMO- und LUMO-Energieniveaus wurden ausgehend von den experimentell bestimmten Oxidations- bzw. Reduktionspotentialen der NDIs nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$E_{\text{HOMO/LUMO}} = -(4.8 + E_{\text{Ox/Red}}^1) \text{ eV} \quad (1) \text{ [88,91,92]}$$

Dabei gibt -4.8 eV das HOMO-Energieniveau von Ferrocen an. Danach wurden die entsprechenden HOMO-LUMO-Abstände ΔE bestimmt (**Tabelle 5.3**).

Tabelle 5.3: Berechnete HOMO- und LUMO-Energieniveaus sowie HOMO-LUMO-Abstand.

Verbindung	HOMO [eV]	LUMO [eV]	HOMO-LUMO-Abstand ΔE [eV]
15d	-5.53	-4.19	1.34
15f	-5.61	-4.22	1.39
15g	-5.46	-4.21	1.25

Das HOMO-Grenzorbital des NDIs **15f** liegt mit -5.61 eV tiefer als die HOMO-Energieniveaus von **15d** und **15g** mit -5.53 bzw. -5.46 eV. Die Absenkung des HOMO-Energieniveaus wird durch den elektronenziehenden Bromsubstituenten am Phenothiazin verursacht. Das LUMO-Energieniveau liegt bei allen Beispielen bei ca. -4.20 eV. Der HOMO-LUMO-Abstand ist bei **15f** mit 1.39 eV am größten und bei **15g** mit 1.25 eV am geringsten, was auf eine gute Delokalisierung der Elektronen in beiden Phenothiazinsubstituenten bei **15g** zurückgeführt werden kann. Aufgrund der relativ geringen Energiedifferenz ΔE kann die Anregung des Elektrons aus dem Grundzustand in den angeregten Zustand leichter erfolgen. Diese kleine Energielücke zwischen dem Valenz- und Leitungsband macht die NDI-Systeme zu vielversprechenden Kandidaten als organische Halbleiter.^[93]

5.3.5 Intramolekularer photoinduzierter Elektronentransfer (PET)

In der Literatur wurde bereits der photoinduzierte Elektronentransfer bei NDIs beschrieben.^[70,76] Die hergestellten NDI-Triaden wurden auf die Wahrscheinlichkeit des PETs mithilfe der Rehm-Weller-Abschätzung untersucht. Dabei wurde die freie Gibbs'sche Enthalpie ΔG_{PET} des photoinduzierten Elektronentransferprozesses (s. Kapitel 5.1) nach der Gleichung (2) näherungsweise bestimmt.^[94]

$$\Delta G_{\text{PET}} = E_{\text{Ox}} - E_{\text{Red}} - \Delta E_{00} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{\text{DA}}} \quad (2)$$

Die Oxidations- E_{Ox} und Reduktionspotentiale E_{Red} wurden den CV-Messungen entnommen und die Energie ΔE_{00} des $S_0 \rightarrow S_1$ Übergangs des Fluorophors wurde anhand des Absorptionsspektrums ($\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} = 1240/\lambda_{\text{onset}}$) abgeschätzt.^[76,87] Das Coulomb-Potential des Ionenpaars wird als Korrekturterm [$e^2/(4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{\text{DA}})$] eingesetzt und errechnet sich aus der Elementarladung e , der elektrischen Feldkonstante ϵ_0 , der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels ϵ_r und dem Abstand zwischen Donor und Acceptor r_{DA} . Dieser wurde aus den berechneten Geometrieoptimierungen (B3LYP6-311G*)^[95,96] der Verbindungen anhand von Centroiden in der Donor- und Acceptoreinheit ermittelt (**Abbildung 5.23**).

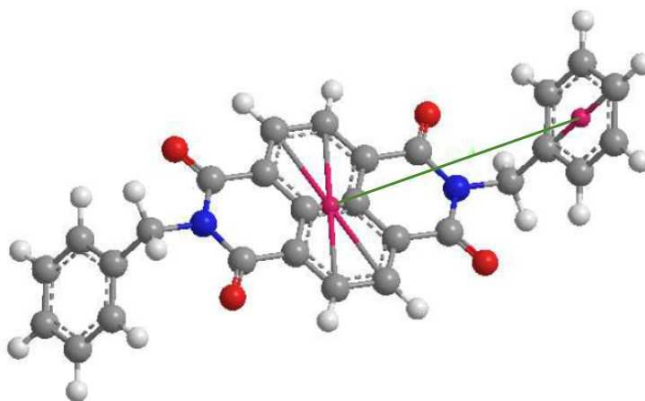


Abbildung 5.23: Abstandsmessung der Centroiden in der Donor- und Acceptoreinheit aus der berechneten Geometrieoptimierung von 15a (B3LYP6-311G*).

Die Berechnung der freien Gibbs'schen-Enthalpie des PET ist wie folgt beispielhaft an Verbindung **15d** beschrieben.

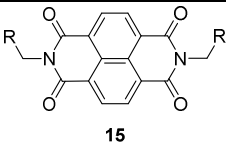
$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{\text{DA}}} = \frac{(1.602 \cdot 10^{-19} \text{C})^2}{4\pi \cdot 8.8542 \cdot 10^{-12} \text{C}^2 \text{J}^{-1} \text{m} \cdot 8.93 \cdot 8.5 \cdot 10^{-10} \text{m}} = 3.039 \cdot 10^{-20} = 0.190 \text{ eV}$$

$$\Delta G_{\text{PET}} = E_{\text{Ox}} - E_{\text{Red}} - \Delta E_{00} - 0.190 \text{ eV}$$

$$\Delta G_{\text{PET}} = 0.730 \text{ V} - (-0.612 \text{ V}) - 2.50 \text{ eV} - 0.190 \text{ eV} = -1.348 \text{ eV}$$

Alle berechneten Werte für die freie Gibbs'sche-Enthalpie des PET-Prozesses sind in der folgenden **Tabelle 5.4** dargestellt.

Tabelle 5.4: Berechnete freie Gibbs'sche-Enthalpie ΔG_{PET} des PET-Prozesses für die Verbindungen **15d**, **f** und **g**.

 15						
Verbindung	R	$E_0^{0/+1}$ [V]	$E_0^{0/-1}$ [V]	ΔE_{00} [eV] ^a	r_{DA} [Å]	ΔG_{PET} [eV]
15d	10- <i>n</i> -Hexyl- phenothiazinyl	0.730	-0.612	2.50	8.5	-1.348
15f	3-Brom-10- <i>n</i> - hexyl- phenothiazinyl	0.809	-0.580	2.53	9.7	-1.307
15g	Di-(10- <i>n</i> - hexyl-pheno- thiazinyl)	0.659	-0.595	2.48	12.2	-1.358

^aaus dem Absorptionsspektrum ermittelt: $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} = 1240/\lambda_{\text{onset}}$

Bei exergonischen Werten für die freie Gibbs'sche-Enthalpie ΔG_{PET} ist ein PET unter Bildung von solvensseparierten Ionenpaaren thermodynamisch möglich. Wie erwartet ist für die NDI-PT-Triaden ein intramolekularer photoinduzierter Elektronentransfer ein wahrscheinlicher Mechanismus für die Fluoreszenzlöschung.

5.3.6 *Quantenchemische Betrachtung*

Mittels quantenchemischer Rechnungen wurde das Absorptionsverhalten der untersuchten NDI-Triaden betrachtet. Die Ergebnisse werden im Folgenden mit den experimentell ermittelten Daten verglichen. Zunächst wurde eine Geometrieoptimierung des elektronischen Grundzustands mit Gaussian16 unter Verwendung des B3LYP-Funktional^[95] und des Pople 6-311++G**-Basissatzes^[96] für **15a** sowie 6-31G*-Basissatzes für **15d**, **15f** und **15g** durchgeführt. Die experimentelle Bestimmung der Absorptionseigenschaften wurde in Dichlormethan durchgeführt, daher erfolgten die theoretischen Betrachtungen unter Anwendung des polarisierbaren Kontinuumsmodells (PCM, engl.: *polarizable continuum model*) mit Dichlormethan als Lösungsmittel.^[97] Anschließend wurden zeitabhängige DFT-Rechnungen (TD-DFT-Rechnungen) zur Bestimmung der Anregungszustände durchgeführt. Bei Verbindung **15a** konnten die experimentellen Daten gut mit dem Funktional PBEh1PBE^[98] und dem Basissatz 6-311++G** reproduziert werden. Die Lage der Banden sowie der Extinktionskoeffizient, in der Rechnung durch die Oszillatorenstärke dargestellt, werden gut wiedergegeben.

Dem längstwelligen Anregungszustand (381 nm) der Verbindung **15a** konnten zwei Übergänge mit einer niedrigen Oszillatorenstärke zugeordnet werden, ein reiner HOMO-LUMO-Übergang bei 392 nm und ein HOMO-1 → LUMO-Übergang bei 389 nm. Der zweite Anregungszustand setzt sich ebenfalls aus mehreren Übergängen mit der größten Oszillatorenstärke zusammen (379, 375 und 370 nm). Die dominanten Übergänge sind HOMO-2 → LUMO, HOMO-3 → LUMO sowie HOMO-4 → LUMO. Der dritte Anregungszustand besteht vorrangig aus dem HOMO-6 → LUMO, HOMO-5 → LUMO und HOMO-8 → LUMO-Übergang (353, 342 und 338 nm). Die berechnete Bande bei 303 nm erscheint im experimentellen UV/Vis-Spektrum nur als Schulter und ist in der **Tabelle 5.5** als Bereich angegeben (Anregungszustand 4).

Bei den Phenothiazin-substituierten NDIs **15d**, **15f** und **15g** ist ein weiteres Maximum bei ca. 500 nm mit einem niedrigen Extinktionskoeffizienten zu erkennen. Diese Bande kann dem $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang zugeordnet werden. Der längstwellige Anregungszustand der Verbindungen **15d** und **15f** (433 bzw. 428 nm) ist ein reiner HOMO-LUMO-Übergang. Die anderen berechneten Anregungszustände setzten sich aus mehreren Konfigurationen zusammen.

Die Verwendung der PBEh1PBE- und B3LYP-Funktionale in Verbindung mit dem Basissatz 6-311++G** ergab keine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten bei **15g**.

Tabelle 5.5: TD-DFT-Berechnungen (PBEh1PBE 6-311++G**) der Absorptionsmaxima für die NDI-Triaden **15a**, **d**, **f** und **g** unter Anwendung von PCM in DCM als Lösungsmittel, durchgeführt von Dr. B. Mayer.

Verbindung	Anregungs- zustand	Exp. $\lambda_{\text{max,Abs}}^a$ [nm]	Ber. $\lambda_{\text{max,Abs}}$ [nm]	Oszillatoren- stärke	Dominante Beiträge
15a	1	381	392	0.0000	HOMO → LUMO 98 %
			389	0.0007	HOMO-1 → LUMO 99 %
	2	361	379	0.2418	HOMO-2 → LUMO 97 % HOMO-4 → LUMO 2 %
			375	0.0000	HOMO-3 → LUMO 98 % HOMO-6 → LUMO 2 %
			370	0.2444	HOMO-4 → LUMO 97 % HOMO-2 → LUMO 2 %
	3	343	353	0.0000	HOMO-6 → LUMO 93 % HOMO-8 → LUMO+3 3 % HOMO-3 → LUMO 2 %
			342	0.0375	HOMO-5 → LUMO 94 % HOMO-4 → LUMO+2 3 %
			338	0.0001	HOMO-8 → LUMO 93 % HOMO-6 → LUMO+3 4 %
	4	300-330 ^d	323	0.0000	HOMO-7 → LUMO 84 % HOMO-10 → LUMO 11 %
			303	0.1075	HOMO-9 → LUMO 79 % HOMO-11 → LUMO 12 % HOMO-4 → LUMO+2 3 %
15d^b	1	496 ^e	433	0.0011	HOMO → LUMO 96 %
	2	382	432	0.0004	HOMO-1 → LUMO 96 %
	3	361	343	0.6862	HOMO-4 → LUMO 97 %
	4	343			
	5	323	316	0.0693	HOMO-9 → LUMO 88 % HOMO-4 → LUMO+2 8 %
			315	0.0264	HOMO-1 → LUMO+4 36 % HOMO → LUMO+4 28 %
			314.8	0.0320	HOMO → LUMO+5 41 % HOMO-1 → LUMO+5 22 %
	6	260	308	0.0003	HOMO-11 → LUMO 69 % HOMO-3 → LUMO 12 %
			305	0.0004	HOMO-2 → LUMO 79 % HOMO-8 → LUMO 5 %
			303	0.0007	HOMO-3 → LUMO 75 % HOMO-11 → LUMO 12 %
			298	0.0002	HOMO-13 → LUMO 74 % HOMO-11 → LUMO+3 11 %

Fortsetzung Tabelle 5.5: TD-DFT-Berechnungen (PBEh1PBE 6-311++G**) der Absorptionsmaxima für die NDI-Triaden **15a**, **d**, **f** und **g** unter Anwendung von PCM in DCM als Lösungsmittel, durchgeführt von Dr. B. Mayer.

15f^c	1	491 ^f	428	0.0016	HOMO → LUMO 95 %
	2	382	427	0.0006	HOMO-1 → LUMO 96 %
	3	361	346	0.7113	HOMO-4 → LUMO 96 %
	4	342	326.9	0.0301	HOMO → LUMO+4 38 %
					HOMO-1 → LUMO+5 24 %
			326.7	0.0372	HOMO → LUMO+5 40 %
					HOMO-1 → LUMO+4 23 %
	5	325	319	0.0776	HOMO-9 → LUMO 89 % HOMO-4 → LUMO+2 8 %
	6	263	303.5	0.0003	HOMO-3 → LUMO 49 % HOMO-11 → LUMO 34 %
			302.9	0.0004	HOMO-2 → LUMO 80 % HOMO-5 → LUMO 6 %
			300	0.0003	HOMO-11 → LUMO 45 % HOMO-3 → LUMO 39 %
			293	0.1546	HOMO → LUMO+7 44 % HOMO-1 → LUMO+6 41 %
15g			906	0.0005	HOMO → LUMO 92 % HOMO-3 → LUMO 8 %
			900	0.0004	HOMO-1 → LUMO 91 % HOMO-2 → LUMO 9 %
			714	0.0002	HOMO-2 → LUMO 91 % HOMO-1 → LUMO 9 %
			709	0.0002	HOMO-3 → LUMO 92 % HOMO → LUMO 8 %
	1	501 ^g	471	0.0011	HOMO-4 → LUMO 80 % HOMO-7 → LUMO 18 %
			469	0.0010	HOMO-5 → LUMO 76 % HOMO-6 → LUMO 22 %
			431.4	0.0003	HOMO-7 → LUMO 64 % HOMO-4 → LUMO 17 %
			430.9	0.0001	HOMO-6 → LUMO 61 % HOMO-5 → LUMO 20 %
	2	382	396	0.1296	HOMO → LUMO+1 78 % HOMO-3 → LUMO+1 7 %
			395	0.0652	HOMO-1 → LUMO+1 76 % HOMO → LUMO+1 8 %
	3	361			
	4	343			
	5	326 ^h			
	6	269			

^a Aufgenommen in Dichlormethan, $T = 293\text{ K}$, $c(\mathbf{10}) = 10^{-5}\text{ M}$, ^b berechnet mit CAM-B3LYP 6-31G*^c berechnet mit CAM-B3LYP^[99] 6-311++G**, ^d Schulter einer Bande, ^e Maximum bei 496 nm ($75\text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) gemessen bei $c(\mathbf{15d}) = 6.51 \cdot 10^{-4}\text{ M}$, ^f Maximum bei 491 nm ($995\text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) gemessen bei $c(\mathbf{15d}) = 3.65 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ ^g Maximum bei 501 nm ($475\text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) bei $c(\mathbf{15g}) = 1.66 \cdot 10^{-5}\text{ M}$, ^h Schulter bei 326 nm ($42747\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

Die **Abbildung 5.24** zeigt ausgewählte berechnete Kohn-Sham Orbitale der Verbindung **15a**.

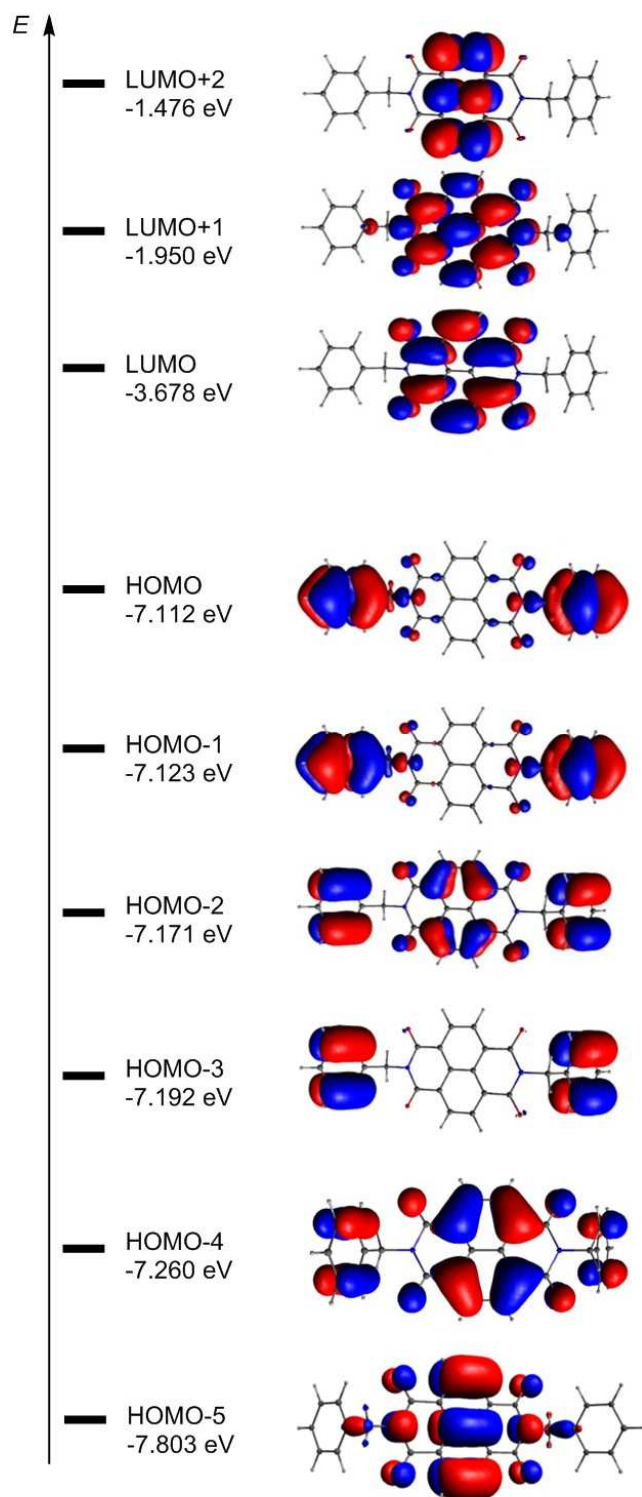


Abbildung 5.24: DFT-berechnete Kohn-Sham Orbitale für **15a** (B3LYP 6-311G(d,p)).

Die berechneten Kohn-Sham Orbitale zeigen bei **15a** eine Verteilung der Koeffizientendichte über beide Donoreinheiten im HOMO-Grenzorbital und eine Verteilung über das gesamte

Molekül im HOMO-2. Beim Übergang vom HOMO zum LUMO erfolgt eine Verschiebung der Koeffizientendichte vom Donor- zum Acceptor, wodurch es zu einem Charge-Transfer kommt. Der Übergang vom HOMO-1 zum LUMO ist ebenfalls eine Verschiebung der Koeffizientendichte vom Donor- zum Acceptor zu erkennen, was einen Charge-Transfer-Charakter ausweist. Die quantenchemischen Rechnungen zeigen die Möglichkeit des photoinduzierten Elektronentransfers und der daraus resultierenden Fluoreszenzlöschung.

5.3.7 Quantenchemische Betrachtung von 15a auf Platin (111)

Im Rahmen einer Kooperation mit dem Forschungszentrum Jülich wurden im Institut Advanced Simulations (IAS-1) die Realraumdiagramme der Ladungsdichteverteilung für **15a** in der Gasphase adsorbiert auf einer Platinoberfläche (111) für die letzten beiden belegten HOMO–1 und HOMO sowie die ersten beiden unbesetzten LUMO und LUMO+1 Grenzorbitale bestimmt (**Abbildung 5.25**). Die Sicht von oben stellt die Schnitte durch eine parallele Ebene über dem NDI-Grundkörper bei 1 nm (a, d, g, j) und 0,2 nm (b, e, h, k) dar. Die Seitenansichten (c, f, i, l) zeigen Schnitte entlang der angegebenen weißen Linien in den entsprechenden Aufsichten.^[85]

Es ist klar erkennbar, dass die Koeffizientendichte im HOMO und HOMO–1 sich vollständig auf den Benzylendonoren befindet und im LUMO sowie LUMO+1 auf dem NDI-Acceptor lokalisiert ist. Das heißt, beim HOMO-LUMO-Übergang findet ein Charge-Transfer statt, was auf einen intramolekularen photoinduzierten Elektronentransfer hindeutet.

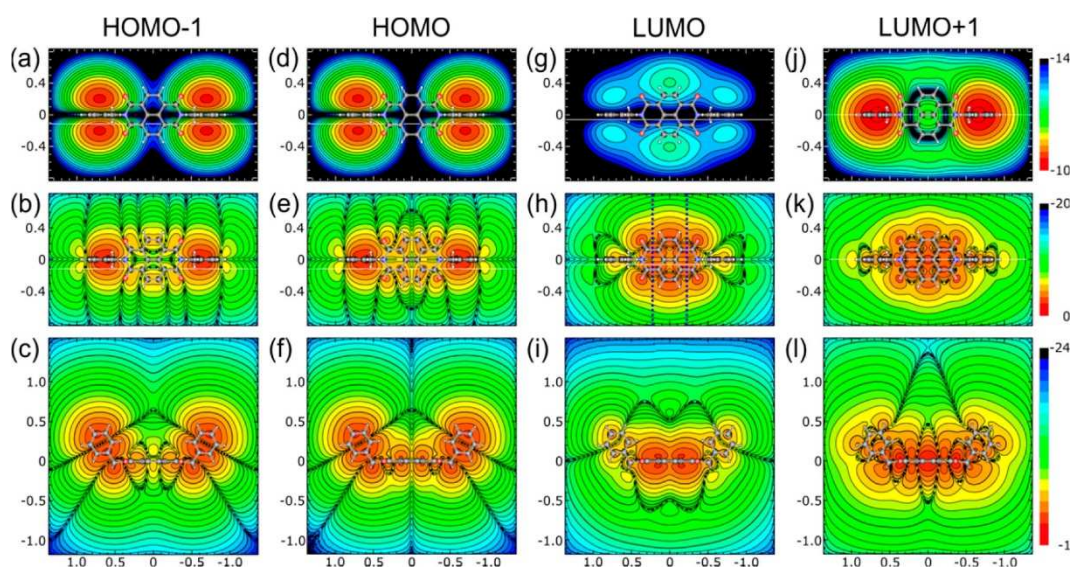


Abbildung 5.25: Realraumdiagramme (Einheiten: nm) der Ladungsdichtediagramme auf einer logarithmischen Skala (Einheiten: e/bohr^3).^[85]

Fazit und Ausblick

Die Naphthalindiimid-Donor-Triaden **15** wurden in moderaten bis guten Ausbeuten hergestellt. Als Donoren wurden im Vorfeld hergestellte Benzylamine **13b** und **13c** sowie Phenothiazinaminderivate **5a-e** eingesetzt. Die photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften wurden mittels UV/Vis-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie untersucht. Dabei konnten einige Beispiele aufgrund der geringen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln nicht vollständig untersucht werden. Die Synthese der unsymmetrisch substituierten NDI-Donor-Tiaden konnte nicht realisiert werden.

Die untersuchten Beispiele zeigen wie erwartet keine Fluoreszenz, was auf eine Löschung durch einen photoinduzierten Elektronentransfer hindeutet. Die Wahrscheinlichkeit für einen PET wurde mit Hilfe der Rehm-Weller-Gleichung ermittelt. Dazu wurde die Energie ΔE_{00} des $S_0 \rightarrow S_1$ Übergangs des Fluorophors aus den Absorptionsspektren ermittelt und die Redoxpotentiale der jeweiligen Substanzen einbezogen. Die exergonischen Werte der freien Gibbs'schen-Enthalpie ΔG_{PET} deuten auf die Möglichkeit des photoinduzierten Elektronentransfers hin. Zusätzlich konnte mittels DFT-Rechnungen ein Charge-Transfer vom HOMO zum LUMO nachgewiesen werden.

Das Modellsystem **15a** wurde in Kooperation mit dem Forschungszentrum Jülich auf einem Pt(111)-Substrat chemisorbiert und mittels DFT-Rechnungen und STM-Messungen die Metall-Molekül-Wechselwirkung intensiv untersucht. Solche Metall-Molekül-Hybride sind im Hinblick auf den Einsatz in Spinlogik-Bauelementen von besonderem Interesse. Die geometrische und elektronische Struktur des Modellsystems konnte dabei aufgeklärt werden. Die STM-Messungen und DFT-Rechnungen weisen auf die Anwesenheit der hybriden NDI/Pt d-Zustände um die Fermi-Energie hin. Die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Benzyl-Proton und dem Imid-Stickstoff stabilisieren die vorstehenden π -Systeme der Benzylgruppen senkrecht zum flachen NDI-Kern und eröffnen einen effektiven Transportweg um die Fermi-Energie herum.^[85]

Weiterhin wurde ein mesoskopisches Bauelement mit strukturell und chemisch gut abgegrenzten Schnittstellen *in situ* hergestellt. Dabei wurde **15a** durch eine Schattenmaske sublimiert und die Schnittstellenbildung im Monoschichtbereich mittels STM untersucht. Das Testgerät zeigt in *ex situ* Transportmessungen für die Verbindungsstelle Co/**15a**/Cu

nichtmetallisches Verhalten und einen Schichtwiderstand von $24 \text{ M}\Omega\text{m}^2$ bei 10 K (Abbildung 5.26).^[100]

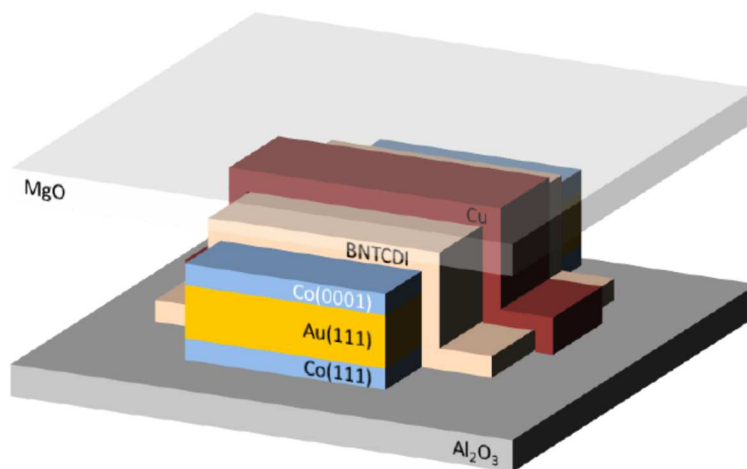
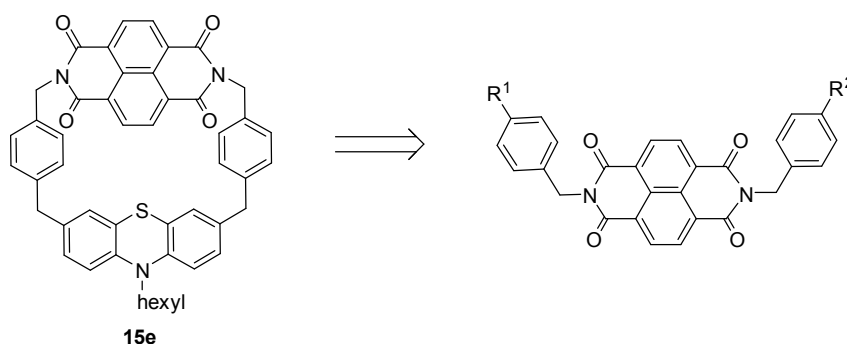


Abbildung 5.26: Mesoskopisches Bauelement mit **15a** (BNTCDI) hergestellt von Samuel Königshofen im Forschungszentrum Jülich in der Abteilung für Elektronische Eigenschaften.^[100]

Beim Anbringen des cyclischen Derivats **15e** auf einem Pt(111)-Substrat konnten keine intakten Moleküle auf der Metalloberfläche mittels STM-Messungen gefunden werden. Die Moleküle scheinen in der benzylichen Position gespalten zu werden. Kleinere NDI-Benzyl-Triaden erweisen sich hier als bessere Systeme zur Oberflächenfunktionalisierung (Schema 5.32).



Schema 5.32: Mögliche NDI-Benzyl-Triaden für Spinlogik-Elemente.

Ferner können weitere NDI-Donor-Systeme mit elektronenziehenden und -schiebenden Substituenten in *para*-Position am Benzylring auf der Platinoberfläche adsorbiert und systematisch untersucht werden. So kann ihre Anwendbarkeit in Spinlogik-Bauelementen evaluiert werden. Ebenso interessant ist die Auswirkung der unsymmetrisch substituierten NDI-Benzyl-Triaden mit einem Push-Pull-System auf die elektronischen Eigenschaften des Pt-Molekül-Hybrids.

5.4 Naphthalimide

5.4.1 Kenntnisstand und Literaturübersicht

1,8-Naphthalimide (NMI) sind cyclische, elektronenarme Imide. Sie finden eine vielfältige Anwendung in den Bereichen der physikalischen und biomedizinischen Forschung.^[101] NMI und deren Analoga werden aufgrund ihrer biologischen Aktivität gegenüber Tumorzellen intensiv erforscht und als Antikrebs-Therapeutika in Studien eingesetzt.^[102,103]

Wegen ihrer chemischen Stabilität, der großen Stokes-Verschiebung und hohen Fluoreszenzquantenausbeuten wurden die photophysikalischen Eigenschaften von NMI gründlich untersucht. Diese können durch die Wahl der Substituenten am Naphthalingrundkörper beeinflusst werden. Es ist bekannt, dass bei der Einführung eines starken Elektron-Donor-Substituenten eine starke Fluoreszenz zu beobachten ist. So finden NMIs eine breite Anwendung als lumineszierende Farbstoffe, optische Aufheller, Flüssigkristall-Displays und fluoreszierende Sensoren.^[104–106] Durch die Elektronenaffinität von 1,8-Naphthalimidderivaten ist eine Anwendung als Elektrontransportmaterialien möglich.^[107] 4-Amino-1,8-naphthalimide werden sowohl zur Kationen- als auch Anionendetektion eingesetzt.^[101]

Naphthalimide können ausgehend vom Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid mit verschiedenen primären Aminen synthetisiert werden. Durch Halogenidsubstituenten können Substitutionen am Naphthalingrundkörper durchgeführt werden.^[107–110]

Tu *et al.* entwickelte Polymere bestehend aus einem mit 1,8-Naphthalimid-Chromophoren dotiertem Polyfluorengrundgerüst (**Abbildung 5.27**). Durch das Einstellen der Emissionswellenlänge des NMI-Chromophors und einen optimierten NMI-Gehalt wurde eine Weißlichtelektrolumineszenz mit sehr hoher Leuchtdichteeffizienz und Quanteneffizienz aus einem einzelnen Polymer erreicht.^[111]

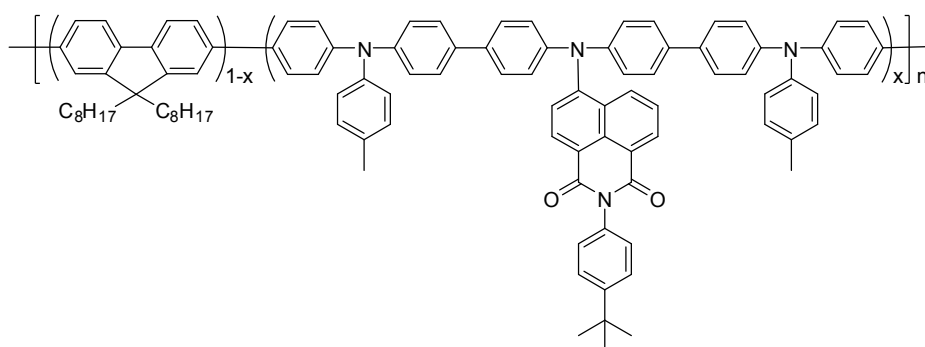
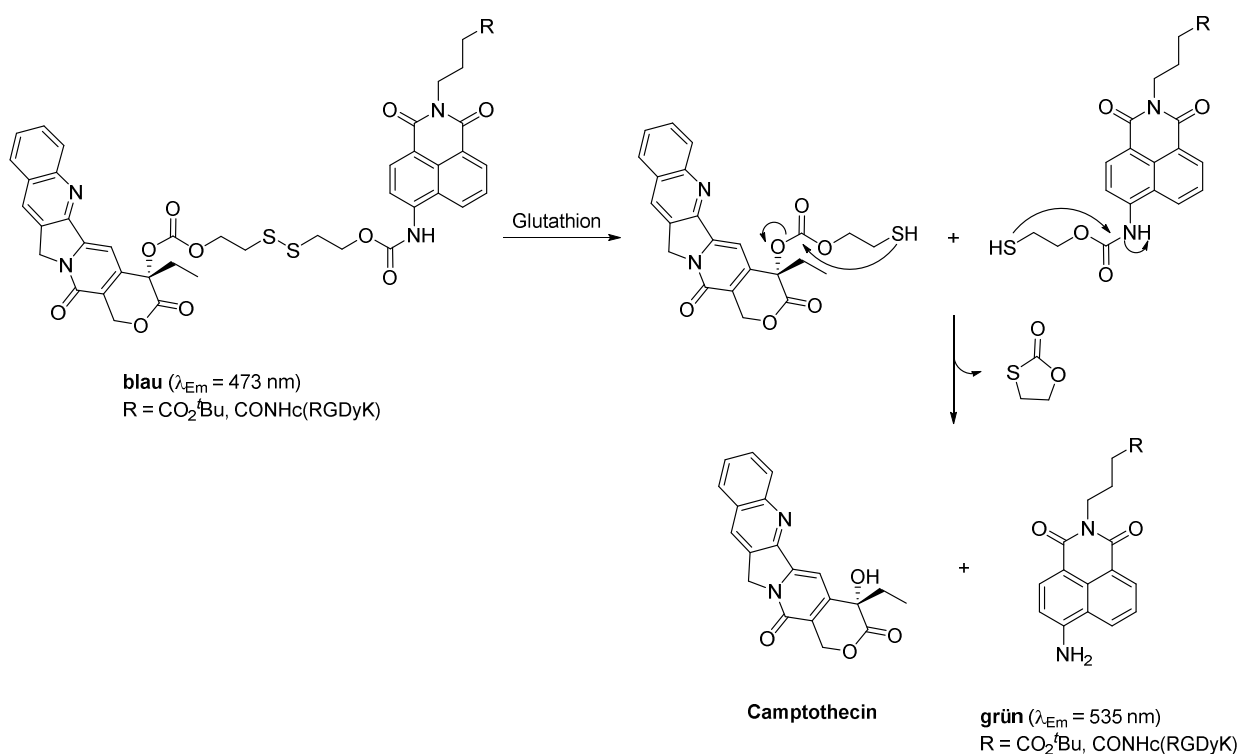


Abbildung 5.27: Weißlicht-emittierender Polymer für PLEDs nach Tu.

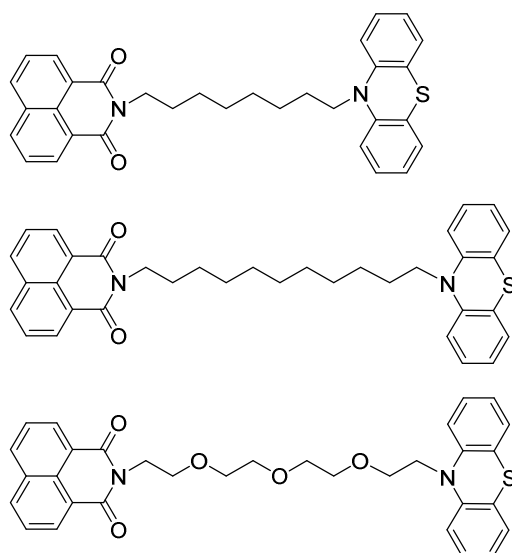
Naphthalimide binden durch Interkalation in die DNA und können durch Inhibition der Topoisomerase oder Verstärkung von photoinduzierten Schäden an der DNA ihre Aktivität gegenüber Tumorzellen ausüben.^[112] Lee *et al.* berichtet über eine Entwicklung eines Krebstherapeutikavorläufers mit dem eine direkte Fluoreszenzverfolgung der Abgabe und zellulären Aufnahme des Wirkstoffs möglich ist. Die Substanz besteht aus dem Modellwirkstoff Camptothecin, einer von Glutathion reduzierbaren Disulfidbrücke, einer fluoreszierenden Naphthalimideinheit und einem cyclischen RGD-Peptid als Anker für Krebszellenrezeptoren. Nach der Spaltung des Disulfids in der Krebszelle kann eine Änderung der Fluoreszenz beobachtet werden (**Schema 5.33**).^[113]



Schema 5.33: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus des Abbaus des Vorläufers mit Glutathion unter physiologischen Bedingungen.^[113]

NMI-Phenothiazin-Diaden wurden mittels zeitaufgelöster Spektroskopie von Cho *et al.* auf PET-Prozesse hin untersucht.^[114] Dabei wurden zwei Arten von Linker verwendet, zum einem wurden zwei verschiedene Polymethylen- zum anderen eine Poly(ethyl)etherbrücke zwischen der Imidfunktionalität des NMI und dem Stickstoffatom des Phenothiazins eingesetzt (**Abbildung 5.28**). Die Anregung von NMI-C8-PT, NMI-C11-PT und NMI-OPT mittels Laserstrahlung lieferte das NMI-Radikalanion ($\text{NMI}^{\cdot-}$) und Phenothiazin-Radikalkation ($\text{PT}^{\cdot+}$). Dies kann durch einen Ladungstransfer vom Phenothiazin-Donor zum NMI-Acceptor im

angeregten Singulett-Zustand (NMI(S_1)) sowie im angeregten Triplett-Zustand (NMI(T_1)) erklärt werden. Der ladungsgetrennte Zustand wird dabei in polaren Lösungsmitteln besser stabilisiert. Die Geschwindigkeitskonstanten für den Ladungstransfer und Ladungsrekombination hängt nicht nur von der Polarität des Lösungsmittels ab, sondern wird ebenfalls durch die Länge des Linkers bestimmt. Im Fall von Polyetherlinkern spielt ebenfalls die elektronische Kopplung eine Rolle.



NMI-L-PT
 $L = C_6H_{16}, C_{11}H_{22}, (C_2H_4O)_3C_2H_4$

Abbildung 5.28: Untersuchte NMI-Linker-PT-Diaden nach Cho.

Weiterhin werden Naphthalimide als Acceptor- und Donoreinheiten in lichtsammelnden Antennen verwendet.^[33,115] Flamigni und Würthner haben sich mit der photophysikalischen Charakterisierung eines lichtsammelnden Tetra-Naphthalimid-Perylenbisimid-Arrays (PBI-NMI₄) beschäftigt, um Aufschluss über die Konkurrenzprozesse zu geben, die eine hocheffiziente Energiegewinnung und -speicherung von Anregungsenergie im Antennensystem PBI-NMI₄ verhindern (**Abbildung 5.29**). Die angeregten Singulett-Zustände PBI(S_1) und NMI(S_1) und der ladungsgetrennte Zustand PBI⁻-NMI₄⁺ wurden als Reaktionszwischenprodukte identifiziert. Der CS-Zustand PBI⁻-NMI₄⁺ zerfällt schneller als erwartet und verhindert so die Rückreaktion zum angeregten Singulett-Zustand des PBI.^[116]

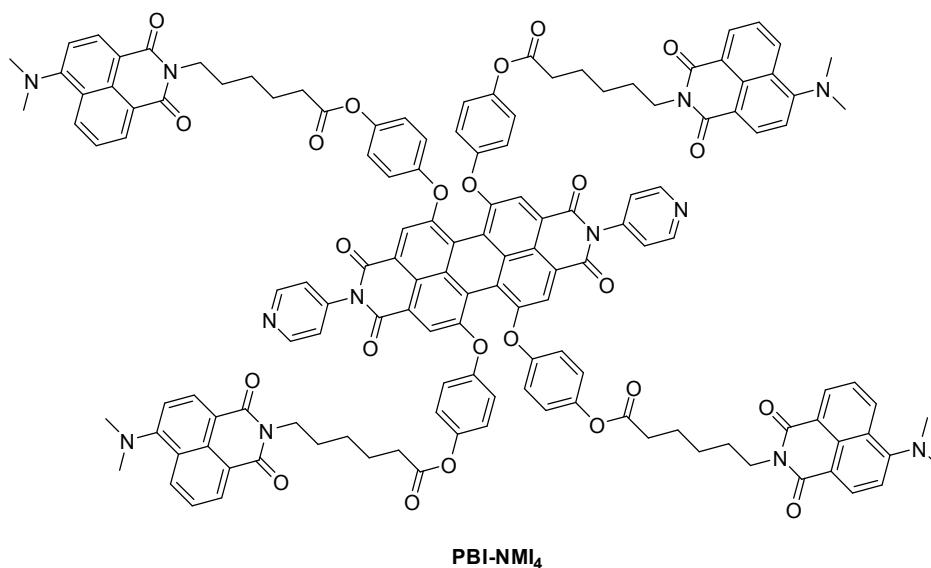
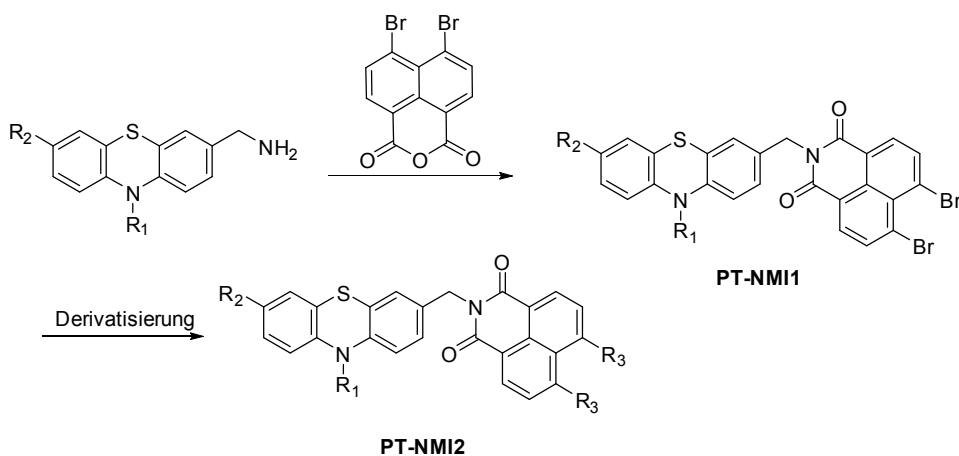


Abbildung 5.29: Lichtsammelnder Tetra-Naphthalimid-Perylenbisimid-Array nach Flamigni und Würthner.

5.4.2 Zielsetzung und Synthesekonzept von 1,3-Dioxo-1H,3H-benzo[de]isochromen-6,7-dicarbonitril 14e

Das Ziel dieses Projektes war die Synthese von neuartigen Naphthalimidsubstituierten Phenothiazinderivaten und die Untersuchung ihrer elektronischen Eigenschaften (**Schema 5.34**). Die Kombination aus dem elektronenreichen Phenothiazin als Donor- und dem elektronenarmen Naphthalimid als Acceptoreinheit stellt ein vielversprechendes Konzept zur Entwicklung von Elektronentransportmaterialien mit hoher Quanteneffizienz und einer guten Elektronenaffinität dar.

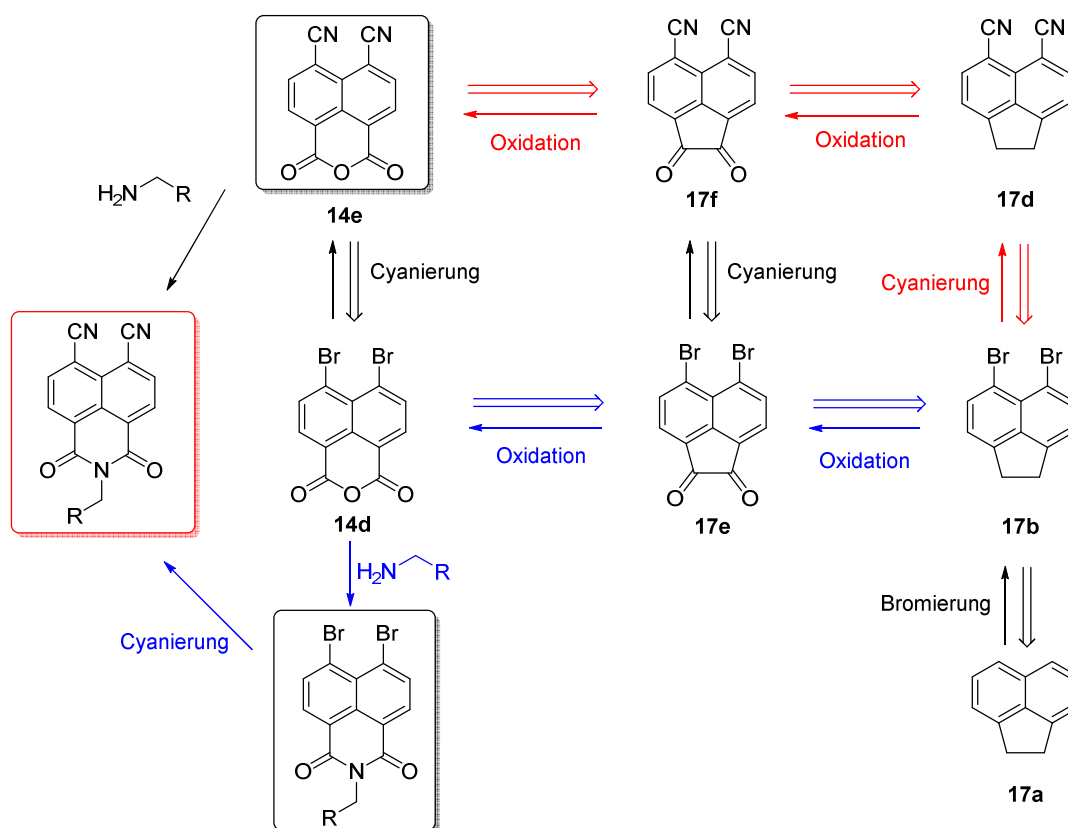


Schema 5.34: Synthese und mögliche Derivatisierung der Phenothiazin-Naphthalimid-Diade.

Ausgehend von **PT-NMI1** kann eine Erweiterung des Chromophors mittels Kreuzkupplungen

erreicht werden. Ebenso können Cyanosubstituenten am Naphthalimid mittels der Buchwald-Methode eingeführt werden.^[117] Das erhöht den elektronenziehenden Charakter des Acceptors, was zu einem niedrigeren Oxidationspotential führen soll. Diese Systeme sind wegen des möglichen photoinduzierten Elektronentransfers sowohl für die Photovoltaik als auch die Organische Spintronik von Interesse.

Die Synthese der neuen elektronenarmen Acceptoreinheit 1,3-Dioxo-1*H*,3*H*-benzo[*de*]isochromen-6,7-dicarbonitril (**14e**) sollte ausgehend vom Acenaphthen erfolgen. Dabei sind mehrere Syntheserouten denkbar (**Schema 5.35**). Beim ersten Syntheseweg (rot) wird zunächst das Acenaphthen (**17a**) zu **17b** bromiert, dann das Dibromacenaphthen cyaniiert und anschließend zum Anhydridacceptor **14e** oxidiert. Die zweite Syntheseroute (blau) beginnt mit einer Bromierung, gefolgt von einer Oxidation zum **14d** und einer Cyanierung zum gewünschten Anhydridintermediat **14e**.

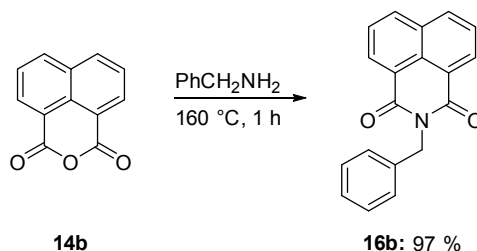


Schema 5.35: Mögliche Syntheserouten zum Anhydridacceptor **14e**.

Das so erhaltene Anhydridderivat **14e** sollte mit verschiedenen Amin-funktionalisierten Phenothiazinderivaten **5** als Donoren zu den gewünschten Naphthalimid-Phenothiazin-Diaden **16** gekoppelt werden.

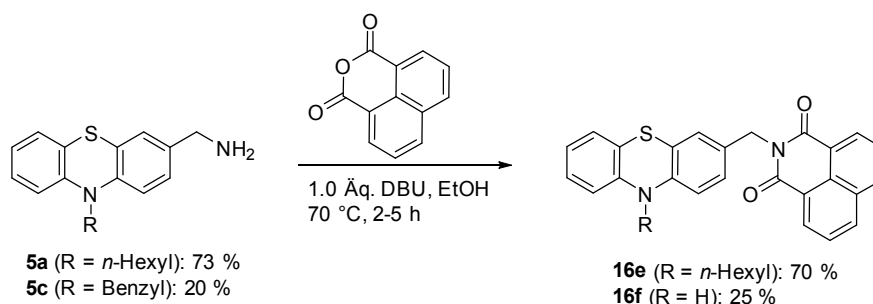
5.4.3 Durchgeführte Synthesen

Zunächst wurde das literaturbekannte Naphthalimidderivat **16b** in sehr guten Ausbeuten synthetisiert (**Schema 5.36**). Die Umsetzung erfolgte mit einem Überschuss an Benzylamin ohne weiteres Lösungsmittel. Das Derivat **16b** sollte als Referenzsubstanz für Naphthalimid-Phenothiazin-Diaden dienen und in Kooperation mit dem Forschungszentrum Jülich an verschiedene Metalloberflächen angebracht und mittels STM untersucht werden.



Schema 5.36: Synthese der Referenzsubstanz 2-Benzyl-1*H*-benzo[*de*]isoquinoline-1,3(2*H*)-dion (**16b**).

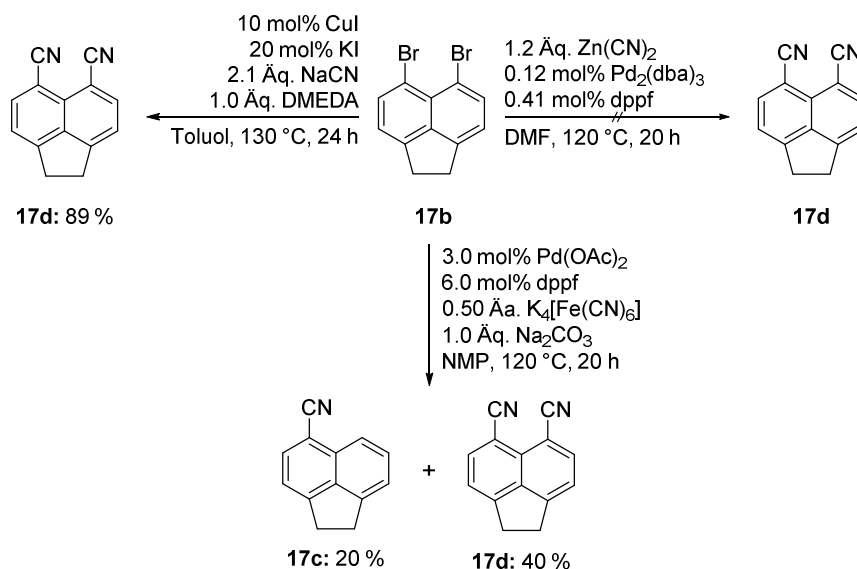
Anschließend wurde das kommerziell erwerbliche Naphthalsäureanhydrid, 1*H*,3*H*-Benzo[*de*]isochromen-1,3-dion (**14b**) mit den Aminphenothiazinen **5a** und **5c** unter milderen Reaktionsbedingungen umgesetzt. Die Amidkupplung in Ethanol lieferte die Phenothiazin-Naphthalimid-Diaden **16e** und **16f** in guter bzw. niedriger Ausbeute (**Schema 5.37**). Zur Deprotonierung der Aminsalze **5a** und **5c** wurde ein Äquivalent DBU eingesetzt.



Schema 5.37: Synthese der Phenothiazin-Naphthalimid-Diaden **16e** und **16f**.

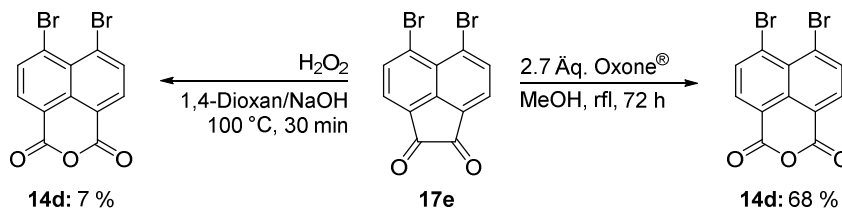
Dabei ist die verringerte Ausbeute an **16f** auf die Abspaltung des Benzylrests am Phenothiazinstickstoff während der säulenchromatographischen Reinigung zurückzuführen. Das dibromierte Anhydrid **14d** wurde ausgehend von Acenaphthen (**17a**) dargestellt. Die Syntheseroute über die Cyanierung des Dibromacenaphthens mit anschließender Oxidation (rot) konnte nicht realisiert werden (**Schema 5.35**). Eine Cyanierung mit Zinkcyanid ausgehend vom **17b** führte nicht zum gewünschten Derivat **18b** (**Schema 5.38**). Bei der Beller-Cyanierung^[118] mit Kaliumhexacyanoferrat(II) konnte nach der Erhöhung der Katalysatorbeladung und Änderung der Reinigungsbedingungen ein Gemisch aus **17c** und

17d in mäßiger Ausbeute isoliert werden. Eine andere Methode der Cyanierung wurde von der Gruppe um Buchwald beschrieben.^[117] Dabei wird eine kupferkatalysierte Halogenaustausch-Cyanierung von Arylbromiden mit Kaliumiodid und Natriumcyanid durchgeführt (**Schema 5.38**). Diese Cyanierung ergab das 1,2-Dihydroacenaphthylen-5,6-dicarbonitril (**17d**) in 89 % Ausbeute. Leider konnte die Cyanierung nach Buchwald in späteren Versuchen nicht mehr reproduziert werden. Nach dem Evaluieren von Kupfer- und Kaliumiodid sowie Natriumcyanid lag die Vermutung nahe, dass der Ligand DMEDA mit der Zeit Wasser gezogen hat, was die Umsetzung zum Cyanid verhindert hat.



Schema 5.38: Diverse Cyanierungsversuche des Dibromacenaphthens **17b**.

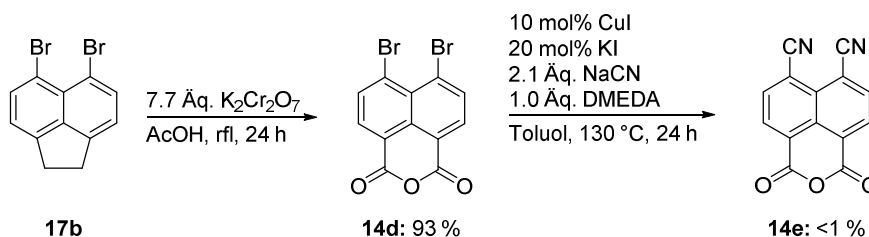
Daraufhin wurde der zweite Syntheseweg (blau) gewählt (**Schema 5.35**). Das Dibromacenaphthen **17b** wurde zunächst mit Chrom(VI)oxid zum Diketon **17e** oxidiert, gefolgt von einer zweiten Oxidation zum Anhydrid **14d**. Dabei wurden verschiedene Oxidationsmittel evaluiert. Die Oxidation mit Wasserstoffperoxid ergab eine Ausbeute von 7 %. Bei der Umsetzung von **17e** mit Oxone[®] wurde eine Ausbeute von 68 % erreicht (**Schema 5.39**).



Schema 5.39: Oxidation des 5,6-Dibromacenaphthylen-1,2-dions **17e** zum Anhydridderivat **14d**.

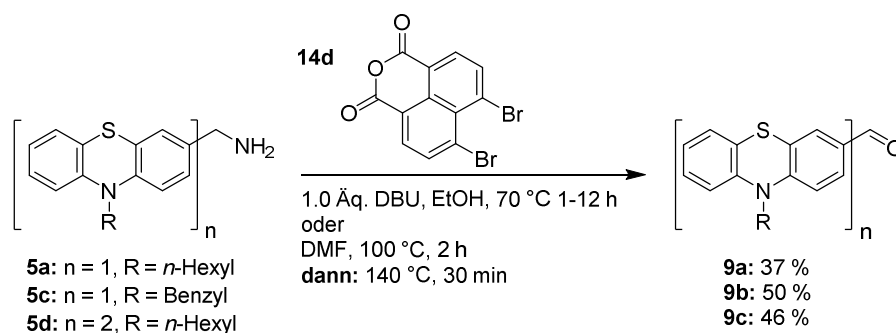
Zur Optimierung der Syntheseroute wurde die Oxidation des Dibromacenaphthens **17b** zum

Anhydrid **14d** mit Kaliumdichromat in einem Schritt durchgeführt (**Schema 5.40**). Die anschließende kupferkatalysierte Cyanierung mit Natriumcyanid ergab lediglich Spuren des gewünschten Derivats **14e**,^[117] die massenspektrometrisch nachgewiesen werden konnten.



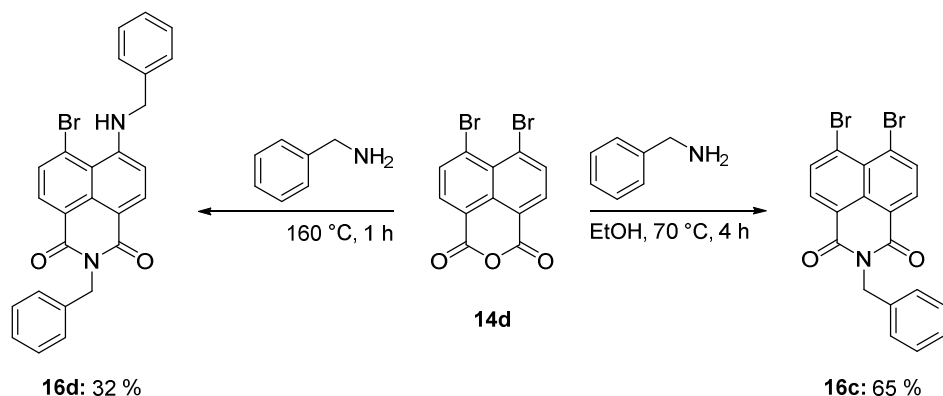
Schema 5.40: Oxidation von Dibromacenaphthen **14d** mit Kaliumdichromat.

Das gewünschte Zwischenprodukt **14d** wurde teilweise im Rahmen der Bachelorarbeit von Laura Mayer mit den entsprechenden aminfunktionalisierten Phenothiazinderivaten **5** umgesetzt. Aufgrund der geringen Löslichkeit von **14d** wurde die Reaktion in polaren Lösungsmitteln wie DMF und Ethanol durchgeführt. Die Reaktionszeit und Temperatur wurden variiert, zusätzlich wurde DBU als Base eingesetzt. In allen Fällen wurden oxidierte Phenothiazinderivate, die Phenothiazin-3-carbaldehyde **9a-c**, in moderaten Ausbeuten erhalten (**Schema 5.41**). Die Änderung der Reaktionsbedingungen wie Lösungsmittel, Zeit und Temperatur führte ebenfalls nicht zu den gewünschten bromierten Naphthalimid-Phenothiazin-Diaden. 6,7-Dibrom-1*H*,3*H*-benzo[*de*]isochromen-1,3-dion (**14d**) reagiert offenbar in dieser Umsetzung als Oxidationsmittel.



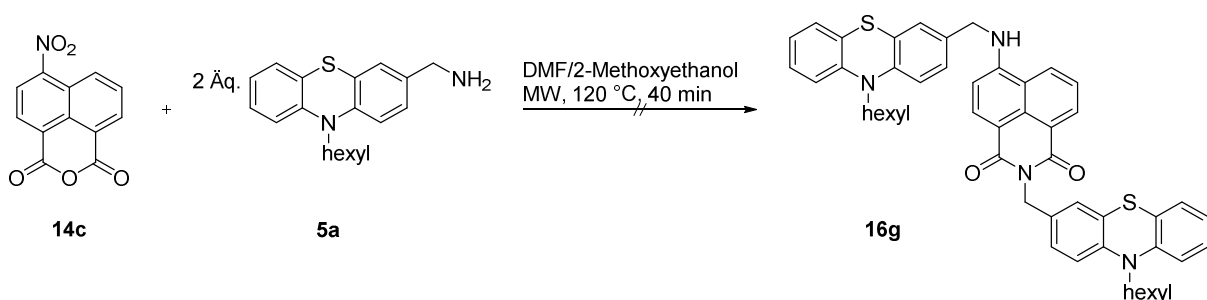
Schema 5.41: Umsetzung der Phenothiazinmethylenamine **5** mit 6,7-Dibrom-1*H*,3*H*-benzo[*de*]isochromen-1,3-dion (**14d**).

Bei der Reaktion des Anhydrids **14d** mit Benzylamin (**13a**) in Ethanol konnte das Dibromnaphthalimidbenzylderivat **16c** in moderater Ausbeute isoliert werden (**Schema 5.42**). Bei der Reaktion des Anhydrids **14d** mit einem Überschuss an Benzylamin (**13a**) konnte ein neues Benzyl-naphthalimidderivat **16d** isoliert werden. Dieses Derivat zeigt eine ausgeprägte Solvatochromie.



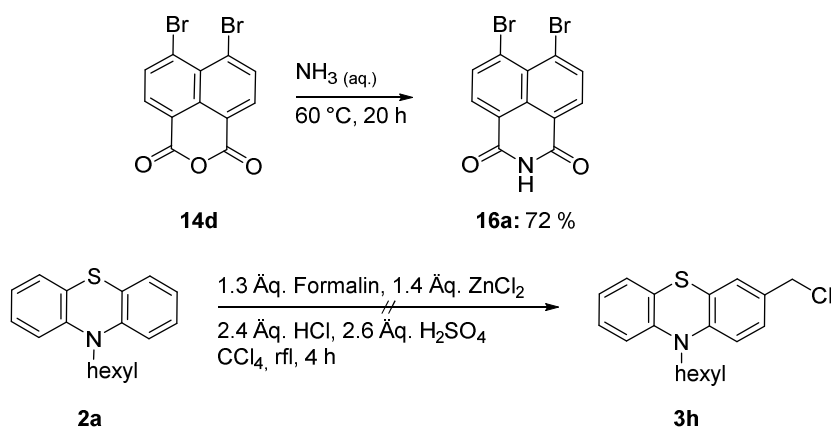
Schema 5.42: Synthese eines Dibromnaphthalimidbenzylderivates **16c**.

Eine weitere Methode der Amidkupplung ist eine mikrowellengestützte Umsetzung vom Nitroanhydrid **14c** mit dem Phenothiazinaminderivat **5a** (**Schema 5.43**). Dabei sollte ein neuartiges Donor-Acceptor-Donor-System **16g** vergleichbar zu **16d** hergestellt werden. Leider konnte die Triade nur mit Nebenprodukten verunreinigt isoliert werden.^[119]



Schema 5.43: Syntheseversuch der mikrowellengestützten Amidkupplung.

Eine andere Synthesemöglichkeit geht von Chlormethylphenothiazinderivat **3h** und Imidderivat **16a** aus. Die Reaktion des Anhydrids **14d** mit wässrigem Ammoniak lieferte das gewünschte Imid **16a** in guter Ausbeute (**Schema 5.44**). Die Chlormethylierung des hexylierten Phenothiazinderivats **2a** mit Formalin und Zinkchlorid schlug fehl.



Schema 5.44: Versuchte Synthese des Chlormethylphenothiazinderivats **3h**.

5.4.4 Strukturaufklärung

Die dargestellten NMI-Derivate wurden mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-, 135-DEPT-, IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse eindeutig charakterisiert. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von 2-((10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methyl)-1*H*-benzo[*de*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion (**16e**) werden hier exemplarisch erläutert. In **Abbildung 5.30** ist der ^1H -NMR-Lokantensatz für die Verbindung **16e** dargestellt.

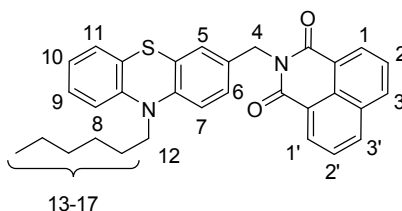


Abbildung 5.30: ^1H -NMR-Lokantensatz von 2-((10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methyl)-1*H*-benzo[*de*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion (**16e**).

Im aliphatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums sind die typischen Signale der Hexylgruppe H^{12-17} zu beobachten (**Abbildung 5.31**). Das Signal der Wasserstoffkerne H^4 der Methylenbrücke sind bei einer chemischen Verschiebung von δ 5.27 als ein Singulett zu finden. Die aromatischen Protone des Phenothiazindonors H^{5-11} verursachen die Multipletts im Bereich von δ 6.74 bis 7.42. Der Naphthalimidacceptor zeigt aufgrund der Spiegelebene je nur einen Signalsatz für die Wasserstoffkerne $\text{H}^{1-3/1'-3'}$. Das Triplett vom Dublett bei δ 7.72 kann den Protonen $\text{H}^{2/2'}$ zugeordnet werden. Die Wasserstoffkerne $\text{H}^{1/1'}$ und $\text{H}^{3/3'}$ ergeben jeweils ein Dublett vom Dublett bei δ 8.17 bzw. 8.59.

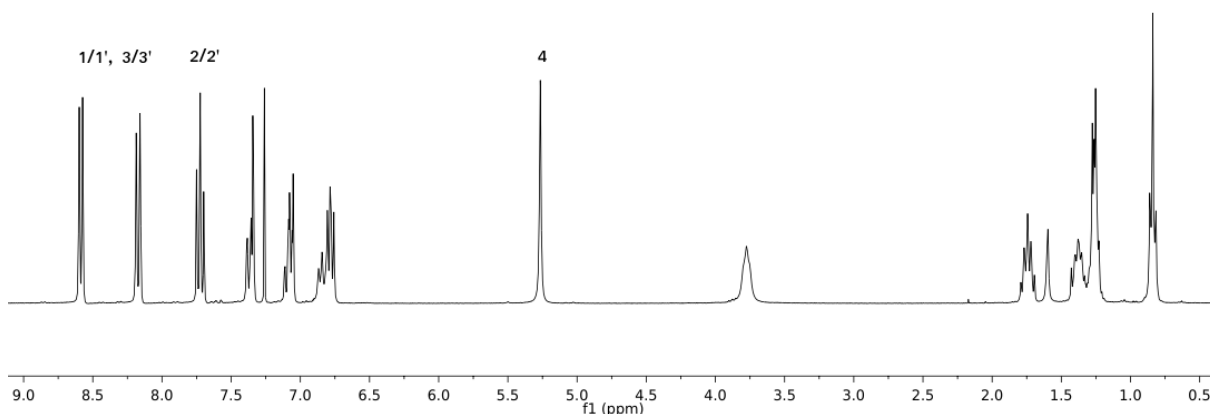


Abbildung 5.31: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von 2-((10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methyl)-1*H*-benzo[*de*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion (**16e**) (aufgenommen in Chloroform-*d* bei 300 MHz, 298 K).

Der ^{13}C -NMR-Lokantensatz ist in der **Abbildung 5.32** zu sehen.

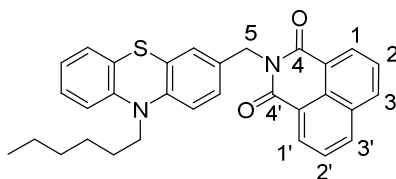


Abbildung 5.32: ^{13}C -NMR-Lokantensatz von 2-((10-Hexyl-10H-phenothiazin-3-yl)methyl)-1H-benzo[de]-isochinolin-1,3(2H)-dion (**16e**).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind ebenfalls die typischen Signale der Kohlenstoffkerne der Hexylgruppe im aliphatischen Bereich sichtbar (**Abbildung 5.33**). Die Kohlenstoffkerne der Methylenbrücke C^5 verursachen ein Signal bei δ 42.8. Die quartären Imidkohlenstoffkerne $\text{C}^{4,4'}$ sind aufgrund der abschirmenden Wirkung der Imidgruppe am weitesten tieffeldverschoben und sind bei einer chemischen Verschiebung von δ 164.3 zu finden. Die Signale bei δ 131.7 und 134.1 können den tertiären Kohlenstoffkernen $\text{C}^{1-3/1'-3'}$ des Naphthalimids zugeordnet werden. Die tertiären Kohlenstoffkerne des Phenothiazins verursachen die Signale zwischen δ 115.2 und 128.5.

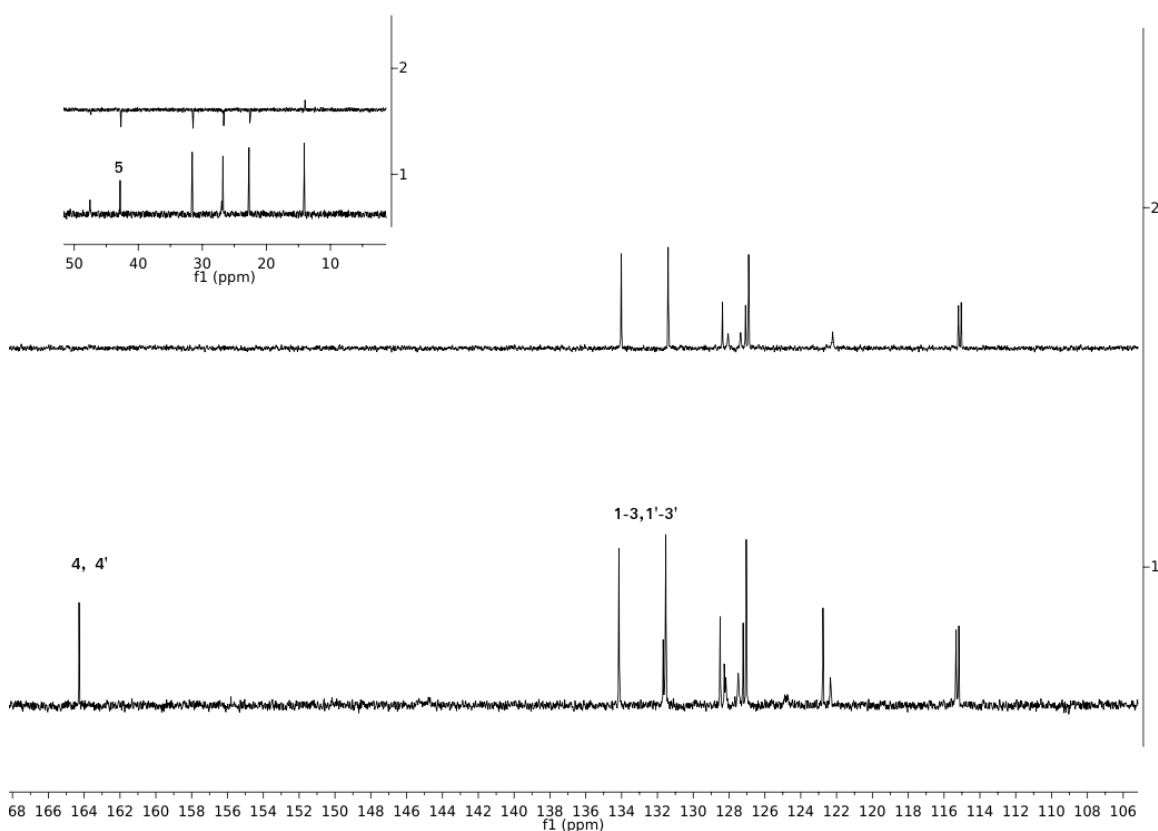


Abbildung 5.33: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum (unten) sowie 135-DEPT-Spektrum (oben) von 2-((10-Hexyl-10H-phenothiazin-3-yl)methyl)-1H-benzo[de]isochinolin-1,3(2H)-dion (**16e**) (aufgenommen in Chloroform-d bei 75 MHz, 298 K).

5.4.5 Photophysikalische und elektrochemische Eigenschaften

Die photophysikalischen Eigenschaften der synthetisierten NMI-PT-Diaden wurden mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Dazu wurden zuerst die Absorptionseigenschaften von **16b**, **e** und **f** in Dichlormethan bestimmt (**Abbildung 5.34**). Die ermittelten Absorptionsmaxima sind in der **Tabelle 5.6** zusammengefasst. Alle Diaden zeigen mehrere Absorptionsmaxima im UV-Bereich bei 236 bis 259 nm und 334 bis 350 nm. Dabei können die Absorptionssignale den jeweiligen Phenothiazin- und Naphthalimideinheiten zugeordnet werden.

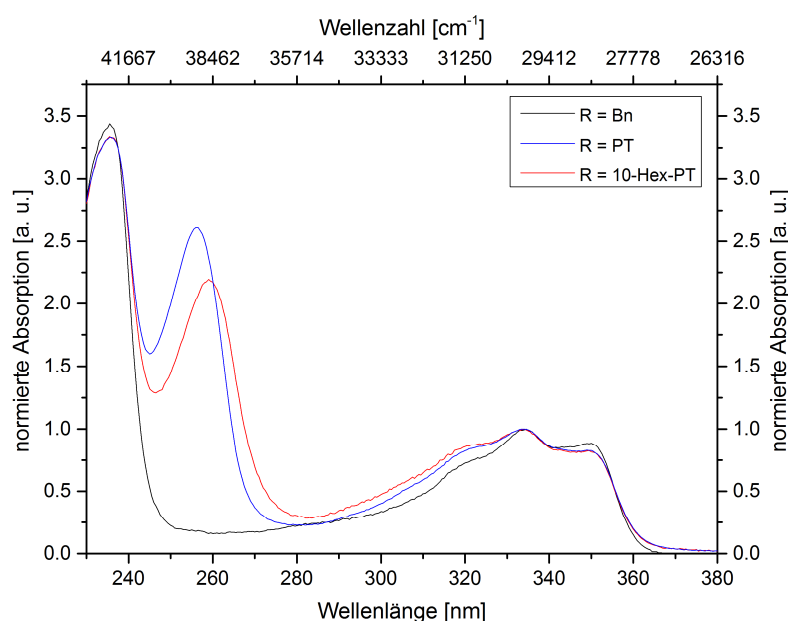


Abbildung 5.34: UV/Vis-Absorptionsspektren der Naphthalimid-Donor-Diaden **16**. Aufgenommen in DCM, $c(\mathbf{16}) = 10^{-5} \text{ M}$, $T = 293 \text{ K}$.

Das Absorptionsmaximum von **16f** liegt bei 256 nm mit dem höchsten Absorptionskoeffizienten von $44100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ und ist dem Phenothiazindonor zuzuordnen. Die Bande der Phenothiazineinheit mit einem Hexylrest **16e** ist leicht bathochrom zu 259 nm verschoben. Alle Verbindungen zeigen ein Absorptionsmaximum bei 334 nm, welches dem Naphthalimidacceptor zugeordnet werden kann. Bei der Verbindung **16b** ist kein Absorptionsmaximum im Bereich von 255 bis 260 nm zu beobachten, was die Zuordnung der Bande zur Phenothiazineinheit bestätigt. Zusätzlich zeigt **16b** ein weiteres Maximum bei 350 nm, welches der Absorption des Acceptors zugeordnet werden kann. Die Verbindungen **16e** und **16f** zeigen in diesem Bereich nur eine Schulter. Eine weitere Schulter kann bei allen

Verbindungen bei 320 nm beobachtet werden.

Tabelle 5.6. UV/Vis-Absorptionsdaten der **NMI-Donor-Diaden**. Aufgenommen in DCM, $T = 293\text{ K}$, $c(\mathbf{16}) = 10^{-5}\text{ M}$.

Verbindung	R	$\lambda_{\text{max,Abs}} [\text{nm}]$ ($\epsilon [\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}]$)
16e	10- <i>n</i> -Hexyl-Phenothiazin	236 (53500), 259 (35200), 320 (sh, 13600), 334 (16000), 350 ^a (sh, 13000)
16f	10 <i>H</i> -Phenothiazin	236 (56500), 256 (44100), 320 (sh, 13900), 334 (16900), 350 ^a (sh, 13900)
16b	Phenyl	236 (34600), 320 (sh, 10000), 334 (10100), 350 (9100)
5a	-	260, 314 ^[54]

^a Schulter der längstwelligen Bande

Die Phenothiazin-NMI-Diaden **16b** und **16f** zeigen keine detektierbare Fluoreszenz in Lösung. Für Verbindung **16e** konnte eine Fluoreszenz in Dichlormethan detektiert werden. Das Emissionsmaximum liegt bei 547 nm, womit sich eine Stokes-Verschiebung von 11660 cm^{-1} ergibt (**Abbildung 5.35**).

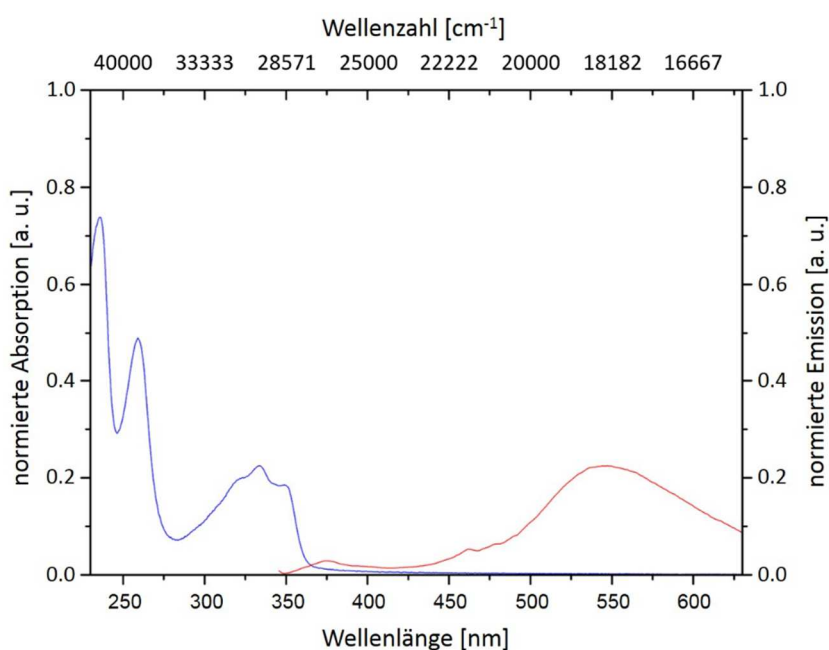


Abbildung 5.35: UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum von **16e**. Aufgenommen in DCM, $c(\mathbf{16e}) = 11.8 \cdot 10^{-5}\text{ M}$, $T = 293\text{ K}$.

Bei den Verbindungen **16b** und **16e** ist Fluoreszenz im Festkörper zu beobachten (**Abbildung 5.36**). Das Benzyl-substituierte NMI **16b** zeigt eine blaue Fluoreszenz im Festkörper, wohingegen die Phenothiazin-NMI-Diade **16e** eine orangegelbe Fluoreszenz ausweist. Das unsubstituierte Phenothiazin-NMI **16f** zeigt keine Fluoreszenz im Festkörper.



Abbildung 5.36: Festkörperfluoreszenz von **16b**, **16e**, und **16f** bei $\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm.

Die Festkörperfluoreszenz von **16e** wurde genauer untersucht. Bei einer Anregungswellenlänge von 390 nm wurde ein Emissionsmaximum bei 606 nm detektiert, was den Farbeindruck orange gut wiedergibt (**Abbildung 5.37**).

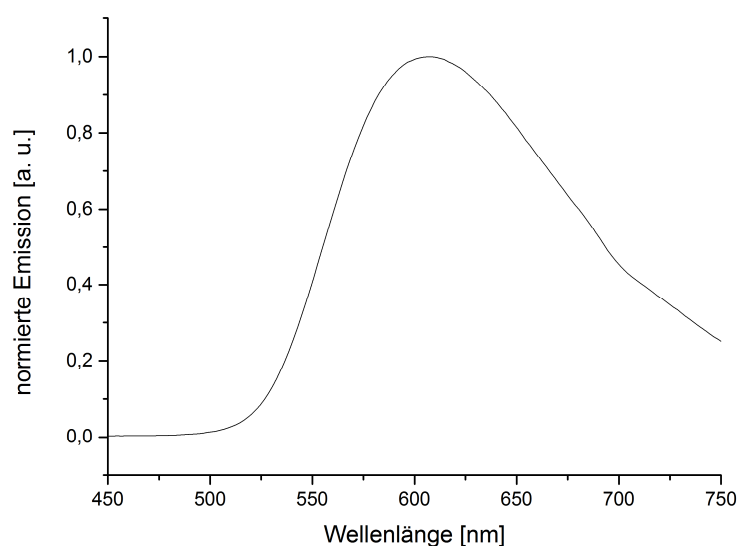


Abbildung 5.37: Emissionsspektrum von **16e** im Festkörper ($\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm, $T = 293$ K).

Das 4-Aminobenzyl-1,8-naphthalimidderivat **16d** besitzt mit dem elektronenschiebenden Aminosubstituenten und der elektronenziehenden Imidfunktionalität ein Push-Pull-System, das einen internen Ladungstransfer (ICT, engl.: internal charge transfer) im angeregten Zustand verursacht. Dieser ICT-Übergang, der zu einem großen Dipol im angeregtem Zustand und damit zu breiten Absorptions- und Emissionsbanden führt, ist stark

lösungsmittelabhängig.^[101] Dipolare Lösungsmittel stabilisieren den ICT besser als unpolare Lösungsmittel. So zeigt das Derivat **16d** eine ausgeprägte Solvatochromie. Mit zunehmender Lösungsmittelpolarität lässt sich eine deutliche Rotverschiebung der Emission beobachten. Dabei verändert sich die Emission von blau in Tetrachlorkohlenstoff über türkis in Ether, grün in Aceton nach leuchtend gelb in Methanol (**Abbildung 5.38**). Es handelt sich hierbei um eine positive Emissionssolvatochromie. Dieser Effekt konnte nicht quantitativ untersucht werden, da die Substanz **16d** nicht in ausreichender Reinheit isoliert werden konnte.



Abbildung 5.38: Fluoreszenz von 2-Benzyl-6-(benzylamino)-7-brom-1H-benzo[de]isochinolin-1,3(2H)-dion (**16d**) mit zunehmender Lösungsmittelpolarität (von links nach rechts: CCl₄, Toluol, EtOAc, Aceton, Pyridin, AcOH, EtOH; $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$).

Mittels Cyclovoltammetrie wurden die Redoxpotentiale der Phenothiazin-Naphthalimid-Diaden **16e** und **16f** quantifiziert. Das Cyclovoltammogramm der Verbindung **16e** ist hier exemplarisch für die synthetisierten Diaden dargestellt und zeigt jeweils eine reversible Ein-Elektron-Oxidation und -Reduktion (**Abbildung 5.39**). Der Peak im kathodischen Bereich bei -1367 mV kann der Reduktion des Naphthalimidrests zugeordnet werden. Das Oxidationspotential der Phenothiazineinheit erscheint bei 724 mV, vergleichbar mit dem Potential des substituierten Phenothiazinderivats **5a** ($E_0^{0/+1} = 743 \text{ mV}$).^[65]

Das Reduktionspotential der Naphthalimideinheit liegt bei allen Beispielen im nahezu gleichen Bereich. Ebenso ist das Oxidationspotential der hexylierten Phenothiazineinheit **16e** vergleichbar mit dem Potential des (10-Hexyl-10H-phenothiazin-3-yl)methanamins (**5a**). Dies gilt auch für die Oxidationspotentiale der Phenothiazinderivate **1b** und **16f** mit dem unsubstituierten Stickstoffatom.

Die Lage der Oxidationspotentiale werden moderat vom Substitutionsmuster des Phenothiazindonors beeinflusst, wohingegen die Reduktionspotentiale des Naphthalimidacceptors kaum vom Substitutionsmuster des Phenothiazins abhängig sind. Die Methyleneinheit zwischen dem Donor und Acceptor unterbricht die Konjugation der beiden

Einheiten und verhindert so die Delokalisierung der Elektronen innerhalb der Diade.

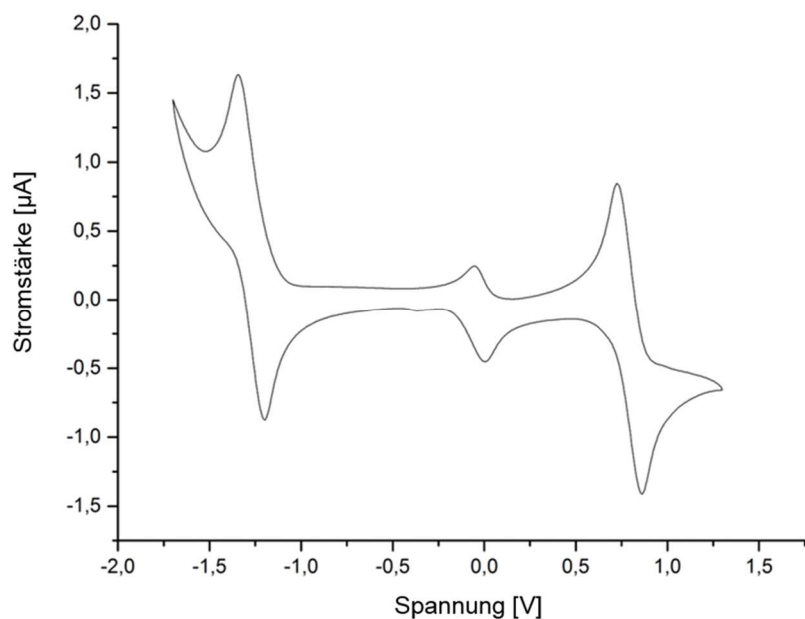


Abbildung 5.39: Cyclovoltammogramm von **16e** aufgenommen in DCM ($T = 293\text{ K}$, Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl Referenzelektrode, $\nu = 100\text{ mV/s}$, Standard - Decamethylferrocen, Elektrolyt 0.1 M $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_6]$).

Die ermittelten Redoxpotentiale der Phenothiazin-Naphthalimidderivate **16e** und **16f**, sowie der Vergleichsverbindungen **16b**, **5a** und $1H$ -Phenothiazin (**1b**), sind in **Tabelle 5.7** zusammengefasst.

Tabelle 5.7: Cyclovoltammetrisch bestimmte Oxidations- und Reduktionspotentiale der NMI-Donor-Diaden **16b**, **e** und **f** sowie der Vergleichsverbindungen **1b** und **5a**.

Verbindung	$E_{0^{0/+1}} [\text{mV}]^a$	$E_{0^{0/-1}} [\text{mV}]^a$
5a ^[65]	743	-
16b	-	-1353
1b	547	-
16f	571	-1365
16e	724	-1367

^aAufgenommen in DCM, $T = 293\text{ K}$, 0.1 M Elektrolyt $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode.

Ausgehend von den experimentell ermittelten Oxidations- bzw. Reduktionspotentialen der NMIs wurden die HOMO- und LUMO-Energieniveaus nach Gleichung (1) im Kapitel 5.3.4 berechnet und die entsprechenden HOMO-LUMO-Abstände ΔE bestimmt (**Tabelle 5.8**).

Tabelle 5.8: Berechnete HOMO- und LUMO-Energieniveaus sowie HOMO-LUMO-Abstand der NMIs.

Verbindung	HOMO [eV]	LUMO [eV]	HOMO-LUMO-Abstand ΔE [eV]
16f	-5.37	-3.44	1.94
16e	-5.52	-3.43	2.09

Das HOMO-Energieniveau von **16f** liegt bei -5.37 eV und das LUMO-Niveau bei -3.44 eV. Im Vergleich dazu liegen das HOMO- sowie das LUMO-Grenzorbital von **16e** bei niedrigeren Energien von -5.52 eV bzw. -3.43 eV, was auf den Hexylsubstituenten am Phenothiazin zurückzuführen ist. Die Energiedifferenz ΔE zwischen dem HOMO- und dem LUMO-Grenzorbital beider NMIs beträgt ca. 2 eV und ist im Vergleich zu der Differenz ΔE der NDIs (ca. 1.3 eV) etwas größer. Auch im Fall von NMIs macht die relativ geringe Energielücke ΔE zwischen dem besetzten und unbesetzten Band diese Beispiele zu guten Kandidaten im Einsatz in der Halbleitertechnik und für OLEDs.

5.4.6 Intramolekularer photoinduzierter Elektronentransfer (PET)

Mithilfe der Rehm-Weller-Abschätzung wurden die hergestellten NMI-Diaden auf die Wahrscheinlichkeit des PETs untersucht und die freie Gibbs'sche-Enthalpie nach der Gleichung (2) (Kapitel 5.3.5) näherungsweise bestimmt.

$$\Delta G_{\text{PET}} = E_{\text{Ox}} - E_{\text{Red}} - \Delta E_{00} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{\text{DA}}} \quad (2)$$

Nach dem Einsetzen aller Konstanten und der ermittelten Werte in Gleichung (2) wurde die freie Gibbs'sche-Enthalpie des PET-Prozesses ermittelt und in der folgenden Tabelle zusammengefasst (**Tabelle 5.9**).

Tabelle 5.9: Berechnete freie Gibbs'sche-Enthalpie ΔG_{PET} des PET-Prozesses für die Verbindungen **16e** und **16f**.

Verbindung	R	$E_0^{0/+1}$ [V]	$E_0^{0/-1}$ [V]	ΔE_{00} [eV]	r_{DA} [Å]	ΔG_{PET} [eV]
16e	10- <i>n</i> -Hexyl-phenothiazin	0.724	-1.367	3.41	7.0	-1.549
16f	10 <i>H</i> -Phenothiazin	0.571	-1.365	3.44	6.9	-1.738

Die exergonischen Werte der freien Gibbs'schen-Enthalpie ΔG_{PET} deuten darauf hin, dass photoinduzierte Elektronentransferprozesse unter Bildung von solvensseparierten Ionenpaaren thermodynamisch wahrscheinlich sind. Für methylenverbrückte NMI-Phenothiazin-Diaden ist eine Löschung der Fluoreszenz über PET-Prozesse bekannt.^[114]

5.4.7 *Quantenchemische Betrachtung*

Das Absorptionsverhalten der untersuchten NMI-Diaden wurden mittels quantenchemischer Rechnungen betrachtet und anschließend mit den experimentell ermittelten Daten verglichen. Dazu wurden eine Geometrieoptimierung des elektronischen Grundzustands mit Gaussian16 unter Verwendung des B3LYP-Funktional^[95] und des Pople 6-311G**-Basissatzes^[96] durchgeführt. Da die experimentelle Bestimmung der photophysikalischen Eigenschaften in Dichlormethan durchgeführt wurde, erfolgten die theoretischen Betrachtungen unter Anwendung des polarisierbaren Kontinuumsmodells (PCM) mit Dichlormethan als Lösungsmittel.^[97] Danach wurden zeitabhängige DFT-Rechnungen (TD-DFT-Rechnungen) zur Bestimmung der Anregungszustände mit dem Funktional B3LYP bzw. CAM-B3LYP^[99] und dem Basissatz 6-311++G** durchgeführt.

Die experimentellen Daten der Verbindung **16b** konnten gut mit dem Funktional B3LYP und dem Basissatz 6-311++G** reproduziert werden (**Tabelle 5.10**). Die längstwellige Bande bei 350 nm ist ein reiner HOMO-LUMO-Übergang mit der größten Oszillatorenstärke. Die anderen berechneten Anregungszustände setzen sich aus mehreren Übergängen mit jeweils zwei bis vier Konfigurationen zusammen. Beim zweiten angeregten Zustand ist der dominante Übergang HOMO-1 → LUMO (338 nm), beim dritten HOMO-3 → LUMO (315 nm) und beim vierten Anregungszustand HOMO-7 → LUMO (237 nm).

Bei den Phenothiazin-substituierten NMIs **16e** und **16f** erscheinen die berechneten Banden bei 346 und 325 nm im experimentellen UV/Vis-Spektrum als Schultern bei 350 bzw. 320 nm und sind in der **Tabelle 5.10** als Bereich angegeben (Anregungszustand 1 und 3).

In der **Abbildung 5.40** sind ausgewählte berechnete Kohn-Sham Orbitale der Verbindung **16e** dargestellt. Der längstwellige Übergang bei 350 nm ist ein reiner HOMO-LUMO-Übergang. Beim zweiten angeregten Übergang ist dominanter Beitrag HOMO-2 nach LUMO, was einem π - π^* -Übergang entspricht.

Tabelle 5.10: TD-DFT-Berechnungen (B3LYP 6-311++G**) der Absorptionsmaxima für die NMI-Diaden **16b**, **f** und **e** unter Anwendung von PCM in DCM als Lösungsmittel, durchgeführt von Dr. B. Mayer.

Verbindung	Anregungszustand	Exp. $\lambda_{\text{max,Abs}}^a$ [nm]	Ber. $\lambda_{\text{max,Abs}}^a$ [nm]	Oszillatoren- stärke	Dominante Beiträge
16b	1	350	346	0.2823	HOMO → LUMO 98 %
	2	334	338	0.0001	HOMO-1 → LUMO 97 %
	3	320 ^b	325	0.0013	HOMO-2 → LUMO 75 % HOMO-4 → LUMO 24 %
			318	0.0002	HOMO-4 → LUMO 73 % HOMO-2 → LUMO 25 %
			315	0.0411	HOMO-3 → LUMO 86 % HOMO → LUMO+2 9 %
	4	236	288	0.0349	HOMO-5 → LUMO 67 % HOMO-6 → LUMO 21 % HOMO → LUMO+2 7 % HOMO-4 → LUMO+1 2 %
			272	0.0133	HOMO-6 → LUMO 68 % HOMO-5 → LUMO 18 % HOMO → LUMO+2 6 % HOMO-4 → LUMO+1 3 %
			256	0.0009	HOMO → LUMO+1 70 % HOMO-7 → LUMO 28 %
			237	0.1118	HOMO-7 → LUMO 53 % HOMO → LUMO+2 16 % HOMO → LUMO+1 14 %
16e^a	1	350 ^b	346	0.0006	HOMO → LUMO 97 %
	2	334	323	0.0834	HOMO → LUMO+3 62 % HOMO → LUMO+1 16 % HOMO → LUMO+2 7 % HOMO-2 → LUMO 6 %
	3	320 ^b	318	0.3230	HOMO-2 → LUMO 90 % HOMO → LUMO+3 4 %
	4	256	295	0.0592	HOMO-5 → LUMO 80 % HOMO-2 → LUMO+2 10 % HOMO-2 → LUMO+1 5 %
			288	0.0317	HOMO → LUMO+5 79 % HOMO → LUMO+6 6 %
			279	0.1735	HOMO → LUMO+9 41.2 % HOMO → LUMO+8 35 % HOMO-1 → LUMO+3 5 %
			278	0.0034	HOMO-7 → LUMO 77 % HOMO-7 → LUMO+16 8 % HOMO-8 → LUMO+1 2 %
	5	236	264	0.0014	HOMO-1 → LUMO 52 % HOMO-8 → LUMO 15 % HOMO-11 → LUMO 7 % HOMO-6 → LUMO 29 %

			257	0.0069	HOMO-1 -> LUMO 28 % HOMO-8 -> LUMO 14 %
			251	0.0103	HOMO -> LUMO+4 29 % HOMO -> LUMO+14 15 % HOMO -> LUMO+7 11 %
16f	1	350 ^b	346	0.2823	HOMO → LUMO 98 %
	2	334	338	0.0001	HOMO-1 → LUMO 97 %
	3	320 ^b	325	0.0013	HOMO-2 → LUMO 75 % HOMO-4 → LUMO 24 %
			318	0.0002	HOMO-4 → LUMO 73 % HOMO-2 → LUMO 25 %
			315	0.0411	HOMO-3 → LUMO 86 % HOMO → LUMO+2 9 %
	4	259	288	0.0349	HOMO-5 → LUMO 67 % HOMO-6 → LUMO 21 % HOMO → LUMO+2 7 % HOMO-4 → LUMO+1 2 %
			272	0.0133	HOMO-6 → LUMO 68 % HOMO-5 → LUMO 18 % HOMO → LUMO+2 6 % HOMO-4 → LUMO+1 3 %
	5	236	258	0.0009	HOMO → LUMO+1 70 % HOMO-7 → LUMO 28 %
			237	0.1118	HOMO-7 → LUMO 53 % HOMO → LUMO+2 16 % HOMO → LUMO+1 14 %
			236	0.0289	HOMO-1 → LUMO+1 95 % HOMO-1 → LUMO+2 3 %

^a berechnet mit CAM-B3LYP 6-311++G**, ^b Schulter einer Bande

Die NMI-Donor-Diaden zeigen bei den berechneten Kohn-Sham Orbitalen eine Verteilung der Koeffizientendichte über die Donoreinheit im HOMO und eine Verschiebung der Koeffizientendichte zur Acceptoreinheit im LUMO. Der HOMO-LUMO-Übergang hat einen Charge-Transfer-Charakter. Die quantenchemischen Rechnungen bestätigen die Möglichkeit des intramolekularen photoinduzierten Elektronentransfers.

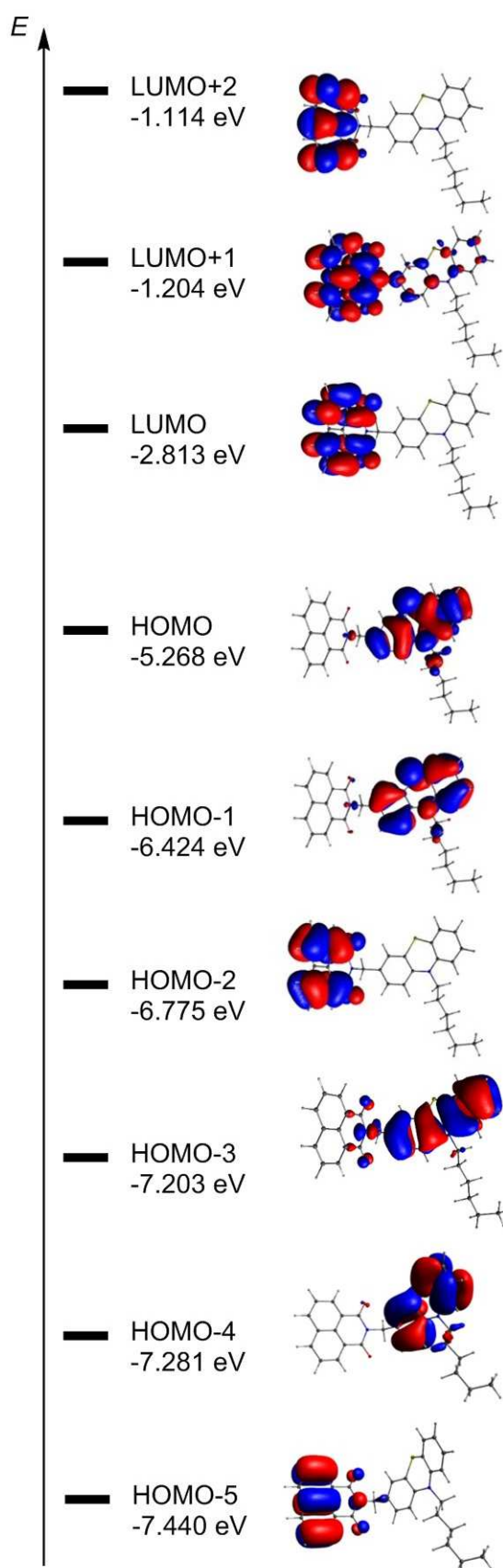


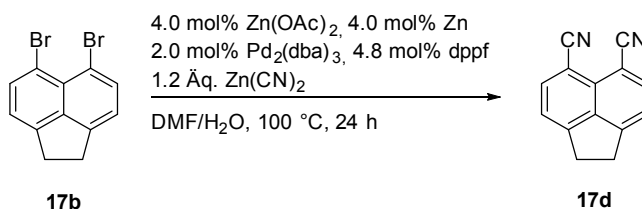
Abbildung 5.40: Ausgewählte DFT-berechnete Kohn-Sham Grenzorbitale für **16e** (B3LYP 6-311G(d,p)).

5.4.8 Fazit und Ausblick

Zwei neuartige Phenothiazin-Naphthalimid-Diaden **16** wurden in mäßigen bis guten Ausbeuten synthetisiert und ihre photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften untersucht und mit denen des hergestellten Modellsystems **16b** in Vergleich gesetzt. Dabei hat sich gezeigt, dass die Absorptionsmaxima und die Reduktionspotentiale unabhängig vom Phenothiazinsubstitutionsmuster sind. Die Methylenbrücke dient als räumliche Trennung und verhindert die Konjugation zwischen Donor und Acceptor.

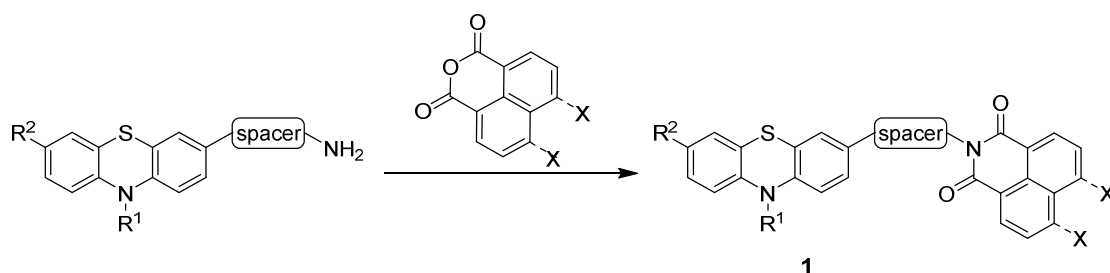
Die Oxidation des bromierten Acenaphthens **17b** konnte optimiert in einem Schritt mit Kaliumdichromat durchgeführt werden. Die Synthese des cyanosubstituierten Anhydrids **14e** konnte nicht realisiert werden. Diverse Cyanierungsmethoden wurden evaluiert und dabei verschiedene Produktgemische aus einfach-, doppelt-cyaniertem sowie dehalogeniertem und Brom-Cyano-substituierten Naphthalinderivat erhalten.

Lisa Bensch konnte die Zink-katalysierte Cyanierung als erfolgreiche Cyanierungsmethode einsetzen. Diese Methode könnte auch in Fall des Naphthalinderivates **17b** erfolgreich zum gewünschten Cyanosubstituierten Derivat **17d** führen (**Schema 5.45**).



Schema 5.45: Alternative Zink-katalysierte Cyanierungsmethode.

Die Eigenschaften der Diaden können durch die Erweiterung des π -Systems am Donor oder Acceptor mittels Kreuzkupplungsreaktionen oder durch die Einführung von Cyanosubstituenten an der Naphthalimideinheit beeinflusst werden (**Schema 5.46**). Auch die Variation der Brücke zwischen den Einheiten kann einen deutlichen Einfluss auf die photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften bewirken.



Schema 5.46: Mögliche Variationen an den PT-NMI-Diaden.

Die Amidkupplung der Phenothiazinaminderivate **5** mit dem Dibrom-Naphthalinanhydridderivat **14d** lieferte die unerwarteten Phenothiazin-Aldehydderivate **9a-c**. Die Änderung der Reaktionsbedingungen führte nicht zu den gewünschten bromierten NMI-Phenothiazin-Diaden. Das Dibrom-Naphthalinanhydridderivat **14d** scheint hier als ein Oxidationsmittel zu agieren, aufgrund der geringen Löslichkeit der Substanz konnte kein Oxidationspotential mittels Cyclovoltammetrie bestimmt werden.

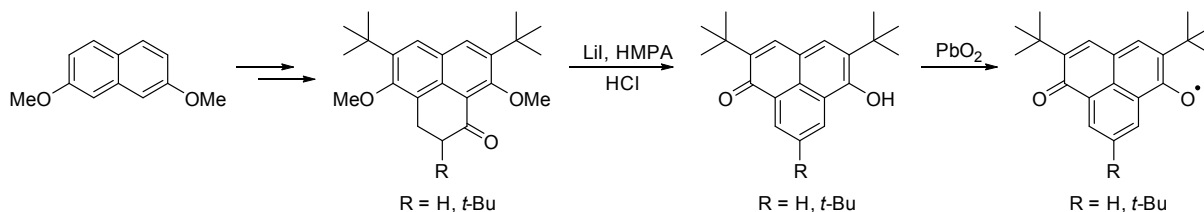
In Lösung zeigen die Derivate **16** wie erwartet keine bis eine sehr schwache Fluoreszenz, was auf eine Löschung der Fluoreszenz durch intramolekularen PET hinweist. Die Möglichkeit des photoinduzierten Elektronentransfers konnte durch DFT-Rechnungen und die Berechnung der freien Gibbs'schen-Enthalpie ΔG_{PET} nachgewiesen werden.

Die Diaden **16b** und **16e** zeigen eine Fluoreszenz im Festkörper. Die Untersuchung der Festkörperfluoreszenz von **16e** ergab ein Emissionsmaximum bei 606 nm, was im Einklang mit der wahrgenommenen orangen Farbe ist.

5.5 6-OP-Acceptor

5.5.1 Kenntnisstand und Literaturübersicht

6-Oxophenalenoxyl (6-OP) ist ein neutrales Phenalenon-Radikal mit zwei Sauerstoffatomen als heteroatomare π -Verlängerung. Die elektronischen Spindichten liegen dabei auf den β -Kohlenwasserstoffen und den zwei Sauerstoffatomen.^[120] Durch die Einführung von sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen werden die reaktiven Positionen der 6-OP-Derivate abgeschirmt und können so als luftstabile Feststoffe isoliert werden (**Schema 5.47**).^[121] Die Elektronenacceptoreigenschaften sind mit denen des typischen Elektronenacceptors Chloranil vergleichbar. So entwickelte Morita *et al.* das erste rein organische, stabile, offene IET-System über eine Kupplung des Elektronendonors Tetrathiafulvalen (TTF) an der 8-Position des di-*tert*-butylierten 6OPs. Diese Diade zeigt durch reversiblen IET verursachte, lösungsmittel- und temperaturabhängigen Spin-Center-Transfer sowie Solvato- und Thermochromie.^[122,123] Durch äußere Stimuli zeigt diese 6-OP-TTF-Diade schaltbare Eigenschaften, die für molekulare Schalter und Einkomponenten-Leitmaterialien von besonderem Interesse sind.^[124]



Schema 5.47: Synthese des 6-OP-Derivats ausgehend von Dimethoxynaphthalin.^[122]

Takui *et al.* berichteten über erweiterte Open-Shell-Systeme, die hochstabilen neutrale Radikale Tri-*tert*-Butyl-Trioxotriangulen ((*t*-Bu)₃TOT) und Tri-Bromid-Trioxotriangulen ((Br)₃TOT) mit einer stark spin-deokalisierten Natur, welche für kathodenaktive Materialien eingesetzt werden können (**Abbildung 5.41**).^[125]

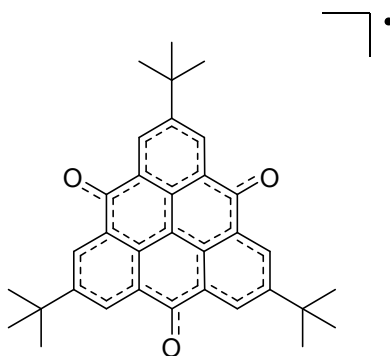
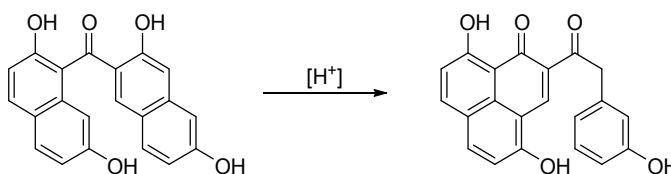


Abbildung 5.41: Neue hochstabile neutrale Radikale Tri-*tert*-Butyl-Trioxotriangulen ((*t*-Bu)₃TOT) und Tri-Bromid-Trioxotriangulen ((Br)₃TOT).

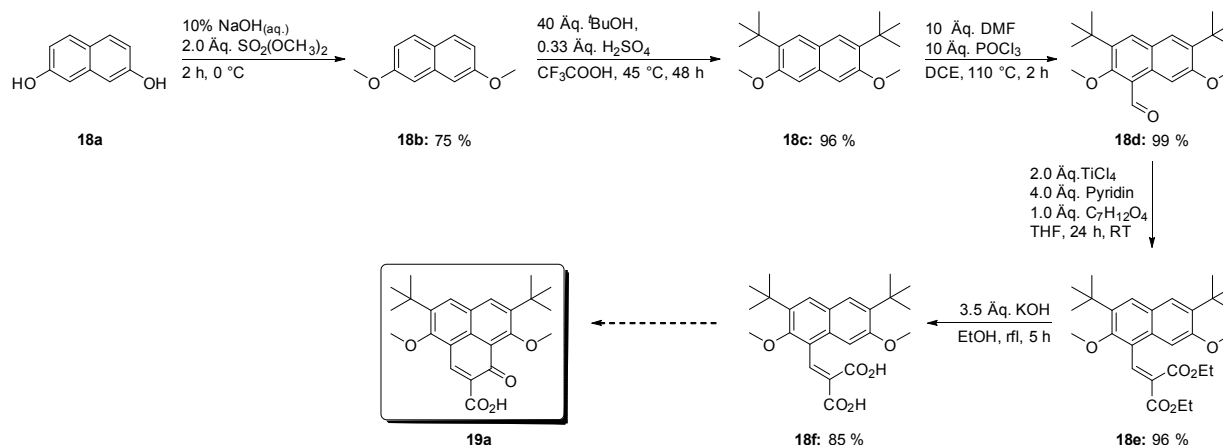
Sasaki *et al.* entdeckte eine ungewöhnliche Umlagerungsreaktion von Dinaphthylketonen zu Phenalenonderivaten unter sauren Bedingungen (**Schema 5.48**). Dabei werden aus zwei Naphthalinringen ein Phenalenon und Benzolring gebildet, die Umlagerung ist jedoch durch die geeigneten Positionen der Hydroxylgruppen limitiert.^[126]



Schema 5.48: Umlagerung zum Phenalenonderivat nach Sasaki.

5.5.2 Synthesekonzept und eigene Vorarbeiten

Der 6-OP-Acceptor sollte ausgehend vom Phenalenonderivat **19a** hergestellt werden. Im Rahmen meiner Masterarbeit wurde bereits die Vorstufe des Phenalenons **19a** ausgehend von 2,7-Dihydroxynaphthalin (**18a**) in fünf Schritten synthetisiert. Zuerst wurde **18a** mit Dimethylsulfat zum 2,7-Dimethoxynaphthalin (**18b**) umgesetzt.^[127] Dann wurde eine zweifache Friedel-Crafts-Butylierung in TFA mit *tert*-Butanol zu **18c** durchgeführt, gefolgt von einer Vilsmeier-Haack-Formulierung mit DMF und Phosphorylchlorid zu 3,6-Di-*tert*-butyl-2,7-dimethoxy-1-naphthaldehyd (**18d**).^[122] Die anschließende Knoevenagel-Kondensation des Naphthaldehyds **18d** mit Malonsäurediethylester mit Hilfe des Katalysatorsystems TiCl₄/THF/Pyridin ergab Diethyl-2-((3,6-*tert*-butyl-2,7-dimethoxynaphthalin-1-yl)methylen)malonat (**18e**).^[128] Durch Verseifung des Malonats **18e** wurde die 2-((3,6-*tert*-Butyl-2,7-dimethoxynaphthalin-1-yl)methylen)malonsäure (**18f**) erhalten (**Schema 5.49**).^[129]

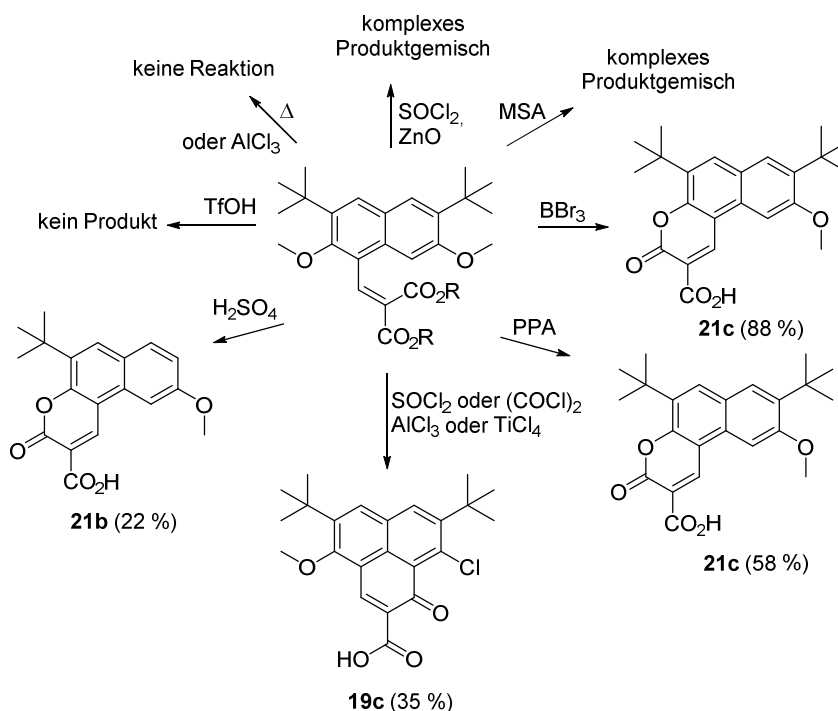


Schema 5.49: Darstellung des Malonsäurederivates **18f**.

Alle synthetisierten Naphthalinderivate konnten in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten isoliert werden. Das Phenalenonderivat **19a** sollte über eine Cyclisierung des Derivats **18f** dargestellt werden.

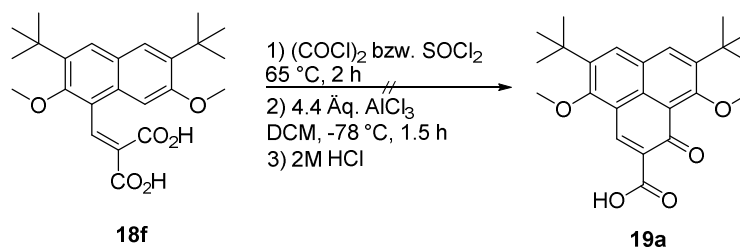
5.5.3 Synthese des Phenalenons-Precursors (6-OP-Precursor)

Die Naphthalinderivate **18e** bzw. **18f** wurden mit verschiedenen Reagenzien behandelt um eine Cyclisierung zum Phenalenonderivat **19a** zu initiieren. Die Umsetzung der Naphthalinderivate unter sauren Bedingungen, wie z.B. mit Polyphosphorsäure^[130,131] oder Schwefelsäure^[132] führte zur Abspaltung einer der *tert*-Butylgruppen und der Cyclisierung zum Cumarinderivat **21a-c**. Auch eine Reaktion mit Methansulfonsäure ergab nicht das gewünschte Phenalenonderivat **9**, sondern ein komplexes Produktgemisch.^[133] Eine Variation von Lösungsmittel, Reaktionszeit und Reaktionstemperatur erzielte keine Verbesserung. Bei einer Umsetzung mit Trifluormethansulfonsäure konnte ebenfalls keine Produktbildung beobachtet werden.^[134] Das thermische Erhitzen des Naphthalinderivates **18e**, sowie das dielektrische Erhitzen in einem Mikrowellenreaktor bewirkte ebenso keine Cyclisierung (**Schema 5.50**).



Schema 5.50: Übersicht der fehlgeschlagenen Syntheserversuche von **19a**.

Außerdem wurde eine AlCl_3 -katalysierte Cyclisierung über das mit Oxalylchlorid *in situ* erzeugte Säurechlorid von **18f** evaluiert (**Schema 5.51**). Das Phenalenonderivat **19a** wurde nicht gebildet, stattdessen wurde vermutlich das Derivat **19b** oder **19c** gebildet (**Abbildung 5.42**). Es war keine Abtrennung der Derivate von diversen Nebenprodukten möglich.



Schema 5.51: Syntheserversuch von **19a** über ein *in situ* erzeugtes Säurechlorid.

Die Synthese wurde mit einem anderen Chlorierungsmittel wiederholt. Dafür wurde Thionylchlorid anstelle von Oxalylchlorid eingesetzt. Auch diese Variation führte nicht zum gewünschten Zwischenprodukt **19a**. Eines der gebildeten Produkte konnte als Derivat **19b** identifiziert werden. Der Einsatz anderer Lewis-Säuren, wie z.B. Zinkoxid oder Titanatetrachlorid führte ebenfalls nicht zum gewünschten Produkt **19a**.^[135]

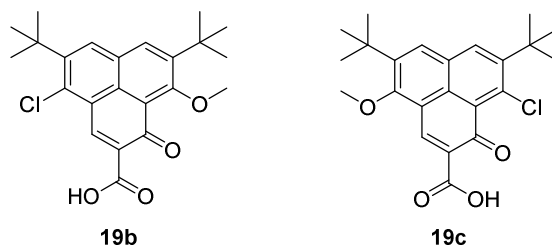


Abbildung 5.42: Mögliche Nebenprodukte **19b** und **19c**.

Auffallend ist, dass bei der *In-situ*-Acylierung mit Aluminiumchlorid als Lewis-Säure die Methylgruppe am Phenalenonderivat abgespalten wird. Typischerweise wird die Lewis-Säure Bortribromid zur Entschützung von Methoxygruppen verwendet. Bei der Friedel-Crafts-Acylierung katalysiert die Lewis-Säure AlCl_3 die Entschützung wahrscheinlich durch die Bildung eines Aluminiumkomplexes, sodass nur die zur Carbonylgruppe benachbarte Methoxygruppe abgespalten werden kann (**Abbildung 5.43**). Der große Überschuss an Oxalylchlorid führt dann zur Substitution der Hydroxygruppe durch Chlorid.

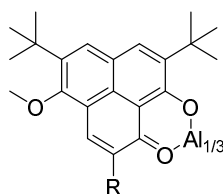
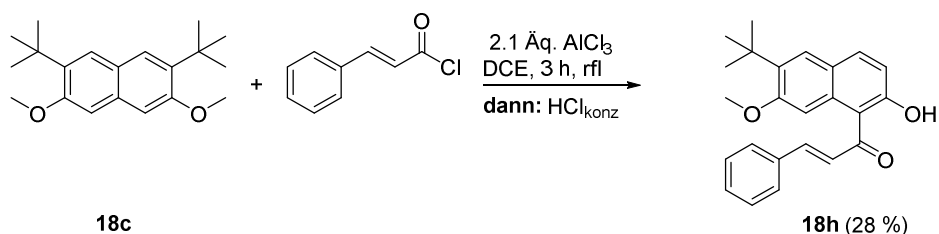


Abbildung 5.43: Vermuteter Aluminiumkomplex.

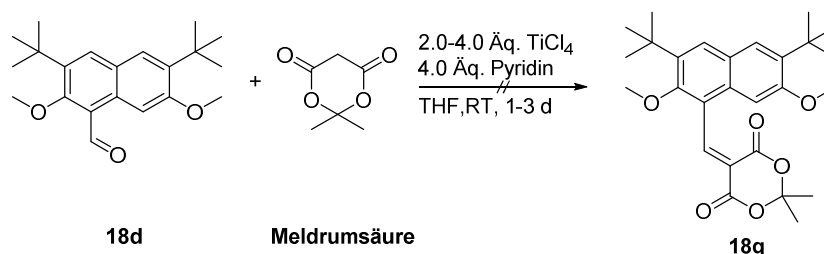
Ein alternativer Syntheseweg ist die Scholl-Kondensation des Naphthalinderivates **18c** mit Zimtsäurechlorid und Aluminiumchlorid als Katalysator. Die Cyclisierung und die Abspaltung des Phenylrestes im letzten Reaktionsschritt erfolgte jedoch nicht. Es konnte lediglich das Derivat **18h** isoliert werden (**Schema 5.52**).^[136] Auch hier wurde die zum Keton benachbarte Methoxygruppe am Naphthalinderivat durch die Lewis-Säure AlCl₃ entschützt und eine *tert*-Butylgruppe wegen der Behandlung mit konzentrierter Salzsäure abgespalten.



Schema 5.52: Syntheseversuch mittels Scholl-Kondensation.

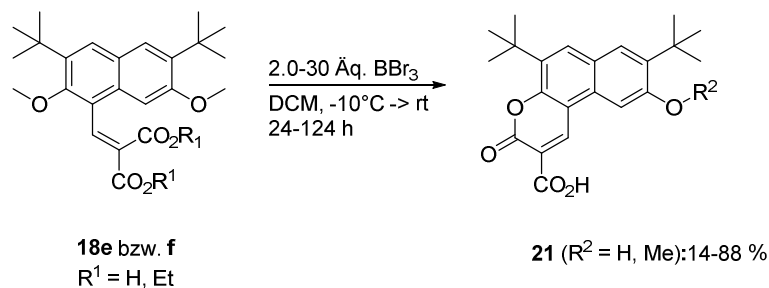
Daraufhin wurde eine andere Syntheseroute eingeschlagen. Dabei sollte das Naphthalinderivat **18g** durch die Umsetzung des Naphthaldehydes **18d** mit Meldrumsäure

mit Hilfe des Katalysatorsystems $\text{TiCl}_4/\text{THF}/\text{Pyridin}$ dargestellt werden (**Schema 5.53**). Das Derivat **18g** konnte dabei jedoch nicht isoliert werden. Auch bei der Umsetzung von Naphthaldehyd **18d** mit Malonsäure erfolgte unter diesen Bedingungen keine Kondensation. Das Katalysatorsystem $\text{TiCl}_4/\text{THF}/\text{Pyridin}$ scheint nur für die Kondensation mit Malonsäurediethylester geeignet zu sein.



Schema 5.53: Syntheseversuch des Naphthalinderivates **18g**.

Feldman und Campbell beschreiben, dass bei der Reaktion eines phenylsubstituierten Naphthalinderivats mit Bortribromid anstelle einer Entschützung des Esters am Naphthalin eine intramolekulare Friedel-Crafts-Acylierung über ein *in situ* erzeugtes Acylbromidintermediat zum Benzoanthracenonderivat stattfindet.^[53] Im Fall des Malonesters bzw. der Malonsäure **18e** bzw **18f** konnten nur die entsprechenden Cumarinderivate isoliert werden. Mittels NOESY konnte die Struktur des Cumarins **21** verifiziert werden (**Schema 5.54**).



Schema 5.54: Cyclisierungsversuche mit Bortribromid.

Die Cyclisierung zum Phenalenonderivat **19a** war über das *in situ* generierte Säurechlorid am vielversprechendsten. Daraufhin wurde eine andere Methode ohne Lewis-Säure getestet. So konnte im Rahmen der Bachelorarbeit von Julia Scheib das Phenalenonderivat **19a** über eine kinetisch kontrollierte Cyclisierung von **18f** mit Oxalylchlorid und katalytischen Mengen DMF in Dichlormethan bei 0 °C in guter Ausbeute hergestellt werden (**Schema 5.55**).



Schema 5.55: Cyclisierung zum 5,8-Di-*tert*-butyl-4,9-dimethoxy-1-oxo-1*H*-phenalen-2-carbonsäure **19a**.

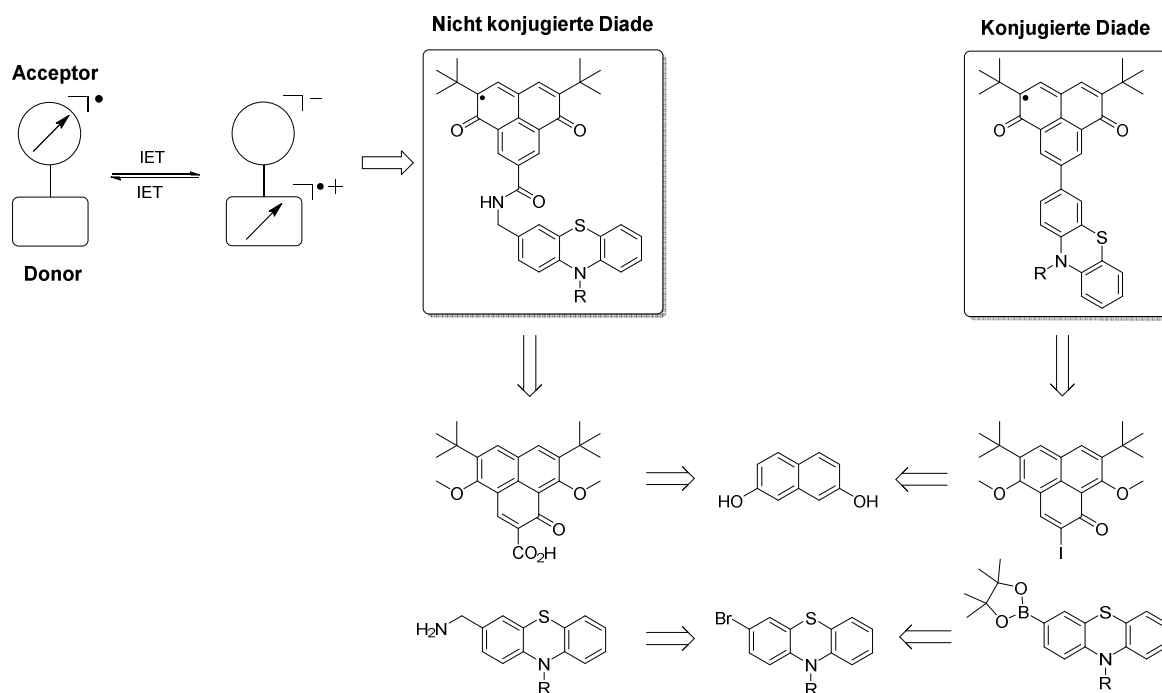
Eine Cyclisierung bei tiefen Temperaturen führt offensichtlich zum kinetisch bevorzugten Phenalenon **19a**, während eine Cyclisierung bei höheren Temperaturen zum thermodynamisch stabileren Cumarin **21** führt.

5.5.4 Synthesekonzept und Syntheseveruche zur PT-6-OP-Diade

Die stabilen 6-OP-Radikale sollten mit Penothiazinen als Donoren gekoppelt werden. Die Synthese geht dabei von den Phenalenon-Phenothiazin-Diaden **20** aus. Der Spacer zwischen der Acceptor- und der Donoreinheit soll variiert werden, zum einen sollte eine konjugierte und zum anderen eine nicht konjugierte Diade dargestellt werden. Die nicht konjugierte Diade kann über eine Amidkupplung der Phenalenonsäure **19a** und eines Phenothiazinaminderivats **5** verknüpft werden. Die konjugierte Diade kann über eine Kreuzkupplung des Phenalenoniodids **19e** und des borylierten Phenothiazinderivats **6a** dargestellt werden (**Schema 5.56**). Die Synthese der entsprechenden Phenalenon- **19** und Phenothiazin-Intermediate **5** und **6** wurde im Kapitel 5.5.3 und 5.2.2 beschreiben.

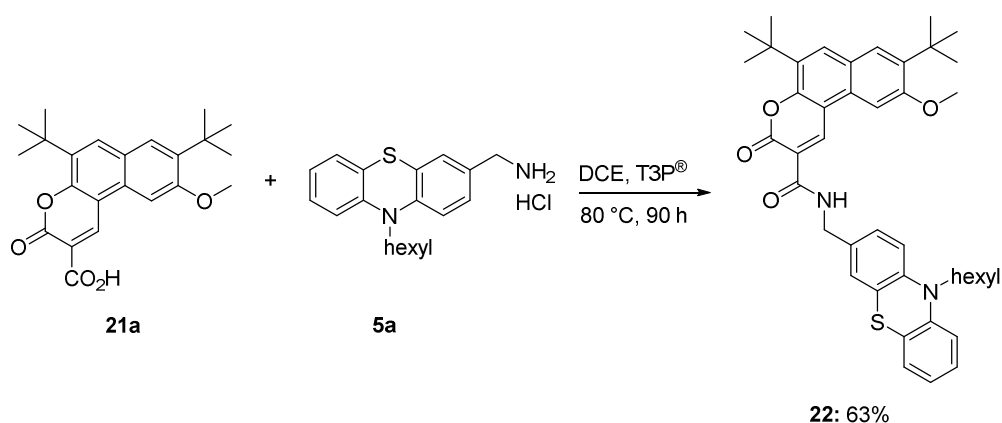
Ausgehend von den Phenalenonpräkursor **19a** wurde eine Kupplung mit den Phenothiazinderivat **5a** zur nicht konjugierten Phenalenon-Phenothiazin-Diade **20b** durchgeführt. Diese sollte später weiter zur 6-OP-Phenothiazin-Diade umgesetzt werden (**Schema 5.56**).

Im Falle der Amidkupplung wurde eine T3P-vermittelte Variante gewählt. T3P gilt als mildes Kondensationsmittel in der Peptidsynthese und wird oft wegen der geringen Toxizität und guten Handhabbarkeit eingesetzt. Durch die Zugabe einer Base kann die Reaktion beschleunigt werden.



Schema 5.56: Synthesekonzept der 6-OP-Phenothiazin-Diaden.

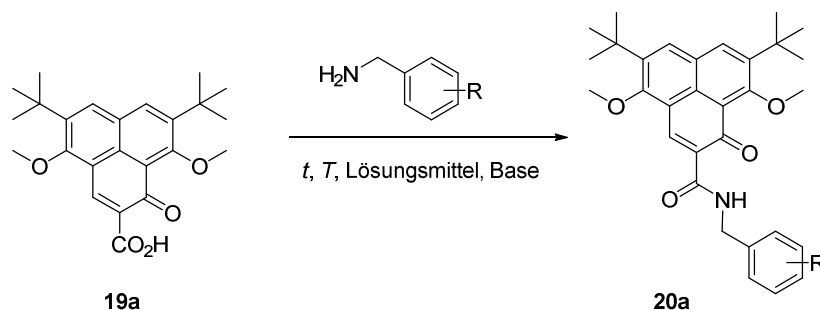
Zur Evaluation wurde anhand eines Modellsystems eine T3P-vermittelte Amidkupplung des Cumarinderivats **21a** mit dem Phenothiazin **5a** in Dichlorethan durchgeführt. Die Diade **22** wurde in moderater Ausbeute isoliert (**Schema 5.57**). Cumarin **21a** zeigt eine starke Fluoreszenz in Lösung und auch im Festkörper. Nach der Kupplung mit dem Phenothiazin **5a** ist keine sichtbare Fluoreszenz mehr erkennbar.



Schema 5.57: T3P-vermittelte Amidkupplung des Cumarins zum Carboxamid **22**.

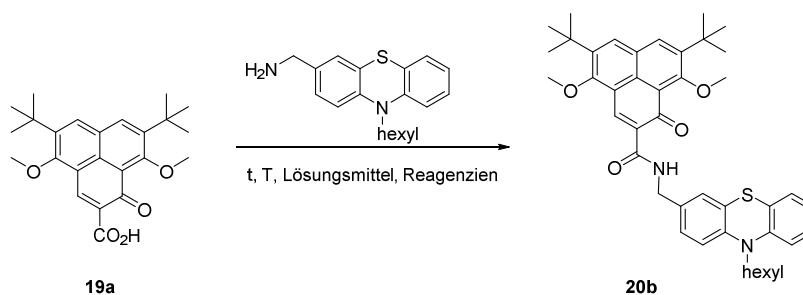
Die gewählten Reaktionsbedingungen ließen sich nicht auf die Kupplung des Phenalenonpräkursors **19a** mit dem Phenothiazin **5a** übertragen. Dabei wurde ein komplexes Produktgemisch gebildet, was vermutlich am reaktiven Michaelsystem des Phenalenons **19a** liegt.

Im Rahmen der Bachelorarbeit von Julia Scheib wurden verschiedene Reaktionsbedingungen an einem Modellsystem getestet (**Schema 5.58**).^[137] Zunächst wurde das Phenalenonderivat **19a** mit Benzylamin bei 80 °C in Dichlorethan mit einem Äquivalent T3P umgesetzt. Nach bereits 3 Stunden Reaktionszeit wurde ein komplexes Produktgemisch beobachtet und die Reaktion daraufhin abgebrochen. Dabei wurde die Phenalenon-Benzylamin-Diade **20a**, teilweise noch mit Nebenprodukten verunreinigt, in 20 % Ausbeute isoliert. Um die Bildung der Nebenprodukte zu reduzieren, wurde die Kupplung bei Raumtemperatur durchgeführt und aufgrund der geringen Löslichkeit der Edukte THF als Lösungsmittel gewählt. Nach 16 Stunden Reaktionszeit konnte die Diade ebenfalls in nur 20 % Ausbeute isoliert werden. Die Kupplung mittels T3P kann durch Zugabe einer Base unterstützt werden. Um die Ausbeute zu steigern, wurde daraufhin Triethylamin als Base zugesetzt. Nach bereits drei Stunden wurde ein komplexes Produktgemisch beobachtet und das Produkt konnte nicht isoliert werden. Die zuvor erfolgreiche Synthesemethode in THF bei RT mit einem Äquivalent T3P wurde auf die Amidkupplung von **19a** mit **5b** übertragen. Da **5b** als Hydrochloridsalz vorlag, wurde je ein Äquivalent Triethylamin pro Aminfunktionalität zugegeben. Das Produkt konnte jedoch nicht isoliert werden.^[137]



Schema 5.58: Syntheseversuche der Phenalenon-Benzylamin-Diade **20a**.

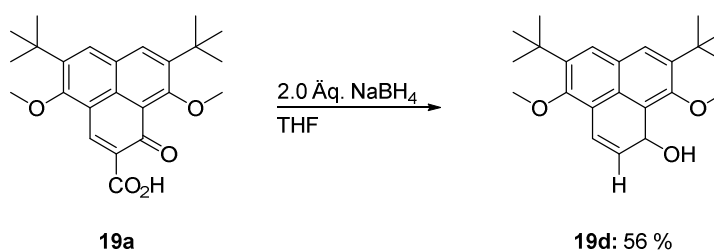
In weiteren Versuchen wurden weitere Lösungsmittel bei milden Reaktionsbedingungen evaluiert (**Tabelle 5.11**). Dabei konnte bei Gemischen aus Ethylacetat und DCM kein Umsatz beobachtet werden. Längere Reaktionszeiten und der Zusatz der nicht nukleophilen Base DBU bei leicht erhöhter Temperatur erzielte keine Verbesserung. Daraufhin wurde eine alternative Methode mittels dielektrischem Heizen in einem Mikrowellenreaktor erprobt. Schon nach kurzer Zeit konnte ein Umsatz beobachtet werden, aber auch die vermehrte Bildung von Nebenprodukten. Höhere Temperaturen beschleunigen zwar die Produktbildung, begünstigen aber auch die Bildung von Nebenprodukten.

Tabelle 5.11: Optimierungsversuche der Amidkupplung zum **20b**.

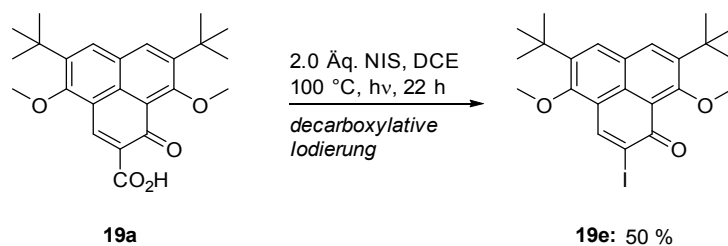
Eintrag	Lösungsmittel	Temperatur [°C]	Zeit [h]	Reagenzien	Ausbeute [%]
1	EtOAc/DCM	RT	24	1.0 Äq. T3P	Kein Umsatz
2	EtOAc/DCM	RT	120	2.0 Äq. T3P, 1.3 Äq DBU	Kein Umsatz
3	EtOAc/DCM	50	24	2.0 Äq. T3P, 1.3 Äq DBU	Kein Umsatz
4	THF	125, MW	0.5	-	14*
5	DMF	140, MW	0.5	-	38*

* verunreinigt mit Nebenprodukten

Um Reaktionen am reaktiven Michaelssystem zu vermeiden, wurde eine Reduktion des Ketons zum Alkohol mit dem milden Reduktionsmittel Natriumborhydrid durchgeführt (**Schema 5.59**). Dabei fand gleichzeitig eine Decarboxylierung statt. Das Phenalenonderivat 5,8-Di-*tert*-butyl-4,9-dimethoxy-1*H*-phenalen-1-ol (**19d**) wurde in 56 % Ausbeute isoliert.

**Schema 5.59:** Reduktion des Phenalenon-Präkursors **19d**.

Für die Darstellung der konjugierten Diade **20c** sollte das iodierte Derivat **19e** mittels Ioddecarboxylierung hergestellt werden (**Schema 5.60**). Das Phenalenon **19a** wurde mit *N*-Iodsuccinimid in Dichlorethan bei 100 °C unter Lichtbestrahlung umgesetzt. Dabei wurde **19e** in 50 % Ausbeute erhalten.



Schema 5.60: Ioddecarboxylierung von **19a**.

5.5.5 *Strukturaufklärung der Phenalenonderivate*

Die dargestellten Derivate **19a**, **d**, **e** und **21a** sowie die Diaden **20a** und **22** wurden mittels ^1H - und ^{13}C -NMR- und 135-DEPT-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse bzw. hochaufgelöster Massenspektrometrie eindeutig charakterisiert. Hier werden zunächst das ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **19a** exemplarisch diskutiert (**Abbildung 5.44**).

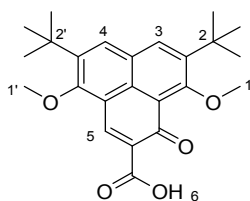


Abbildung 5.44: ^1H -NMR-Lokantensatz von 5,8-Di-*tert*-butyl-4,9-dimethoxy-1-oxo-1*H*-phenalen-2-carbonsäure (**19a**).

Das ^1H -NMR-Spektrum von **19a** zeigt acht charakteristische Signale (**Abbildung 5.45**). Im aliphatischen Bereich sind die Signale der Protonen der *tert*-Butylgruppen $\text{H}^{2/2'}$ bei chemischen Verschiebungen von δ 1.52 bzw. 1.54 als Singulett zu finden. Die Signale der Wasserstoffkerne der Methoxysubstituenten $\text{H}^{1/1'}$ erscheinen durch den elektronenziehenden Effekt des Sauerstoffs tieffeldverschoben als Singulett bei δ 4.13 bzw. 4.23. Im aromatischen Bereich ergeben die aromatischen Protonen H^3 und H^4 je ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von δ 8.13 bzw. 8.22. Das Signal des Protons H^5 ist aufgrund des entschirmenden Effekts der Carbonsäure und der Ketofunktionalität tieffeldverschoben und erscheint als Singulett bei δ 9.39. Das Carbonsäureproton H^6 verursacht ein Singulett mit der stärksten Tieffeldverschiebung bei δ 14.92.

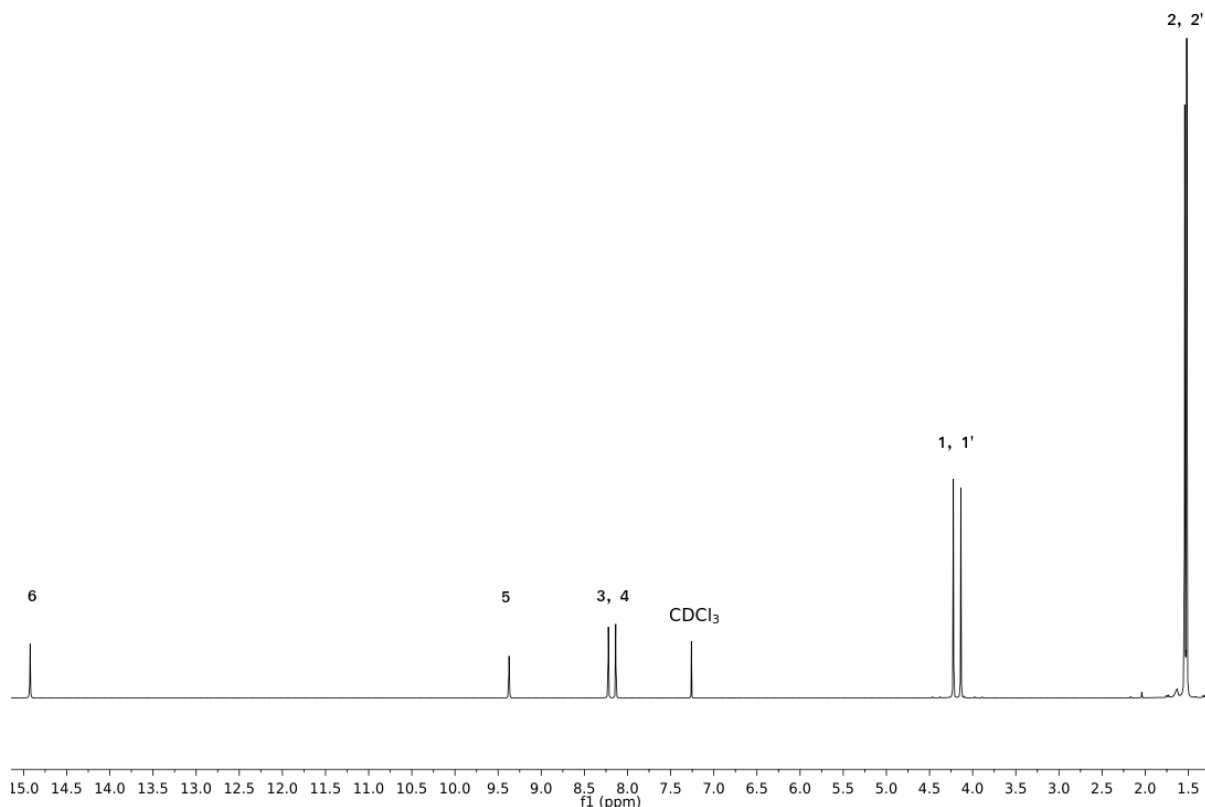


Abbildung 5.45: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von 5,8-Di-tert-butyl-4,9-dimethoxy-1-oxo-1*H*-phenalen-2-carbonsäure (**19a**) (aufgenommen in Chloroform-d bei 600 MHz, 298 K).

Das ^{13}C -Spektrum der Phenalenonderivate **19** wird beispielhaft anhand von 5,8-Di-tert-butyl-4,9-dimethoxy-1-oxo-1*H*-phenalen-2-carbonsäure (**19a**) erläutert (**Abbildung 5.46**).

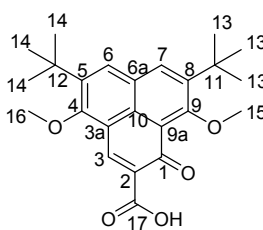


Abbildung 5.46: ^{13}C -NMR-Lokantensatz von 5,8-Di-tert-butyl-4,9-dimethoxy-1-oxo-1*H*-phenalen-2-carbonsäure (**19a**).

Die Signale der Kohlenstoffkerne des Grundgerüsts C^{1-10} treten zwischen δ 117.2 und 184.3 auf (**Abbildung 5.47**). Wie erwartet, weist der Kohlenstoffkern C^{17} der Ketogruppe mit δ 184.1 die höchste Tieffeldverschiebung auf. Die Kohlenstoffkerne der *tert*-Butylgruppen verursachen ein Signal bei δ 30.69 bzw. 30.71. Die Signale bei der chemischen Verschiebung von δ 63.3 und 68.0 können den Kohlenstoffkernen der Methoxysubstituenten zugeordnet werden. Die tertiären Kohlenstoffkerne $\text{C}^{6,7}$ weisen eine chemische Verschiebung von δ 135.6

bzw. 136.6 auf, während C³ aufgrund der entschirmenden Wirkung der Keto- und Carboxygruppe ein Signal tieffeldverschoben bei δ 143.1 erzeugt. Der Kohlenstoffkern der Carbonsäure ist bei einer chemischen Verschiebung von δ 170.4 zu finden.

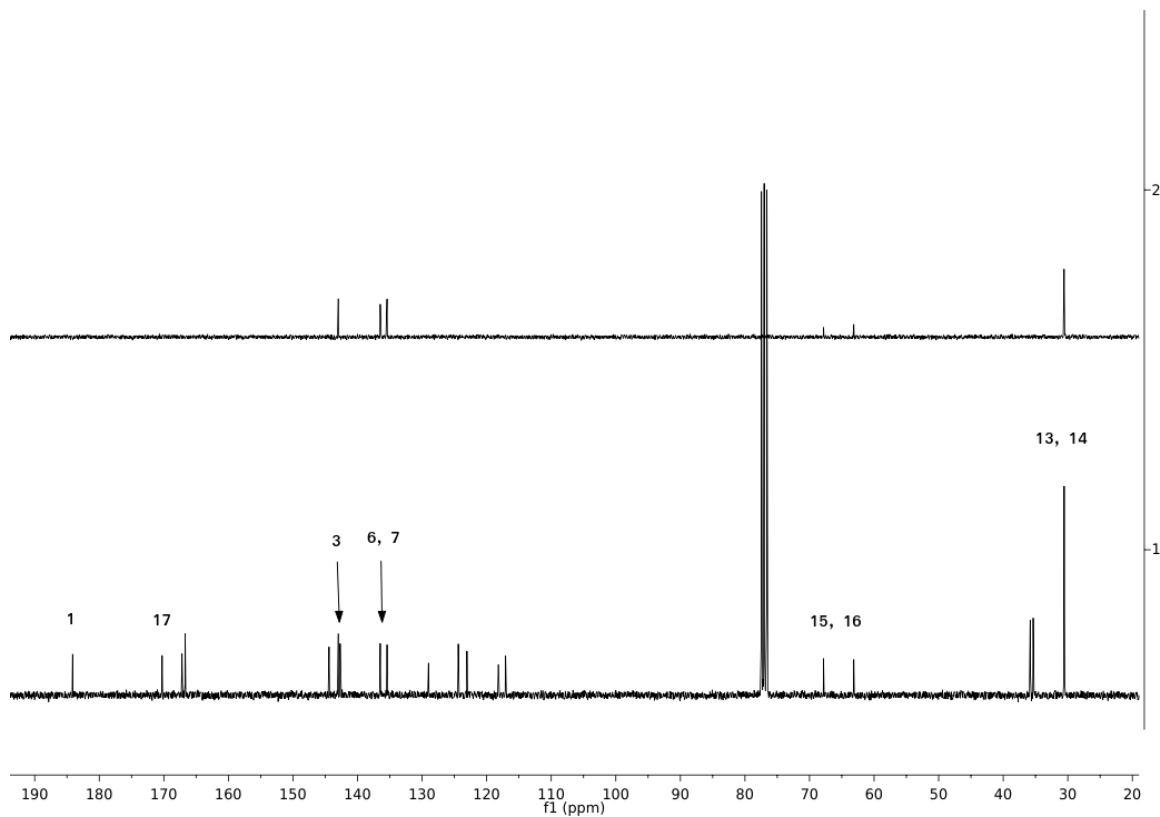


Abbildung 5.47: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum (unten) sowie 135-DEPT-Spektrum (oben) von 5,8-Di-tert-butyl-4,9-dimethoxy-1-oxo-1*H*-phenalen-2-carbonsäure (**19a**) (aufgenommen in Chloroform-*d* bei 75 MHz, 298 K).

5.5.6 Fazit und Ausblick

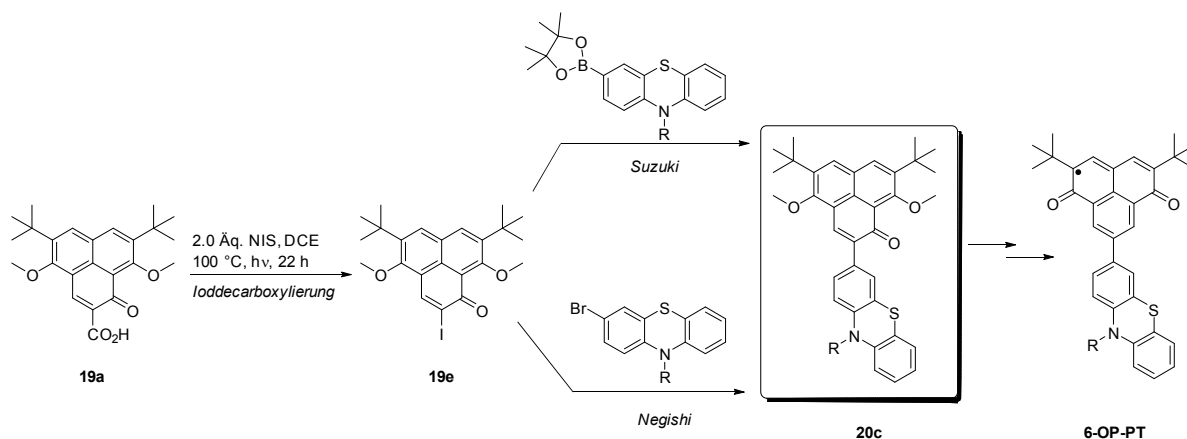
Der Phenalenonpräkursor **19a** konnte über eine Cyclisierung von **18f** in Dichlormethan bei tiefen Temperaturen mit katalytischen Mengen DMF in 66 % Ausbeute erhalten werden. Eine Cyclisierung bei höheren Temperaturen führt dagegen zum thermodynamisch bevorzugtem Produkt **21a**.

Eine Amidkupplung von **19a** mit den Aminen **13a** oder **5a** führt aufgrund des reaktiven Michael-Systems am Phenalenon zur Bildung komplexer Produktgemische. Die T3P-vermittelte Kupplung in THF bei RT ergab eine nicht konjugierte Phenalenon-Benzyl-Diade **20a** als Modellsystem in 20 % Ausbeute. Außerdem konnte eine Cumarin-PT-Diade **22** mittels T3P-vermittelten Amidkupplung in 63 % Ausbeute synthetisiert werden.

Eine effiziente Amidkupplung der Phenalenons **19a** mit diversen Aminen kann nur durch die Maskierung des reaktiven Michael-Systems erfolgen. Dazu muss eine Reduktion des Ketons zum Alkohol mit einem selektiven Reduktionsmittel durchgeführt werden. Natriumborhydrid als Reduktionsmittel zeigte keine ausreichende Selektivität und ergab **19d** in 56 % Ausbeute.

Eine konjugierte Diade kann ausgehend vom synthetisierten **19e** erfolgen. Dieses wurde über eine Ioddecarboxylierung von **19a** in 50 % Ausbeute erhalten. Im nächsten Schritt ist eine Suzuki-Kupplung mit den entsprechenden **6a** möglich. Dafür bietet sich die im Arbeitskreis Müller von Boris Tasch etablierte Variante der Suzuki-Kupplung an. Dabei erfolgt eine Kupplung von halogenierten Zimtaldehyden mit *in situ* borylierten Arylderivaten.^[138]

Ebenso ist eine Negishi-Kupplung von **19e** mit Zinkorganylen, die *in situ* aus Phenothiazinhalogenidderivaten **3** generiert werden, zur Diade **20c** möglich (Schema 5.61).^[58]



Schema 5.61: Verschiedene mögliche Syntheserouten zur konjugierten Phenalenon-PT-Diade **20c**.

6. Experimenteller Teil

6.1 Angaben zu allgemeinen Versuchsbedingungen und analytischen Methoden

Alle Reaktionen wurden, wenn nicht anderes angegeben, mittels Schlenk-, Septum- und Kanülentechnik unter Stickstoff- oder Argonatmosphäre durchgeführt. Wasserfreie Lösungsmittel wie THF, DCM, DCE und 1,4-Dioxan wurden einer Lösemitteltrocknungsanlage *MBraun MB-SPS-800* entnommen. Weitere verwendete Lösungsmittel wurden in analytischer Qualität ohne weitere Trocknung eingesetzt.

Nicht selbst hergestellte Chemikalien wurden bei den Firmen *Alfa Aesar*, *Merck KGaA*, *ABCR*, *Fluka* und *Fluorochem* erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt, wobei die angegebenen Reinheiten bei der Berechnung der Ansatzgrößen einbezogen wurden.

Der Reaktionsfortschritt wurde dünnschicht-chromatographisch mit aluminiumbeschichteten Aluminiumfertigfolien F₂₅₄ (*Merck KGaA*) und Detektion unter UV-Licht der Wellenlängen 254 und 365 nm verfolgt. Die Aufreinigung der Produkte erfolgte mittels Säulenchromatographie an Kieselgel 60 (Korngröße 0.040–0.063 mm, *Fluka* oder *Macherey Nagel*) entweder mithilfe eines Chromatographieautomaten *SP4* der Firma Biotage oder über die Flaschentechnik mit einem Überdruck von ca. 1-2 bar. Die Rohprodukte wurden auf Celite® 545 (Korngröße 0.02–0.10 mm, *Merck KGaA*) adsorbiert.

¹H, ¹³C und 135-DEPT-NMR-Spektren und die durchgeführten 2D-NMR-Experimente (NOESY), wurden auf den Geräten *Bruker Avance III – 300* und *Bruker Avance III – 600* aufgenommen. Die chemische Verschiebung ist in ppm angegeben und als Referenz diente die Resonanz des verwendeten Lösungsmittels CDCl₃ (¹H δ 7.26, ¹³C δ 77.2), DMSO-d₆ (¹H δ 2.50, ¹³C δ 39.5) oder Aceton-d₆ (¹H δ 2.05, ¹³C δ 29.8). Die Signalmultiplizitäten sind wie folgt abgekürzt: s: Singulett; d: Dublett; t: Triplett; q: Quartett; dd: Dublett eines Dubletts; td: Triplett eines Dubletts; ddd: Dublett eines Dubletts eines Dubletts; m: Multiplett; brs: breites Singulett. Die Zuordnung der primären (CH₃), sekundären (CH₂), tertiären (CH) und quartären (C_{quart}) Kohlenstoffkerne erfolgte unter Zuhilfenahme der 135-DEPT-Spektroskopie.

Massenspektren wurden auf den folgenden Geräten aufgenommen: *Triple-Quadrupol-Massenspektrometer TSQ 7000 Finnigan MAT 8200* (EI + MS), *Bruker Daltonik MALDI-TOF/TOF UltrafleXtreme* (MALDI) sowie *Bruker Daltonics UHR-QTOF maXis 4G* (ESI-HRMS).

IR-Spektren wurden unter Anwendung der abgeschwächten Totalreflexion (ATR)-Technik auf einem *Shimadzu IRAffinity-1* aufgenommen. Die Intensitäten der Banden wurden als stark (strong, s), mittel (medium, m), und schwach (wweak, w) abgekürzt.

Die unkorrigierten Schmelzpunkte wurden mit einem *Büchi Melting Point B-540* bestimmt. Elementaranalysen wurden am Institut für Pharmazeutische und Medizinische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf mit Hilfe eines *Perkin Elmer Series II Analyser 2400* oder einem *Vario Micro Cube* der Firma *Analysensysteme GmbH* durchgeführt.

UV/Vis-spektroskopische Messungen wurden mit einem *UV/Vis/NIR Lambda 19* Spektrometer der Firma *Perkin Elmer* durchgeführt. Die UV/Vis-Spektren wurden dabei mit einer Konzentration von 10^{-5} bis 10^{-6} M gemessen.

Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden mit einem Potentiostat/Galvanostat 263A *E&G Princeton Applied Research* mithilfe der Software *Power Suite Revision 2.12.1* durchgeführt. Die Messungen erfolgten in einer kleinvolumigen Zelle (4.0 mL) mit einer Dreielektrodenanordnung unter Argonatmosphäre mit trockenem, entgastem Dichlormethan bei $T = 293$ K. Die Dreielektrodenanordnung bestand aus einem glasummantelten Platindraht als Arbeitselektrode, einer mit wässrigen Kaliumchloridlösung (3.5 M) gefüllte Ag/AgCl-Referenzelektrode und einer Platindrahtspirale als Gegenelektrode. Als Leitsalzlösung wurde Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (0.10 M) und als interner Standard $[\text{FeCp}^*_2]/[\text{FeCp}^*_2]^+$ mit dem ermittelten absoluten Potential $E^{0/+1} = -95$ mV verwendet. Die Vorschubgeschwindigkeiten betrugen 100, 250, 500 und 1000 mVs⁻¹.

6.2 Darstellung literaturbekannter Vorstufen

3-Brom-10*H*-phenothiazin (**1a**),^[49–51] 10-Hexyl-10*H*-phenothiazin (**2a**),^[42] 10-Hexyl-3-iod-10*H*-phenothiazin (**3b**),^[56] 10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbonitril (**4a**),^[139] 10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3,7-dicarbonitril (**4b**),^[139] (10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methanamin (**5a**),^[54] 10-Hexyl-3-((trimethylsilyl)ethinyl)-10*H*-phenothiazin (**7a**),^[65] 3-Ethinyl-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**7b**),^[65] 3-((3,4-Dimethoxyphenyl)ethinyl)-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**8f**),^[66] 10-(2-Decyltetradecyl)-3,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-10*H*-phenothiazin (**6c**),^[44] 4-Iod-1-thioacetylbenzol (**10e**),^[62] 1-(Brommethyl)-4-iodbenzol (**11c**),^[63] S-(4-Iodbenzyl)ethanthioat (**10f**),^[62] Triethoxy(4-iodphenyl)-silan (**11e**).^[140]

6.3 *N*-Alkylierung der 10*H*-Phenothiazine

6.3.1 *Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV1) und experimentelle Details*^[42]

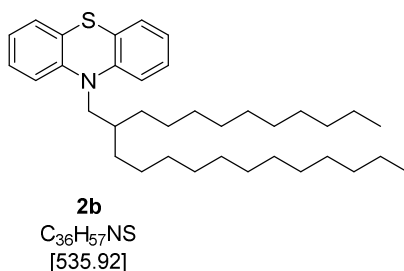
In einem sekurierten Schlenkrohr wurden 1.11 Äq. Kalium-*tert*-butoxid in trockenem THF (3.5 mL/mmol Base) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Dann wurde 1.00 Äq. Phenothiazinderivat **1** in trockenem THF (3.0 mL/mmol Phenothiazin) hinzuge tropft. Die braune Reaktionslösung wurde 1.5 h lang bei -78 °C gerührt, dann wurden 1.11 Äq. Halogenalkan **23** in trockenem THF (0.6 mL/mmol Halogenalkan) hinzuge tropft. Das Reaktionsgemisch wurde mehrere Stunden lang bei RT bzw. 66 °C gerührt. Dann wurde das Gemisch über eine kurze Kieselgelfritte filtriert, mit THF eluiert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit *n*-Hexan (H) als Eluent gereinigt.

Tabelle 6.1: Experimentelle Details zur Synthese der 10-Alkyl-10*H*-phenothiazine **2** bzw. **3**.

Verbindung	10 <i>H</i> -Phenothiazin	Halogenalkan	T/ t	Ausbeute
2b	2.73 g (1b , 13.7 mmol)	6.94 g (23b , 16.6 mmol)	20 h 66 °C	5.35 g (9.98 mmol, 73 %)
3a	10.0 g (1a , 35.6 mmol)	6.60 g (23a , 40.0 mmol)	16 h RT	11.7 g (32.2 mmol, 89 %)
3g	3.58 g (1c , 10.0 mmol)	4.67 g (23b , 11.2 mmol)	23 h RT	3.51 g (5.05 mmol, 51 %)

10-(2-Decyltetradecyl)-10H-phenothiazin (**2b**)^[44]

Laborjournal: DE151/DE111/DE174

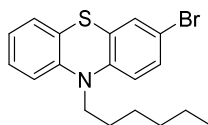


Die Synthese erfolgte gemäß **AAV1** ausgehend von 10H-Phenothiazin (**1a**) und 2-Decyl-1-tetradecylbromid (**23b**). Dabei wurde die Deprotonierung von **1a** mit Kalium-*tert*-butoxid bei RT durchgeführt. Man erhielt 5.35 g (9.98 mmol, 73 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 0.86–0.93 (m, 6 H), 1.17–1.37 (m, 40 H), 1.90–2.05 (m, 1 H), 3.72 (d, ³J_H = 7.0 Hz, 2 H), 6.83–6.95 (m, 4 H), 7.10–7.18 (m, 4 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 14.3 (CH₃), 22.9 (CH₂), 26.4 (CH₂), 29.52 (CH₂), 29.54 (CH₂), 29.6 (CH₂), 29.83 (CH₂), 29.86 (CH₂), 29.9 (CH₂), 30.1 (CH₂), 31.8 (CH₂), 32.1 (CH₂), 34.6 (CH), 51.6 (CH₂), 116.0 (CH), 122.4 (CH), 126.0 (C_{quart}), 127.2 (CH), 127.6 (CH), 145.9 (C_{quart}).

EI + MS (m/z (%)): 537 (20), 536 (57) [M⁺], 213 (16), 212 (100) [C₁₃H₁₀NS⁺], 200 (10), 199 (20), 198 (27) [C₁₂H₈NS⁺], 180 (33), 167 (10), 111 (15), 97 (19), 85 (11), 83 (16), 71 (14), 69 (16), 57 (23), 56 (11), 55 (17), 43 (16).

3-Brom-10-hexyl-10H-phenothiazin (3a)^[141]**Laborjournal: DE148/DE202/ LM002**

3a
 $C_{18}H_{20}BrNS$
[362.33]

Die Synthese wurde gemäß **AAV1** ausgehend von 3-Brom-10H-phenothiazin (**1a**) und 1-Bromhexan (**23a**) durchgeführt. Man erhielt 11.7 g (32.2 mmol, 89 %) eines farblosen Öls.

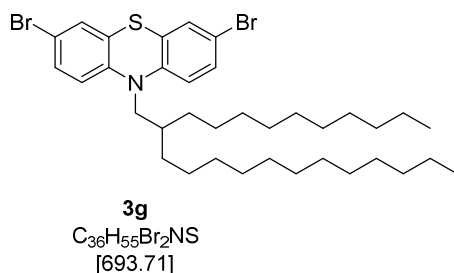
1H -NMR (Aceton- d_6 , 300 MHz): δ 0.80–0.88 (m, 3 H), 1.22–1.34 (m, 4 H), 1.35–1.51 (m, 2 H), 1.70–1.81 (m, 2 H), 3.91 (t, $^3J_H = 7.0$ Hz, 2 H), 6.89–7.01 (m, 2 H), 7.02 (dd, $^3J_H = 8.2$ Hz, $^4J_H = 1.1$ Hz, 1 H), 7.14 (dd, $^3J_H = 7.7$ Hz, $^4J_H = 1.5$ Hz, 1 H), 7.21 (ddd, $^3J_H = 8.1$ Hz, $^3J_H = 7.3$ Hz, $^4J_H = 1.6$ Hz, 1 H), 7.27 (d, $^3J_H = 2.3$ Hz, 1 H), 7.31 (dd, $^3J_H = 8.6$ Hz, $^4J_H = 2.3$ Hz, 1 H).

^{13}C -NMR (Aceton- d_6 , 75 MHz): δ 14.4 (CH₃), 23.4 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.5 (CH₂), 32.2 (CH₂), 48.0 (CH₂), 114.9 (C_{quart}), 117.0 (CH), 118.2 (CH), 123.7 (CH), 124.8 (C_{quart}), 128.1 (C_{quart}), 128.2 (CH), 128.7 (CH), 130.1 (CH), 131.0 (CH), 145.8 (C_{quart}), 146.0 (C_{quart}).

EI + MS (m/z (%)): 364 (14), 363 (64) [$M^+(^{81}Br)$], 362 (13), 361 (63) [$M^+(^{79}Br)$], 292 (69) [$C_{13}H_9^{81}BrNS^+$], 290 (67) [$C_{13}H_9^{79}BrNS^+$], 279 (28), 278 (100) [$C_{12}H_7^{81}BrNS^+$], 277 (25), 276 (93) [$C_{12}H_7^{79}BrNS^+$], 260 (17), 258 (18), 211 (20) [$C_{13}H_9NS^+$], 198 (25), 197 (32) [$C_{12}H_7NS^+$], 196 (30), 178 (12), 167 (11), 153 (19), 152 (11).

3,7-Dibrom-10-(2-decyltetradecyl)-10H-phenothiazin (**3g**)

Laborjournal: DE145



Die Synthese wurde gemäß **AAV1** ausgehend von 3,7-Dibrom-10H-phenothiazin (**1c**) und 2-Decyl-1-tetradecylbromid (**23b**) durchgeführt. Das Produkt wurde als gelbes Öl isoliert (3.51 g, 5.05 mmol, 51 %).

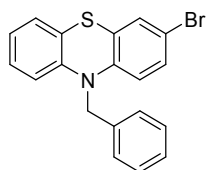
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 0.85–0.92 (m, 6 H), 1.15–1.36 (m, 40 H), 1.84–1.92 (m, 1 H), 3.62 (d, ³J_H = 7.1 Hz, 2 H), 6.69 (d, ³J_H = 9.2 Hz, 2 H), 7.20–7.26 (m, 4 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 14.1 (CH₃), 22.7 (CH₂), 26.2 (CH₂), 26.6 (CH₂), 29.37 (CH₂), 29.39 (CH₂), 29.5 (CH₂), 29.60 (CH₂), 29.62 (CH₂), 29.64 (CH₂), 29.68 (CH₂), 29.7 (CH₂), 29.8 (CH₂), 29.9 (CH₂), 31.5 (CH₂), 31.9 (CH₂), 32.6 (CH₂), 34.5 (CH), 39.5 (CH₂), 39.8 (CH₂), 51.7 (CH₂), 114.8 (C_{quart}), 117.2 (CH), 127.3 (CH), 129.8 (CH), 130.1 (CH), 144.6 (C_{quart}).

EI + MS (m/z (%)): 695 (18) [M⁺ (⁸¹Br₂)], 694 (14), 693 (43) [M⁺ (⁷⁹Br⁸¹Br)], 691 (18) [M⁺ (⁷⁹Br₂)], 372 (52) [C₁₃H₈⁸¹Br₂NS⁺], 371 (17), 370 (100) [C₁₃H₈⁷⁹Br⁸¹BrNS⁺], 368 (49) [C₁₃H₈⁷⁹Br₂NS⁺], 359 (15), 358 (18), 357 (29), 356 (28), 355 (15), 354 (14) [C₁₂H₆⁷⁹Br₂NS⁺], 291 (25), 290 (10), 289 (25), 97 (12), 85 (20), 83 (14), 71 (25), 69 (17), 57 (36), 55 (19), 43 (28), 41 (11).

6.3.2 *Synthese von 10-Benzyl-3-brom-10H-phenothiazin (3e)*^[137]

Laborjournal: JS002



3e
C₁₉H₁₄BrNS
[368.29]

In einem sekurierten Schlenkrohr wurden Benzylalkohol (**24**, 0.178 g, 0.171 mL, 1.50 mmol) und T3P (50 % in Toluol, 0.957 g, 1.50 mmol) in 0.5 mL Toluol vorgelegt und 30 min lang bei RT gerührt. Danach wurde 3-Brom-10H-phenothiazin (**1a**, 0.278 g, 1.00 mmol) zugegeben und 90 Minuten lang bei 110 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch mithilfe eines Biotage SP4-Säulenroboters gereinigt (H/EE, 10 %). Man erhielt 0.209 g (0.568 mmol, 57 %) eines hellgelben Harzes.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 5.05 (s, 2 H), 6.46 (d, $^3J_{\text{H}} = 8.7$ Hz, 1 H), 6.64 (dd, $^3J_{\text{H}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{H}} = 1.1$ Hz, 1 H), 6.88 (td, $^3J_{\text{H}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{H}} = 1.2$ Hz, 1 H), 6.95–7.03 (m, 3 H), 7.19 (d, $J = 2.3$ Hz, 1 H), 7.27–7.36 (m, 5 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 52.7 (CH₂), 114.6 (C_{quart}), 115.5 (CH), 166.6 (CH), 122.4 (CH), 122.8 (C_{quart}), 125.4 (C_{quart}), 126.5 (CH), 126.9 (CH), 127.2 (CH), 127.5 (CH), 128.8 (CH), 129.0 (CH), 129.8 (CH), 136.1 (C_{quart}), 143.6 (C_{quart}), 144.2 (C_{quart}).

EI + MS (m/z (%)): 369 (17) [$\text{M}^+(\text{}^{81}\text{Br})$], 367 (17) [$\text{M}^+(\text{}^{79}\text{Br})$], 279 (15), 278 (99) [$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{}^{81}\text{BrNS}^+$], 277 (15), 276 (100) [$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{}^{79}\text{BrNS}^+$], 197 (32) [$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{NS}^+$], 196 (26), 153 (13), 84 (12).

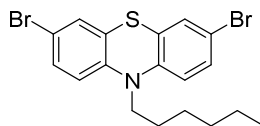
6.4 Bromierung der 10-Alkyl-10*H*-phenothiazinderivate

6.4.1 *Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV2) und experimentelle Details*^[42]

In einem sekurierten Schlenkrohr wurden 1.00 Äq. 10-Alkyl-10*H*-phenothiazin **2a** bzw. **2b** in Eisessig (0.5 mL/mmol) gelöst. Dann wurde 1.00 Äq. Brom (**25a**) mittels einer Spritze hinzuge tropft und die Reaktionslösung 1 h lang bei RT gerührt. Danach wurde ein weiteres Äquivalent Brom (**25a**) hinzugegeben und 20 h lang bei RT gerührt. Zur Reaktionsmischung wurden Diethylether und Natriumsulfitlösung zugegeben und es wurde 2 h lang bei RT gerührt. Die abgetrennte wässrige Phase wurde zweimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit NaCl-Lösung gewaschen, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit *n*-Hexan als Eluenten.

Tabelle 6.2: Experimentelle Details zur Synthese der 3-Brom-10-alkyl-10*H*-phenothiazine **3**.

Verbindung	10-Alkyl-10 <i>H</i> -phenothiazin	Brom	Ausbeute
3c	1.80 g (2a , 6.35 mmol)	0.66 mL (25a , 12.7 mmol)	2.63 g (5.95 mmol, 94 %)
3g	5.35 g (2b , 10.0 mmol)	1.02 mL (25a , 20.0 mmol)	5.86 g (8.45 mmol, 84 %)

3,7-Dibrom-10-(hexyl)-10*H*-phenothiazin (3c)^[42]**Laborjournal: DE110****3c**

$C_{18}H_{19}Br_2NS$
[441.23]

Die Synthese wurde gemäß **AAV2** ausgehend von 10-(Hexyl)-10*H*-phenothiazin (**2a**) durchgeführt. Man erhielt 2.63 g (5.95 mmol, 94 %) eines gelben Öls, welches nach einigen Tagen kristallisierte.

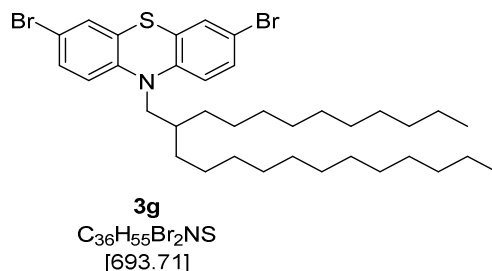
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 0.85–0.94 (m, 3 H), 1.26–1.37 (m, 4 H), 1.37–1.50 (m, 2 H), 1.73–1.85 (m, 2 H), 3.81 (br, 2 H), 6.71 (d, ³J_H = 9.3 Hz, 1 H), 6.84–6.99 (m, 2 H), 7.10–7.21 (m, 2 H), 7.22–7.30 (m, 1 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 14.1 (CH₃), 22.7 (CH₂), 26.7 (CH₂), 26.9 (CH₂), 31.6 (CH₂), 47.7 (CH₂), 114.5 (C_{quart}), 115.7 (CH), 116.7 (CH), 122.8 (CH), 124.3 (C_{quart}), 127.6 (CH), 127.6 (CH), 129.7 (CH), 129.9 (CH), 145.1 (C_{quart}), 144.6 (C_{quart}).

EI + MS (m/z (%)): 443 (40) [C₁₈H₁₉⁸¹Br₂NS⁺], 442 (14), 441 (67) [M⁺], 439 (34) [C₁₈H₁₉⁷⁹Br₂NS⁺], 372 (28) [C₁₃H₈⁸¹Br₂NS⁺], 370 (51) [C₁₃H₈⁷⁹Br⁸¹BrNS⁺], 368 (26) [C₁₃H₈⁷⁹Br₂NS⁺], 358 (52) [C₁₂H₆⁸¹Br₂NS⁺], 357 (18), 356 (100) [C₁₂H₆⁷⁹Br⁸¹BrNS⁺], 354 (49) [C₁₂H₆⁷⁹Br₂NS⁺], 291 (20), 290 (11), 289 (18), 278 (13), 277 (17) [C₁₂H₆⁸¹BrNS⁺], 276 (14), 275 (13) [C₁₂H₆⁷⁹BrNS⁺], 197 (12), 196 (41) [C₁₂H₆NS⁺], 43 (11) [C₃H₇⁺].

3,7-Dibrom-10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin (**3g**)

Laborjournal: DE175/DE153



Die Synthese wurde gemäß **AAV2** ausgehend von 10-(2-Decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin (**2b**) durchgeführt. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit *n*-Hexan und EE als Eluent. Man erhielt 5.86 g (8.45 mmol, 84 %) eines hellgelben Öls.

¹H-NMR (Aceton-*d*₆, 300 MHz): δ 0.84–0.92 (m, 6 H), 1.18–1.35 (m, 40 H), 1.90–2.00 (m, 1 H), 3.79–3.85 (m, 2 H), 7.00 (d, ³*J*_H = 8.6 Hz, 2 H), 7.31 (d, ⁴*J*_H = 2.3 Hz, 2 H), 7.35 (dd, ³*J*_H = 8.6 Hz, ⁴*J*_H = 2.3 Hz, 2 H).

Weitere Analytik siehe 3,7-Dibrom-10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin (**3g**) in Kapitel 6.3.

6.5 Borylierung der 3,(7)-Halogen-10-alkyl-10H-phenothiazinderivate

6.5.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV3) und experimentelle Details^[42]

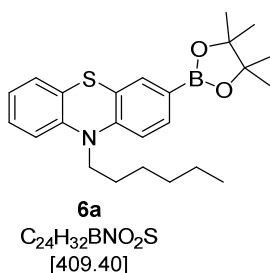
In einem sekurierten Schlenkrohr wurde Halogen-10-alkyl-10H-phenothiazin **3** (1.00 bzw. 2.50 Äq.) in trockenem THF (5.5 mL THF/mmol) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Dann wurde eine Lösung aus *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (1.6 M, 1.50 bzw. 2.50 Äq.) langsam hinzuge tropft und 20 Minuten lang gerührt. Danach wurde Trimethylborat (**26**, 1.50 bzw. 2.50 Äq.) hinzuge tropft und weitere 15 Minuten lang bei -78 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf RT aufgetaut und eine Stunde lang gerührt. Nach der Zugabe von Pinakol (**27**, 1.53 bzw. 2.50 Äq.) wurde die Lösung mehrere Tage lang bei RT gerührt. Dann wurde Essigsäure (2.20 Äq.) zugegeben. Dabei verdickte die Reaktionsmischung und es wurde weiter bei RT gerührt. Zum Reaktionsgemisch wurde gesättigte Natriumsulfitlösung und DCM zugegeben und die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde mit dest. Wasser und NaCl-Lösung gewaschen, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch mit *n*-Hexan und Aceton als Eluenten.

Tabelle 6.3: Experimentelle Details zur Synthese der 3,(7)-Dioxaborolan-10-alkyl-10H-phenothiazine **6**.

Verbindung	3,(7)-Brom-10-hexyl-10H-phenothiazin	Zeit	Ausbeute
6a	1.58 g (3a , 4.36 mmol)	45 h/1 h	1.22 g (2.98 mmol, 68 %)
6b	1.60 g (3c , 3.62 mmol)	47 h/114 h	0.900 g (1.68 mmol, 46 %)

10-Hexyl-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-10*H*-phenothiazin (**6a**)^[42]

Laborjournal: DE224/DE238/LM015

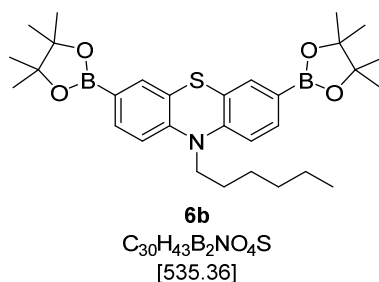


Die Synthese wurde gemäß **AAV3** ausgehend von 3-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**3a**) durchgeführt. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mithilfe eines Biotage *SP4*-Säulenroboters (*n*-Hexan/Aceton, 5 % → 10 %). Man erhielt 1.22 g (2.98 mmol, 68 %) eines hellgelben Öls.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 0.87 (t, ³*J*_H = 6.9 Hz, 3 H), 1.22–1.37 (m, 16 H), 1.78–1.82 (m, 2 H), 3.84 (t, ³*J*_H = 7.2 Hz, 2 H), 6.08–6.95 (m, 3 H), 7.09–7.15 (m, 2 H), 7.52–7.62 (m, 2 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 14.1 (CH₃), 22.7 (CH₂), 25.0 (CH₃), 26.7 (CH₂), 26.9 (CH₂), 31.6 (CH₂), 47.8 (CH₂), 83.0 (C_{quart}), 83.8 (C_{quart}), 114.9 (CH), 115.7 (CH), 122.8 (CH), 124.1 (C_{quart}), 125.0 (C_{quart}), 127.2 (CH), 127.6 (CH), 133.9 (CH), 134.2 (CH), 144.7 (C_{quart}), 147.8 (C_{quart}).

EI + MS (*m/z* (%)): 410 (29), 409 (100) [M]⁺, 408 (21) [C₂₄H₃₂BNO₂S⁺], 338 (38) [C₁₉H₂₁BNO₂S⁺], 337 (11) [C₁₉H₂₁BNO₂S⁺], 325 (11), 324 (50) [C₁₈H₁₉BNO₂S⁺], 323 (12) [C₁₈H₁₉BNO₂S⁺], 283 (15) [C₁₈H₂₀NS⁺], 238 (19) [C₁₅H₁₃NS⁺], 225 (14) [C₁₄H₁₁NS⁺], 224 (37), 212 (22) [C₁₃H₉NS⁺], 206 (13) [C₁₂H₁₆NS⁺], 198 (18) [C₁₂H₇NS⁺], 197 (12) [C₁₂H₇NS⁺], 180 (13), 43 (13), 41 (12).

10-Hexyl-3,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-10H-phenothiazin (6b)^[42]**Laborjournal: DE112/DE129/DE040**

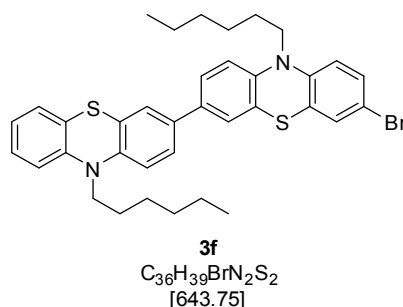
Die Synthese wurde gemäß **AAV3** ausgehend von 3,7-Dibrom-10-(hexyl)-10H-phenothiazin (**3c**) durchgeführt. Das Rohprodukt wurde aus *n*-Hexan/Aceton umkristallisiert. Man erhielt 0.900 g (1.68 mmol, 46 %) eines gelben Feststoffs.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 0.85 (t, $^3J_H = 6.7$ Hz, 3 H), 1.24–1.44 (m, 28 H), 1.37–1.52 (m, 2 H), 1.72–1.81 (m, 2 H), 3.83 (t, $^3J_H = 7.1$ Hz, 2 H), 6.79 (d, $^3J_H = 8.2$ Hz, 2 H), 7.51 (d, $^4J_H = 1.4$ Hz, 2 H), 7.54 (dd, $^3J_H = 8.1$ Hz, $^4J_H = 1.4$ Hz, 2 H).

EI + MS (*m/z* (%)): 535 (7) [M^+], 464 (4) [$C_{25}H_{32}B_2NO_4S^+$], 450 (5) [$C_{24}H_{30}B_2NO_4S^+$], 425 (12), 410 (25), 409 (100), 408 (23) [$C_{24}H_{31}BNO_2S^+$], 340 (21), 339 (23), 338 (84), 337 (19) [$C_{19}H_{20}BNO_2S^+$], 325 (21), 324 (78), 323 (20) [$C_{18}H_{18}BNO_2S^+$], 306 (18), 299 (16), 242 (14), 238 (22), 228 (12), 225 (14), 224 (43), 223 (12), 214 (27), 212 (12), 206 (16).

6.5.2 **Synthese von 7-Brom-10,10'-dihexyl-10H,10'H-3,3'-biphenothiazin (3f)**^[55]

Laborjournal: DE076/LM033/LM040



In einem sekurierten Zweihalskolben wurde 3-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**3a**, 546 mg, 1.51 mmol) in trockenem THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. Zur Lösung wurde langsam 1.60 M Butyllithiumlösung in *n*-Hexan (1.18 mL, 1.88 mmol) hinzuge tropft und weitere 5 min lang gerührt. Dann wurden Trimethylborat (**26**, 0.201 mL, 1.80 mmol) zugegeben und weitere 30 min lang bei -78 °C gerührt. Nach Aufwärmen auf RT wurden **3d** (900 mg, 1.84 mmol), Kalium-*tert*-butoxid (202 mg, 1.80 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphan)palladium (70.0 mg, 60.6 µmol) zugegeben und 40 h lang zum Rückfluss erhitzt. Zum gelben Reaktionsgemisch wurden 100 mL Natriumsulfitlösung gegeben und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Hexan/Aceton, 20:1). Man erhielt 517 mg (0.803 mmol, 53 %) eines gelben Harzes.

¹H-NMR (Aceton-*d*₆, 600 MHz): δ 0.88–0.81 (m, 6 H), 1.25–1.30 (m, 8 H), 1.41–1.47 (m, 4 H), 1.72–1.81 (m, 4 H), 3.88–4.01 (m, 4 H), 6.90–6.94 (m, 2 H), 6.98–7.02 (m, 2 H), 7.06 (d, ⁴*J*_H = 3.0 Hz, 1 H), 7.12–7.20 (m, 2 H), 7.25–7.31 (m, 2 H), 7.33–7.36 (m, 2 H), 7.38–7.43 (m, 2 H).

¹³C-NMR (Aceton-*d*₆, 150 MHz): δ 14.3 (CH₃), 23.3 (CH₂), 27.1 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.4 (CH₂), 27.5 (CH₂), 32.2 (CH₂), 47.8 (CH₂), 48.0 (CH₂), 114.7 (C_{quart}), 116.6 (CH), 116.6 (CH), 116.8 (CH), 117.0 (CH), 118.1 (CH), 123.3 (CH), 125.1 (C_{quart}), 125.5 (CH), 125.60 (CH), 126.1 (CH), 126.4 (CH), 127.6 (C_{quart}), 128.03 (CH), 128.32 (CH), 130.0 (CH), 130.9 (CH), 134.7 (C_{quart}), 135.3 (C_{quart}), 144.7 (C_{quart}), 145.3 (C_{quart}), 145.5 (C_{quart}), 146.0 (C_{quart}).

EI + MS (*m/z* (%)): 646 (16), 645 (41), 644 (100) [M⁺(⁸¹Br)], 643 (37) [M⁺], 642 (94) [M⁺(⁷⁹Br)], 566 (13), 565 (32), 564 (74) [C₃₆H₃₉N₂S₂⁺], 560 (17), 559 (49) [C₃₀H₂₆⁸¹BrN₂S₂⁺], 558 (17), 557 (42) [C₃₀H₂₆⁷⁹BrN₂S₂⁺], 479 (38), 455 (20), 474 (58) [C₂₄H₁₃⁸¹BrN₂S₂⁺], 473 (19), 472 (55) [C₂₄H₁₃⁷⁹BrN₂S₂⁺], 395 (18), 394 (52), 393 (27) [C₂₄H₁₃N₂S₂⁺], 322 (27), 321 (21), 287 (17), 286 (17), 251 (25), 250 (20), 244 (34), 243 (25), 228 (27), 227 (23), 211 (22), 204 (27), 197 (15), 195 (16), 189 (21), 43 (39) [C₃H₇⁺].

6.6 Darstellung von 3-Iodphenothiazinderivaten durch Brom-Lithium-Austausch

6.6.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV4) und experimentelle Details^[56]

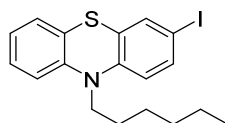
In einem sekurierten Zweihalskolben wurde 1.00 Äq. **3a** bzw. **3c** in trockenem THF gelöst (5 mL/mmol) und auf -78 °C abgekühlt. Zur Reaktionslösung wurde langsam 1.00 Äq. 1.60 M *n*-Butyllithium hinzuge tropft und 10 min lang gerührt. Danach wurde 1.00 Äq. Iod (**25b**) gelöst in trockenem THF (2 mL/mmol) hinzuge tropft und weitere 30 min lang bei -78 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf RT erwärmt und es wurden 200 mL Wasser zugegeben. Die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt.

Tabelle 6.4. Experimentelle Details zur Synthese der 3-Iod-10-alkyl-10*H*-phenothiazine **3b** und **3d**.

Verbindung	3,(7)-Brom-10-hexyl-10 <i>H</i> -phenothiazin	<i>n</i> -BuLi	Iod	Ausbeute
3b	1.82 g (3a , 5.05 mmol)	3.15 mL (5.04 mmol)	1.28 g (5.04 mmol)	1.64 g (4.02 mmol, 80 %)
3d	3.02 g (3c , 6.84 mmol)	4.25 mL (6.80 mmol)	1.73 g (6.81 mmol)	3.17 g (6.49 mmol, 95 %)

10-Hexyl-3-iod-10*H*-phenothiazin (**3b**)^[56]

Laborjournal: DE203/DE210



3b
C₁₈H₂₀INS
[409.33]

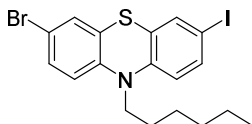
Die Synthese wurde gemäß **AAV4** ausgehend von 3-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**3a**) durchgeführt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan) erhielt man 1.64 g (4.02 mmol, 80 %) eines braunen Harzes.

¹H NMR (Aceton-d₆, 300 MHz): δ 0.77–0.90 (m, 3 H), 1.22–1.33 (m, 4 H), 1.36–1.50 (m, 2 H), 1.67–1.82 (m, 2 H), 3.86–3.94 (m, 2 H), 6.82 (d, ³J_H = 8.5 Hz, 1 H), 6.95 (td, ³J_H = 7.5 Hz, ⁴J_H = 1.2 Hz, 1 H), 7.00–7.05 (m, 1 H), 7.10–7.15 (m, 1 H), 7.16–7.24 (m, 1 H), 7.42 (d, ⁴J_H = 2.1 Hz, 1 H), 7.48 (dd, ³J_H = 8.5 Hz, ⁴J_H = 2.1 Hz, 1 H).

EI + MS (*m/z* (%)): 409 (16) [M⁺], 338 (14) [C₁₃H₉INS⁺], 324 (19) [C₁₂H₇INS⁺], 284 (11), 283 (55) [C₁₈H₂₀NS⁺], 213 (14), 212 (88) [C₁₃H₁₀NS⁺], 199 (22), 198 (100) [C₁₂H₈NS⁺], 197 (17), 196 (11), 180 (35), 154 (10).

3-Brom-10-hexyl-7-iod-10*H*-phenothiazin (**3d**)^[56]

Laborjournal: DE078/LM012



3d
C₁₈H₁₉BrINS
[488.23]

Die Synthese wurde gemäß **AAV4** ausgehend von 3,7-Dibrom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**3c**) durchgeführt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton, 20:1) erhielt man 3.17 g (6.49 mmol, 95 %) eines hellgelben Feststoffs.

Smp.: 63 °C.

^1H NMR (Aceton- d_6 , 300 MHz): δ 0.82–0.86 (m, 3 H), 1.24–1.30 (m, 4 H), 1.40–1.46 (m, 2 H), 1.75 (t, $^3J_{\text{H}} = 7.0$ Hz, 2 H), 3.90 (t, $^3J_{\text{H}} = 6.9$ Hz, 2 H), 6.84 (dd, $^3J_{\text{H}} = 8.6$ Hz, $^4J_{\text{H}} = 3.6$ Hz, 1 H), 6.97 (dd, $^3J_{\text{H}} = 8.7$ Hz, $^4J_{\text{H}} = 3.7$ Hz, 1 H), 7.27–7.30 (m, 1 H), 7.31–7.37 (m, 1 H), 7.43 (dd, $^3J_{\text{H}} = 4.1$ Hz, $^4J_{\text{H}} = 2.1$ Hz, 1 H), 7.51 (dd, $^3J_{\text{H}} = 8.6$ Hz, $^4J_{\text{H}} = 2.1$ Hz, 1 H).

^{13}C -NMR (Aceton- d_6 , 150 MHz): δ 14.2 (CH_3), 23.2 (CH_2), 27.0 (CH_2), 27.2 (CH_2), 32.1 (CH_2), 47.9 (CH_2), 84.9 (C_{quart}), 115.1 (C_{quart}), 118.3 (CH), 118.8 (CH), 127.3 (C_{quart}), 127.3 (C_{quart}), 130.1 (CH), 131.3 (CH), 135.8 (CH), 137.3 (CH), 145.3 (C_{quart}), 146.0 (C_{quart}).

EI + MS (m/z (%)): 490 (20), 489 (100) [$\text{C}_{18}\text{H}_{19}^{81}\text{BrINS}^{+\cdot}$], 488 (20) [M^+], 487 (90) [$\text{C}_{18}\text{H}_{19}^{79}\text{BrINS}^{+\cdot}$], 418 (48) [$\text{C}_{13}\text{H}_8^{81}\text{BrINS}^{+\cdot}$], 416 (45) [$\text{C}_{13}\text{H}_8^{79}\text{BrINS}^{+\cdot}$], 409 (67), 405 (16), 404 (88) [$\text{C}_{12}\text{H}_6^{81}\text{BrINS}^{+\cdot}$], 403 (17), 402 (92) [$\text{C}_{12}\text{H}_6^{79}\text{BrINS}^{+\cdot}$], 364 (15), 363 (76) [$\text{C}_{18}\text{H}_{19}^{81}\text{BrNS}^{+\cdot}$], 362 (18), 361 (75) [$\text{C}_{18}\text{H}_{19}^{79}\text{BrNS}^{+\cdot}$], 356 (15), 338 (49), 336 (15), 323 (59) [$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{INS}^{+\cdot}$], 293 (13), 292 (68), 291 (27), 290 (74), 289 (15), 283 (23), 279 (19), 278 (91), 277 (41) [$\text{C}_{12}\text{H}_6^{81}\text{BrNS}^{+\cdot}$], 276 (94), 275 (23) [$\text{C}_{12}\text{H}_6^{79}\text{BrNS}^{+\cdot}$], 212 (37), 211 (36), 210 (23), 198 (50), 197 (55), 196 (90), 153 (18), 152 (15), 43 (22) [$\text{C}_3\text{H}_7^{+\cdot}$], 41 (17).

6.7 Darstellung von Phenothiazinnitrilen 4

6.7.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV5) und experimentelle Details der Beller-Cyanierung^[139]

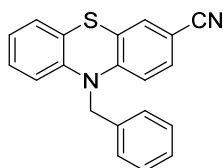
In einem sekurierten Schlenkrohr wurden 1.00 Äq. Natriumcarbonat, 0.500 Äq. Kaliumhexacyanoferrat(II) (**28a**), 3.00 mol% Paladiumacetat, 6.00 mol% 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen und Bromphenothiazin **3** gelöst in 6 mL *N*-Methyl-2-pyrrolidon zugegeben und das Reaktionsgemisch 24 Stunden lang bei 120 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurden 50 mL Natriumsulfitlösung und 100 mL Dichlormethan zugegeben. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Konzentrieren der Lösung unter vermindertem Druck wurden Rückstände von NMP im Hochvakuum ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar) bei 75 °C entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Hexan/Aceton oder *n*-Hexan/Et₂O).

Tabelle 6.5: Experimentelle Details zur Synthese der Phenothiazinnitrile **4**.

Verbindung	3,(7)-Hal-10-alkyl/benzyl-10 <i>H</i> -phenothiazin	T/t	Ausbeute
4c	552 mg	120 °C	463 mg
	(3e , 1.50 mmol)	20 h	(1.47 mmol, 98 %)
4d	786 mg	150 °C	326 mg
	(3f , 1.22 mmol)	72 h	(0.553 mmol, 45 %)

10-Benzyl-10*H*-phenothiazin-3-carbonitril (4c**)**^[137,141]

Laborjournal: DE074/LM043/JS007



4c
 $C_{20}H_{14}N_2S$
 [314.41]

Die Synthese erfolgte analog zur **AAV5** ausgehend von 3-Brom-10-benzyl-10*H*-phenothiazin (**3e**). Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Et₂O, 60:1 → 2:1) wurde **4c** (463 mg, 1.47 mmol, 98 %) als gelbes Öl erhalten.

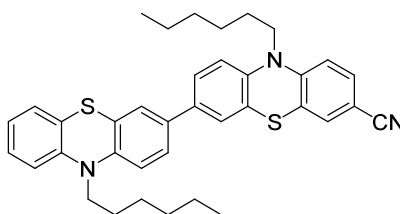
¹H-NMR (Aceton-*d*₆, 600 MHz): δ 5.25 (s, 2 H), 6.84–6.88 (m, 2 H), 6.98 (td, ³*J*_H = 7.5 Hz, ⁴*J*_H = 1.2 Hz, 1 H), 7.09 (ddd, ³*J*_H = 8.3 Hz, ³*J*_H = 7.4 Hz, ⁴*J*_H = 1.6 Hz, 1 H), 7.14 (dd, ³*J*_H = 7.6 Hz, ⁴*J*_H = 1.5 Hz, 1 H), 7.24–7.29 (m, 1 H), 7.33–7.37 (m, 4 H), 7.41 (dd, ³*J*_H = 8.5 Hz, ⁴*J*_H = 2.0 Hz, 1 H), 7.46 (d, ⁴*J*_H = 2.0 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (Aceton-*d*₆, 150 MHz): δ 52.8 (CH₂), 106.3 (C_{quart}), 116.8 (CH), 117.40 (CH), 119.0 (C_{quart}), 123.0 (C_{quart}), 124.7 (CH), 125.3 (C_{quart}), 127.6 (CH), 127.8 (CH), 128.1 (CH), 128.8 (CH), 129.6 (CH), 130.5 (CH), 132.6 (CH), 137.0 (C_{quart}), 144.2 (C_{quart}), 149.5 (C_{quart}).

EI + MS (*m/z* (%)): 314 (16) [M⁺], 224 (17), 223 (100) [C₁₃H₇N₂S⁺], 198 (20) [C₁₂H₇NS⁺], 91 (17) [C₇H₇⁺].

10,10'-Diethyl-10*H*,10'*H*-[3,3'-biphenothiazin]-7-carbonitril (4d**)**^[141]

Laborjournal: DE081/LM40/LM44



4d
 $C_{37}H_{39}N_3S_2$
 [589.86]

Die Synthese erfolgte analog zur **AAV5**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton, 20/1) wurde **4d** (326 mg, 0.533 mmol, 45 %) als gelber Feststoff erhalten.

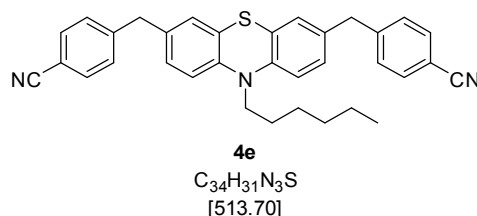
¹H-NMR (Aceton-d₆, 600 MHz): δ 0.65–0.79 (m, 6 H), 1.11–1.21 (m, 8 H), 1.27–1.39 (m, 4 H), 1.60–1.72 (m, 4 H), 3.84–3.80 (m, 4 H), 6.78–7.82 (m, 2 H), 6.88–6.92 (m, 4 H), 7.01 (dd, $^3J_{\text{H}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{H}} = 1.6$ Hz, 2 H), 7.04–7.09 (m, 2 H), 7.24 (d, $^3J_{\text{H}} = 2.2$ Hz, 1 H), δ 7.29 (dd, $^3J_{\text{H}} = 8.6$ Hz, $^4J_{\text{H}} = 2.2$ Hz, 2 H).

¹³C-NMR (Aceton-d₆, 150 MHz): δ 14.3 (CH₃), 23.3 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.6 (CH₂), 32.2 (CH₂), 47.8 (CH₂), 104.7 (C_{quart}), 116.6 (CH), 116.8 (CH), 123.3 (CH), 125.1 (C_{quart}), 125.5 (CH), 126.0 (C_{quart}), 126.1 (CH), 127.1 (CH), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 129.7 (CH), 134.9 (C_{quart}), 145.2 (C_{quart}), 146.1 (C_{quart}).

EI + MS (*m/z* (%)): 591 (20), 590 (43), 589 (100) [M⁺], 518 (14) [C₃₂H₂₈N₃S₂⁺], 505 (22), 504 (56) [C₃₁H₂₆N₃S₂⁺], 433 (11) [C₂₆H₁₅N₃S₂⁺], 420 (23), 419 (56) [C₂₅H₁₃N₃S₂⁺], 401 (17), 387 (10), 295 (19), 259 (10), 223 (17) [C₁₃H₆N₂S⁺], 217 (15), 208 (12), 201 (17), 192 (11), 43 (11) [C₃H₇⁺].

6.7.2 *Synthese von 4,4'-((10-Hexyl-10H-phenothiazin-3,7-diyl)bis-(methylen))dibenzonitril (4e)*

Laborjournal: DE079/DE125



In einem sekurierten Zweihalskolben wurden 10-Hexyl-3,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-10H-phenothiazin (**6b**, 1.65 g, 3.08 mmol), 4-Brommethylbenzonitril (**12a**, 1.21 g, 6.16 mmol) und Kaliumphosphat (2.62 g, 12.3 mmol) vorgelegt und in einer Wasser/Ethanol/DME-Mischung (14 mL:14 mL:55 mL) suspendiert. Das gelbe Reaktionsgemisch wurde 30 Minuten lang mit Argon entgast. Anschließend wurde Tetrakis(triphenylphosphan)palladium (355 mg, 0.307 mmol) zugegeben und 3.5 Stunden lang bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurden die Phasen getrennt und die organische Phase mit NaCl-Lösung versetzt. Die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit NH₄Cl- und NaCl-Lösung gewaschen und mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Hexan/Aceton, 20:1). Man erhielt 0.670 g (1.30 mmol, 43 %) eines gelben Harzes.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 0.75–0.82 (m, 3 H), 1.16–1.25 (m, 4 H), 1.28–1.37 (m, 2 H), 1.62–1.73 (m, 2 H), 3.63–3.73 (m, 2 H), 3.81 (s, 4 H), 6.64–6.73 (m, 2 H), 6.77–6.87 (m, 4 H), 7.12–7.20 (m, 4 H), 7.41–7.50 (m, 4 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 14.1 (CH₃), 22.6 (CH₂), 26.7 (CH₂), 26.8 (CH₂), 31.5 (CH₂), 40.9 (CH₂), 47.5 (CH₂), 110.1 (C_{quart}), 115.4 (CH), 119.0 (C_{quart}), 124.8 (C_{quart}), 127.8 (CH), 127.8 (CH), 129.6 (CH), 132.4 (CH), 133.5 (C_{quart}), 143.9 (C_{quart}), 146.7 (C_{quart}).

EI + MS (*m/z* (%)): 514 (11), 513 (31) [M⁺], 442 (19) [C₂₉H₂₀N₃S⁺], 429 (12), 428 (42) [C₂₈H₁₈N₃S⁺], 410 (11), 116 (13), 59 (100), 57 (19), 43 (21), 41 (17).

6.8 Darstellung von Phenothiazin- 5 bzw. Benzylaminen 13

6.8.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV6) und experimentelle Details^[54]

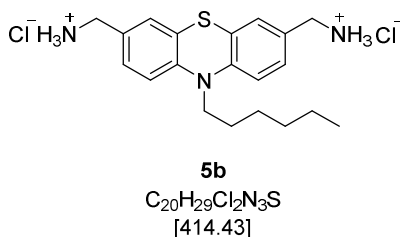
In einem sekurierten Schlenkrohr wurde 3.00 Äq. Lithiumaluminiumhydrid (**29a**) in trockenem Diethylether suspendiert und auf 40 °C erwärmt. Dann wurde 1.00 Äq. Phenothiazinnitril **4** bzw. Benzonitril **12** gelöst in trockenem Diethylether langsam hinzuge tropft. Die Lösung wurde mehrere Stunden lang bei 40 °C gerührt. Danach wurde die Lösung auf 0 °C gekühlt, mit dest. Wasser und 20 mL 20%iger Natronlauge versetzt und eine Stunde lang bei RT gerührt. Die ausgefallenen Salze wurden abfiltriert und die organische Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde mit wenig konz. Salzsäure versetzt, worauf das Produkt als HCl-Salz ausfiel. Das Produkt wurde im Hochvakuum getrocknet.

Tabelle 6.6: Experimentelle Details zur Synthese von Phenothiazin- **5** und Benzylaminen **13**.

Verbindung	Nitril	LiAlH ₄	Ether [mL]	T/t	Ausbeute
5b	1.00 g	683 mg	65	40 °C	908 mg
	(4b , 3.00 mmol)	(10.0 mmol)		24 h	(2.19 mmol, 73 %)
5c	483 mg	173 mg	35	40 °C	100 mg
	(4c , 1.54 mmol)	(4.56 mmol)		48 h	(0.310 mmol, 20 %)
5e	670 mg	181 mg	35	45 °C	453 mg
	(4e , 1.30 mmol)	(4.77 mmol)		22 h	(0.868 mmol, 67 %)
13b	294 mg	228 mg	20	RT	299 mg
	(12b , 2.01 mmol)	(6.01 mmol)		24 h	(1.99 mmol, 99 %)
13c	366 mg	224 mg	25	RT	294 mg
	(12c , 2.00 mmol)	(5.90 mmol)		24 h	(1.58 mmol, 79 %)

(10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3,7-diyl)dimethanaminiumdichlorid (5b)^[54]

Laborjournal: JS029



Die Synthese erfolgte analog zur **AAV6**. Die Verbindung **5b** (908 mg, 2.19 mmol, 73 %) wurde in Form von roten Kristallen isoliert.

Smp.: 225 °C.

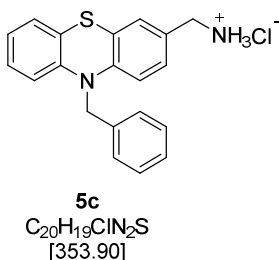
¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz): δ 0.78–0.86 (m, 3 H), 1.15–1.28 (m, 4 H), 1.31–1.40 (m, 2 H), 1.59–1.68 (m, 2 H), 3.84–3.90 (m, 6 H), 7.03 (d, ³*J*_H = 9.0 Hz, 2 H), 7.24–7.33 (m, 4 H), 8.44 (br, 6 H).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 75 MHz): δ 13.9 (CH₃), 22.1 (CH₂), 25.8 (CH₂), 26.1 (CH₂), 30.8 (CH₂), 41.3 (CH₂), 46.4 (CH₂), 115.7 (CH), 123.1 (C_{quart}), 127.9 (CH), 128.3 (C_{quart}), 128.7 (CH), 144.6 (C_{quart}).

EI + MS (*m/z* (%)): 342 (24), 341 (100) [C₂₀H₂₇N₃S⁺], 270 (52) [C₁₅H₁₆N₃S⁺], 257 (17), 256 (89) [C₁₄H₁₄N₃S⁺], 227 (22), 212 (12).

(10-Benzyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methanamin (5c)^[141]

Laborjournal: DE077/LM48



Die Synthese erfolgte analog zur **AAV6**. Das Produkt **5c** (100 mg, 0.310 mmol, 20 %) wurde als blassroter Feststoff isoliert.

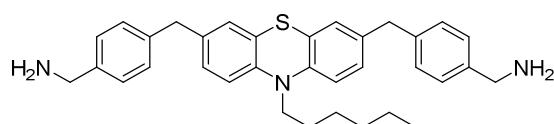
¹H-NMR (DMSO-d₆, 600 MHz): δ 3.87 (s, 2 H), 5.15 (s, 2 H), 6.79 (d, ³J_H = 8.5 Hz, 1 H), 6.80–6.84 (m, 1 H), 6.93 (td, ³J_H = 7.4 Hz, ⁴J_H = 1.1 Hz, 1 H), 7.07–7.11 (m, 1 H), 7.13–7.18 (m, 2 H), 7.20–7.25 (m, 1 H), 7.28 (d, ³J_H = 2.1 Hz, 1 H), 7.29–7.36 (m, 4 H), 8.20 (br, 3 H).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 150 MHz): δ 41.3 (CH₂), 50.9 (CH₂), 115.7 (CH), 115.9 (CH), 122.0 (C_{quart}), 122.6 (C_{quart}), 122.9 (CH), 126.7 (CH), 126.9 (CH), 126.9 (CH), 127.5 (CH), 127.7 (CH), 128.2 (C_{quart}), 128.4 (CH), 128.6 (CH), 136.7 (C_{quart}), 144.0 (C_{quart}), 144.3 (C_{quart}).

EI + MS (m/z (%)): 318 (13) [M⁺], 229 (19), 228 (100) [C₁₃H₁₁N₂S⁺], 212 (45), 199 (23), 198 (22) [C₁₂H₇NS⁺], 167 (21).

(((10-Hexyl-10H-phenothiazin-3,7-diyl)bis(methylen))bis(4,1-phenylen))dimethanamin (5e)

Laborjournal: DE088



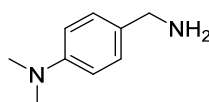
5e
C₃₄H₃₉N₃S
[521.77]

Die Synthese erfolgte analog zur **AAV6**. Nach der wässrigen Aufarbeitung wurde auf die Zugabe von Salzsäure verzichtet. Stattdessen wurde das Rohprodukt mit Diethylether extrahiert und mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration über Celite® wurde das Produkt **5e** (453 mg, 0.868 mmol, 67 %) als beiger Feststoff isoliert.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 0.82–0.89 (m, 3 H), 1.26–1.31 (m, 4 H), 1.35–1.45 (m, 2 H), 1.69–1.83 (m, 2 H), 3.72–3.79 (m, 2 H), 3.82 (s, 4 H), 3.83 (s, 4 H), 6.73 (d, ³J_H = 8.0 Hz, 2 H), 6.90–6.97 (m, 4 H), 7.08–7.24 (m, 8 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 14.1 (CH₃), 22.7 (CH₂), 25.0 (CH₂), 26.8 (CH₂), 31.5 (CH₂), 40.6 (CH₂), 47.5 (CH₂), 64.9 (CH₂), 115.4 (CH), 124.7 (C_{quart}), 127.8 (CH), 128.2 (CH), 128.6 (CH), 129.6 (CH), 135.2 (C_{quart}), 143.6 (C_{quart}), 144.1 (C_{quart}), 161.8 (C_{quart}).

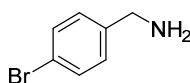
EI + MS (m/z (%)): 521 (20) [M⁺], 436 (18) [C₂₈H₂₆N₃S⁺], 359 (25), 358 (100), 343 (69), 278 (17), 277 (53), 223 (21), 83(47), 57 (67).

4-(Aminomethyl)-*N,N*-dimethylanilin (13b)^[142]**Laborjournal: DE184/DE215****13b**C₉H₁₄N₂
[150.23]

Die Synthese erfolgte analog zur **AAV6** bei RT. Nach der wässrigen Aufarbeitung wurde auf die Zugabe von Salzsäure verzichtet. Stattdessen wurde die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Produkt **13b** (299 mg, 1.99 mmol, 99 %) als farblose Flüssigkeit isoliert.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 2.93 (s, 6 H), 3.76 (s, 2 H), 6.69–6.77 (m, 2 H), 7.13–7.22 (m, 2 H).

EI + MS (*m/z* (%)): 150 (64) [M⁺], 149 (66), 135 (11) [C₈H₁₁N₂⁺], 134 (100), 133 (11), 122 (13), 120 (13), 118 (13), 106 (10) [C₇H₈N⁺].

(4-Bromphenyl)methanamin (13c)^[143]**Laborjournal: DE186****13c**C₇H₈BrN
[186.05]

Die Synthese erfolgte analog zur **AAV6** bei RT. Nach der wässrigen Aufarbeitung wurde auf die Zugabe von Salzsäure verzichtet. Stattdessen wurde die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Produkt **13c** (294 mg, 1.58 mmol, 79 %) als farblose Flüssigkeit, die nach einigen Tagen kristallisierte, isoliert.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 3.82 (s, 2 H), 7.16–7.22 (m, 2 H), 7.41–7.48 (m, 2 H).

EI + MS (*m/z* (%)): 186 (30) [M⁺], 184 (32), 157 (10), 107 (12), 106 (100) [C₇H₈N⁺], 77 (11).

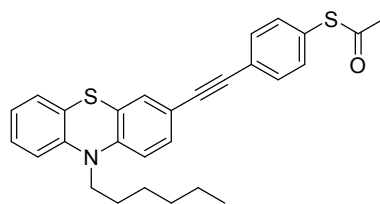
6.9 Darstellung von Arylethynylphenothiazinen **8**

6.9.1 *Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV7) und experimentelle Details*^[66]

In einem sekurierten Schlenkrohr wurde 3-Ethynyl-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**7b**) gelöst in trockenem THF vorgelegt und trockenes DIPEA zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 20 Minuten lang mit Stickstoff entgast. Dann wurden Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) (3.00 mol%) und Aryliodid **10** zugegeben und die Reaktionsmischung mehrere Tage lang bei 40 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand auf Celite® adsorbiert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt.

Tabelle 6.7: Experimentelle Details zur Synthese von Arylethynylphenothiazinen **8**.

Verbindung	Phenothiazinalkin	Aryliodid	Lösungsmittel	Zeit	Ausbeute
8d	500 mg	410 mg	12 mL THF	3 d	307 mg
	(7b , 1.62 mmol)	(10e , 1.46 mmol)	12 mL DIPEA		(0.671 mmol, 46 %)
8e	384 mg	438 mg	12 mL THF	4 d	98.0 mg
	(7b , 1.25 mmol))	(10f , 1.50 mmol)	6.25 mL DIPEA		(0.210 mmol, 17 %)

S-(4-((10-Hexyl-10H-phenothiazin-3-yl)ethynyl)phenyl)ethanthioat (8d)^[66]**Laborjournal: DE182**

8d
 $C_{28}H_{27}NOS_2$
 [457.65]

Die Synthese wurde analog zur **AAV7** durchgeführt. Nach säulenchromatographischer Reinigung mit dem Biotage *SP4*-Säulenroboter (*n*-Hexan → *n*-Hexan/Aceton, 19:1 → 9:1), gefolgt von einer zweiten manuellen Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Aceton, 90:1 → 50:1 → 10:1) wurden 307 mg **8d** (0.671 mmol, 46 %) als gelbes Harz erhalten.

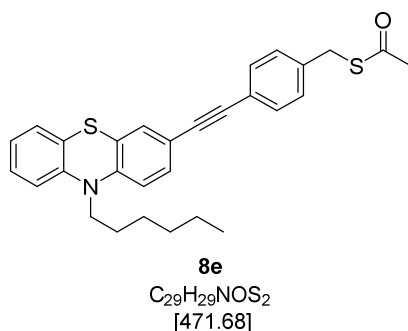
¹H-NMR (Aceton-*d*₆, 600 MHz): δ 0.83–0.88 (m, 3 H), 1.26–1.34 (m, 4 H), 1.44–1.50 (m, 2 H), 1.77–1.83 (m, 2 H), 2.43 (s, 3 H), 3.95–4.00 (m, 2 H), 6.97 (td, ³*J*_H = 7.5 Hz, ⁴*J*_H = 1.2 Hz, 1 H), 7.03–7.07 (m, 2 H), 7.15 (dd, ³*J*_H = 7.6 Hz, ⁴*J*_H = 1.5 Hz, 1 H), 7.21 (ddd, ³*J*_H = 8.2 Hz, ³*J*_H = 7.3 Hz, ⁴*J*_H = 1.5 Hz, 1 H), 7.30 (d, ⁴*J*_H = 1.9 Hz, 1 H), 7.38 (dd, ³*J*_H = 8.4 Hz, ⁴*J*_H = 2.0 Hz, 1 H), 7.43–7.48 (m, 2 H), 7.55–7.60 (m, 2 H).

¹³C-NMR (Aceton-*d*₆, 125 MHz): δ 14.2 (CH₃), 23.3 (CH₂), 27.1 (CH₂), 27.4 (CH₂), 30.3 (CH₃), 32.1 (CH₂), 47.9 (NCH₂), 89.1 (C_{quart}), 91.25 (C_{quart}), 116.6 (CH), 117.0 (CH), 117.3 (C_{quart}), 123.8 (CH), 124.6 (C_{quart}), 125.3 (C_{quart}), 125.7 (C_{quart}), 128.1 (CH), 128.5 (CH), 129.4 (C_{quart}), 130.6 (CH), 131.9 (CH), 132.7 (CH), 135.3 (CH), 145.5 (C_{quart}), 146.8 (C_{quart}), 193.1 (C_{quart}).

EI + MS (*m/z* (%)): 459 (13), 458 (32), 457 (100) [M⁺], 415 (10), 414 (13) [C₂₆H₂₄NS₂⁺], 387 (11), 386 (38), 373 (18), 372 (73), 354 (12), 344 (20), 343 (14), 331 (24), 330 (82), 329 (38), 312 (16), 311 (30), 298 (10), 296 (10), 240 (17), 226 (11), 149 (28), 43 (12) [C₂H₃O⁺].

FT-IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 617 (s), 667 (w), 691 (w), 717 (m), 746 (s), 777 (w), 824 (s), 854 (w), 880 (w), 947 (m), 999 (w), 1015 (m), 1040 (w), 1090 (m), 1101 (m), 1115 (m), 1155 (m), 1194 (w), 1236 (m), 1250 (m), 1265 (m), 1285 (w), 1296 (w), 1333 (m), 1350 (m), 1396 (m), 1443 (m), 1456 (s), 1499 (m), 1545 (w), 1574 (m), 1589 (w), 1599 (w), 1705 (m), 2200 (w), 2855 (w), 2926 (w), 2955 (w), 3057 (w).

EA für C₂₈H₂₇NOS₂ (457.2): Ber.: C 73.49, H 5.95, N 3.06, S 14.01; Gef.: C 73.61, H 5.67, N 2.91, S 13.71.

S-(4-((10-Hexyl-10H-phenothiazin-3-yl)ethynyl)benzyl)ethanthioat (8e)**Laborjournal: DE138**

Die Synthese wurde analog zur **AAV7** durchgeführt. Nach säulenchromatographischer Reinigung mit einer dem Biotage *SP4*-Säulenroboter (*n*-Hexan $\rightarrow$ *n*-Hexan/Aceton, 19:1 $\rightarrow$ 9:1), gefolgt von einer zweiten manuellen Säulenchromatographie (*n*-Hexan $\rightarrow$ *n*-Hexan/DCM, 5:1 $\rightarrow$ 2:1) wurden 98 mg **8e** (0.21 mmol, 17 %) als gelbes Harz erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 0.81–0.93 (m, 3 H), 1.23–1.36 (m, 4 H), 1.34–1.51 (m, 2 H), 1.71–1.87 (m, 2 H), 2.35 (s, 3 H), 3.83 (t, $^3J_{\text{H}} = 7.2$ Hz, 2 H), 4.11 (s, 2 H), 6.78 (d, $^3J_{\text{H}} = 8.3$ Hz, 1 H), 6.84 (dd, $^3J_{\text{H}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{H}} = 1.2$ Hz, 1 H), 6.91 (td, $^3J_{\text{H}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{H}} = 1.2$ Hz, 2 H), 7.06–7.20 (m, 2 H), 7.20–7.33 (m, 4 H), 7.36–7.47 (m, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ 14.0 (CH_3), 22.6 (CH_2), 26.6 (CH_2), 26.8 (CH_2), 30.3 (CH_3), 31.4 (CH_2), 33.3 (CH_2), 47.6 (CH_2), 88.9 (C_{quart}), 89.2 (C_{quart}), 115.0 (CH), 115.5 (CH), 116.9 (C_{quart}), 122.4 (CH), 122.7 (CH), 124.2 (C_{quart}), 124.8 (C_{quart}), 127.3 (CH), 127.5 (CH), 128.8 (CH), 130.2 (CH), 130.7 (CH), 131.7 (CH), 137.6 (C_{quart}), 144.6 (C_{quart}), 145.3 (C_{quart}), 194.9 (C_{quart}).

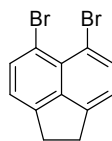
EI + MS (m/z (%)): 471 (8) [M^+], 415 (5), 400 (2) [$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{NS}_2^+$], 339 (11), 292 (17), 249 (14), 217 (100), 165 (18), 120 (10), 90 (22), 89 (14).

FT-IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 617 (s), 667 (w), 691 (w), 718 (w), 747 (s), 777 (w), 824 (s), 854 (w), 880 (w), 947 (m), 999 (w), 1015 (m), 1040 (w), 1092 (m), 1101 (m), 1115 (m), 1155 (m), 1194 (w), 1236 (m), 1250 (m), 1265 (m), 1285 (w), 1296 (w), 1333 (m), 1350 (m), 1396 (m), 1443 (m), 1456 (s), 1499 (m), 1545 (w), 1574 (m), 1589 (w), 1599 (w), 1706 (m), 2201 (w), 2855 (w), 2926 (w), 2953 (w), 3057 (w).

EA für $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{NOS}_2$ (471.68): Ber.: C 73.85, H 6.20, N 2.97, S 13.59; Gef.: C 73.57, H 6.17, N 2.87, S 13.53.

6.10 Synthese von 5,6-Dibrom-1,2-dihydroacenaphthylen (**17b**)^[144]

Laborjournal: DE033



17b
 $C_{12}H_8Br_2$
[312.00]

In einem Zweihalskolben wurde unter Stickstoffatmosphäre Acenaphthen (**17a**, 7.71 g, 50.0 mmol) mit 50 mL DMF versetzt. Dann wurde NBS (**25d**, 22.3 g, 125 mmol) portionsweise zugegeben, dabei erwärmte sich die Reaktionslösung leicht. Es wurde über Nacht bei 30 °C gerührt. Der gebildete Feststoff wurde abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt **17b** wurde in Form eines beigen Feststoffs (3.15 g, 10.1 mmol, 20 %) erhalten.

Smp.: 168 °C.

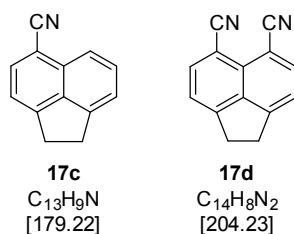
1H -NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 3.30 (s, 4 H), 7.08 (d, $^3J_H = 7.5$ Hz, 2 H), 7.78 (d, $^3J_H = 7.4$ Hz, 2 H).

^{13}C -NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 30.2 (CH₂), 114.5 (C_{quart}), 121.1 (CH), 127.9 (C_{quart}), 136.0 (CH), 142.1 (C_{quart}), 147.2 (C_{quart}).

EI + MS (m/z (%)): 314 (20) [C₁₂H₈⁸¹Br₂⁺], 312 (35) [C₁₂H₈⁷⁹Br⁸¹Br⁺], 310 (19) [C₁₂H₈⁷⁹Br₂⁺], 232 (12) [C₁₂H₈Br⁺], 153 (26), 152 (100) [C₁₂H₈⁺], 151 (26), 150 (19), 76 (30), 75 (17).

6.11 Synthese von 1,2-Dihydroacenaphthylen-5-carbonitril (**17c**) und 1,2-Dihydroacenaphthylen-5,6-dicarbonitril (**17d**) mittels Beller-Cyanierung ^[53]

Laborjournal: DE038



Die Synthese erfolgte analog zur **AAV5** ausgehend von 3.20 mmol 5,6-Dibrom-1,2-dihydroacenaphthylen (**17b**). Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit DCM als Eluent gereinigt. Man erhielt 120 mg (**17c**, 0.670 mmol, 20 %) eines roten Feststoffs und 260 mg (**17d**, 1.27 mmol, 40 %) eines farblosen Feststoffs.

Für **17c**:

1H -NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ 3.43 (s, 4 H), 7.47 (d, $^3J_H = 7.3$ Hz, 1 H), 7.54–7.49 (m, 2 H), 7.74 (d, $^4J_H = 4.5$ Hz, 2 H), 8.06 (d, $^3J_H = 7.2$ Hz, 1 H).

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 75 MHz): δ 29.9 (CH₂), 30.5 (CH₂), 103.2 (C_{quart}), 117.8 (C_{quart}), 119.0 (CH), 119.4 (CH), 121.3 (CH), 130.1 (C_{quart}), 130.9 (CH), 135.2 (CH), 138.1 (C_{quart}), 147.3 (C_{quart}), 153.3 (C_{quart}).

EI + MS (m/z (%)): 180 (13), 179 (100) [M^+], 178 (97), 152 (13), 151 (32) [$C_{11}H_5N^+$], 150 (15).

Für **17d**:

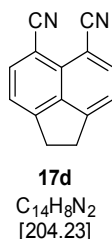
1H -NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz): δ 3.51 (s, 4 H), 7.64 (d, $^3J_H = 7.4$ Hz, 2 H), 8.22 (d, $^3J_H = 7.3$ Hz, 2 H).

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz): δ 30.2 (CH₂), 102.0 (C_{quart}), 116.0 (C_{quart}), 121.0 (CH), 126.7 (C_{quart}), 137.7 (C_{quart}), 139.1 (CH), 154.2 (C_{quart}).

EI + MS (m/z (%)): 205 (16), 204 (100) [M^+], 203 (60), 177 (17), 176 (27) [$C_{12}H_4N_2^+$], 175 (11).

6.12 Synthese von 1,2-Dihydroacenaphthylen-5,6-dicarbonitril (**17d**)^[145]

Laborjournal: DE038(2)/DE059



In einem sekurierten Schlenkrohr wurden 5,6-Dibrom-1,2-dihydroacenaphthylen (**17b**, 259 mg (0.830 mmol), Kupfer(I)iodid (34 mg, 0.18 mmol), Kaliumiodid (54 mg, 0.33 mmol) und Natriumcyanid (**28b**, 95 mg, 1.9 mmol) vorgelegt und noch dreimal sekuriert. Im Stickstoffgegenstrom wurden 2 mL Toluol und 0.175 mL *N,N*-Dimethylethylendiamin zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h lang bei 130 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurden 2 mL 30%iger Ammoniaklösung und 10 mL Ethylacetat hinzugegeben. Das dunkelbraune Gemisch wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert und mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (DCM/*n*-Hexan, 1:1 → DCM). Man erhielt 152 mg (0.744 mmol, 89 %) eines farblosen Feststoffs.

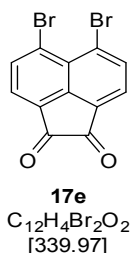
¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz, 80 °C): δ 3.50 (brs, 4 H), 7.63 (d, $^3J_H = 7.3$ Hz, 2 H), 8.21 (d, $^3J_H = 7.3$ Hz, 2 H).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 150 MHz, 80 °C): δ 30.2 (CH₂), 101.9 (C_{quart.}), 116.0 (C_{quart.}), 121.0 (CH), 126.7 (C_{quart.}), 137.7 (C_{quart.}), 139.0 (CH), 154.1 (C_{quart.}).

EI (*m/z* (%)): 204 (100) [M⁺], 203 (60), 177 (20), 176 (29) [C₁₂H₄N₂⁺], 175 (12).

6.13 Synthese von 5,6-Dibromacenaphthylen-1,2-dion (**17e**)^[146]

Laborjournal: LM037



In einem Zweihalskolben wurde 1,8-Dibromacenaphthen (**17b**, 1.00 g, 3.20 mmol) in 130 mL Essigsäureanhydrid bei 100 °C gelöst. Innerhalb einer Stunde wurde Chrom(VI)oxid (**30a**, 2.70 g, 27.0 mmol) portionsweise vorsichtig hinzugegeben. Dabei färbte sich das Reaktionsgemisch zunächst rot und dann grün. Die grüne Suspension wurde auf 160 °C erwärmt und 30 min lang bei dieser Temperatur gerührt. Danach wurde die heiße Suspension in 130 g zerstoßenes Eis gegossen, 10 mL konz. Salzsäure zugegeben und die Mischung filtriert. Der bräunliche Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt **17e** wurde als oranger Feststoff (800 mg, 2.35 mmol, 74 %) isoliert.

Smp.: 344 °C.

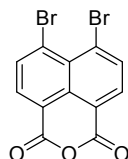
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 7.95 (d, ³J_H = 7.6 Hz, 2 H), 8.34 (d, ³J_H = 7.5 Hz, 2 H).

¹³C NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ 122.6 (CH), 124.3 (C_{quart}), 130.2 (C_{quart}), 136.8 (CH), 145.7 (C_{quart}), 149.0 (C_{quart}), 186.4 (C_{quart}).

EI + MS (*m/z* (%)): 342 (25) [$\text{C}_{12}\text{H}_4^{81}\text{Br}_2\text{O}_2^+$], 340 (51), 338 (25) [M^+], 314 (50), 312 (100), 310 (52) [$\text{C}_{11}\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}^+$], 286 (19) [$\text{C}_{10}\text{H}_4^{81}\text{Br}_2^+$], 284 (42) [$\text{C}_{10}\text{H}_4^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}^+$], 282 (20) [$\text{C}_{10}\text{H}_4^{79}\text{Br}_2^+$], 233 (10), 203 (14), 124 (86) [$\text{C}_{10}\text{H}_4^+$].

6.14 Synthese von 6,7-Dibrom-1*H*,3*H*-benzo[*de*]isochromen-1,3-dion (**14d**)^[146]

Laborjournal: DE066/DE058/DE039



14d
C₁₂H₄Br₂O₃
[355.97]

Methode 1^[147]

In einem Rundkolben wurden 5,6-Dibromacenaphthylen-1,2-dion (**17e**, 1.00 g, 2.96 mmol) und Oxone® (**30b**, 1.25 g, 4.07 mmol) in 75 mL Methanol suspendiert und drei Tage lang zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Das Rohprodukt wurde mit Wasser und Methanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt **14d** wurde als oranger Feststoff (0.720 g, 2.02 mmol, 68 %) erhalten.

Smp.: 355 °C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz): δ 7.95 (d, $^3J_{\text{H}} = 7.5$ Hz, 2 H), 8.34 (d, $^3J_{\text{H}} = 7.5$ Hz, 2 H).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 75 MHz): δ 122.6 (CH), 124.3 (C_{quart}), 126.8 (C_{quart}), 130.2 (C_{quart}), 136.8 (CH), 145.7 (C_{quart}), 186.4 (C_{quart}).

EI + MS (*m/z* (%)): 358 (14) [C₁₂H₄⁸¹Br₂O₃⁺], 356 (27) [M⁺], 354 (15) [C₁₂H₄⁷⁹Br₂O₃⁺], 342 (26) [C₁₂H₄⁸¹Br₂O₂⁺], 340 (51) [C₁₂H₄⁷⁹Br⁸¹BrO₂⁺], 338 (28) [C₁₂H₄⁷⁹Br₂O₂⁺], 314 (51), 313 (13), 312 (100), 310 (53), 286 (19) [C₁₀H₄⁸¹Br₂⁺], 284 (36) [C₁₀H₄⁷⁹Br⁸¹Br⁺], 282 (20) [C₁₀H₄⁷⁹Br₂⁺], 233 (11), 231 (11), 205 (12) [C₁₀H₄⁸¹Br⁺], 203 (13) [C₁₀H₄⁷⁹Br⁺], 142 (15), 125 (12), 124 (70) [C₁₀H₄⁺], 123 (15), 122 (14), 116 (11), 115 (10), 102 (13), 101 (14), 98 (19), 74 (25) [C₆H₂⁺], 62 (37), 61 (20).

Methode 2^[148]

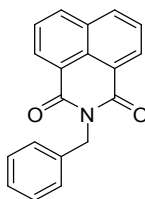
In einem sekurierten Dreihalskolben wurde 5,6-Dibrom-1,2-dihydroacenaphthylen (**17e**, 2.99 g, 9.58 mmol) in 120 mL Essigsäure und 21 mL Wasser suspendiert. Zur heißen Reaktionslösung wurde bei 85 °C Kaliumdichromat (**30c**, 19.9 g, 67.6 mmol) zugegeben und 24 h lang zum Rückfluss erhitzt. Die abgekühlte grüne Reaktionslösung wurde mit 200 mL Wasser versetzt und im Eisbad gekühlt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit

Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde in Form eines blassroten Feststoffs (3.21 g, 9.02 mmol, 94 %) isoliert. Die analytischen Daten von **14d** stimmen mit denen der Methode 1 überein.

6.15 Darstellung von Benzyl- bzw. Phenothiazinyl-Naphthalimid-Diaden 16

6.15.1 Synthese von 2-Benzyl-1H-benzo[de]isochinolin-1,3(2H)-dion (16b)

Laborjournal: DE061

**16b**C₁₉H₁₃NO₂
[287.31]

In einem sekurierten 100 mL-Dreihalskolben wurde Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid (**14b**, 5.00 g, 25.4 mmol) vorgelegt und innerhalb von 20 min Benzylamin (**13a**, 30.3 mL, 277 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 160 °C erhitzt und eine Stunde lang gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf 100 °C abgekühlt und in 200 mL eisgekühltes Wasser gegossen. Der ausgefallene beige Feststoff wurde abfiltriert und solange mit Wasser gewaschen bis der pH-Wert des Waschwassers 7 erreichte (ca. 1 L). Man erhielt 7.13 g (24.8 mmol, 97 %) eines farblosen Feststoffs.

Smp.: 197-200 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 5.30 (s, 2 H), 7.12-7.28 (m, 3 H), 7.43-7.53 (m, 2 H), 7.64 (dd, ³J_H = 8.2 Hz, ³J_H = 7.3 Hz, 2 H), 8.09 (dd, ³J_H = 8.3 Hz, ⁴J_H = 1.2 Hz, 2 H), 8.51 (dd, ³J_H = 7.3 Hz, ⁴J_H = 1.2 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 43.6 (CH₂), 122.7 (C_{quart}), 127.0 (CH), 127.5 (CH), 128.2 (C_{quart}), 128.5 (CH), 129.1 (CH), 131.5 (CH), 131.6 (C_{quart}), 134.1 (CH), 137.4 (C_{quart}), 164.3 (C_{quart}).

EI + MS (m/z (%)): 287 (2) [M⁺], 195 (51) [C₁₂H₆NO₂⁺], 194 (52), 117 (12), 91 (100) [C₇H₇⁺], 65 (12).

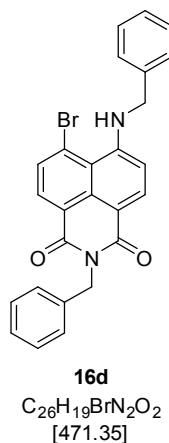
EA für C₁₉H₁₃NO₂ (287.31): Ber.: C 79.43, H 4.56, N 4.88; Gef.: C 79.55, H 4.50, N 4.92.

UV/Vis (λ_{max} [nm](ε[Lmol⁻¹cm⁻¹])): 236 (34600), 334 (10100), 350 (9100).

CV: E₀^{0/-1} = -1.353 V.

6.15.2 Synthese von 2-Benzyl-6-(benzylamino)-7-brom-1H-benzo[de]isochinolin-1,3(2H)-dion (**16d**)

Laborjournal: DE115/DE064



Die Synthese von **16d** verlief analog der Synthesevorschrift von **16b**. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit DCM als Eluent gereinigt. Man erhielt 154 mg (0.327 mmol, 32 %) eines orangen Feststoffs.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 4.49 (d, $^3J_{\text{H}} = 5.1$ Hz, 2 H), 5.27 (s, 2 H), 5.53 (t, $^3J_{\text{H}} = 4.8$ Hz, 1 H), 6.61 (d, $^3J_{\text{H}} = 8.5$ Hz, 1 H), 7.12-7.22 (m, 3 H), 7.24-7.36 (m, 5 H), 7.44-7.48 (m, 2 H), 7.91 (dd, $^3J_{\text{H}} = 8.5$ Hz, $^4J_{\text{H}} = 1.2$ Hz, 1 H), 8.32 (d, $^3J_{\text{H}} = 8.4$ Hz, 1 H), 8.43 (dd, $^3J_{\text{H}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{H}} = 1.1$ Hz, 1 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 43.3 (CH₂), 48.0 (CH₂), 104.9 (CH), 110.7 (C_{quart}), 120.2 (C_{quart}), 123.1 (C_{quart}), 124.8 (CH), 126.0 (CH), 127.3 (CH), 127.7 (CH), 128.1 (CH), 128.3 (CH), 128.9 (CH), 129.1 (CH), 129.7 (C_{quart}), 131.3 (CH), 134.5 (CH), 137.0 (C_{quart}), 137.8 (C_{quart}), 149.1 (C_{quart}), 164.0 (C_{quart}), 164.6 (C_{quart}).

EI + MS (m/z (%)): 471 (10) [M⁺], 470 (32) [C₂₆H₁₉⁷⁹BrN₂O₂⁺], 439 (26), 439 (26), 409 (13), 365 (34) [C₁₉H₁₁⁷⁹BrNO₂⁺], 353 (13), 351 (13), 323 (9), 308 (19), 307 (89), 296 (10), 289 (16), 288 (28), 287 (100), 286 (60) [C₁₉H₁₁NO₂⁺], 211 (17), 210 (16), 199 (12), 198 (24), 183 (10), 168 (11), 165 (11), 153 (15), 152 (11), 105 (22), 91 (24), 77 (14), 57 (10).

6.15.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV8) und experimentelle Details zur Darstellung von Benzyl- bzw. Phenothiazin-Naphthalimid-Diaden

In einem sekurierten Schlenkrohr wurde Naphthalsäureanhydrid **14b** bzw. **14d** in abs. Ethanol (5 mL) oder DMF (10 mL) vorgelegt und Benzylamin (**13a**) oder Phenothiazinamin **5** hinzugefügt. Dann wurde 1.00 Äq. DBU zugegeben und mehrere Stunden lang bei 70 °C bzw. 100 °C gerührt. Zur Reaktionslösung wurden 50 mL Dichlormethan und 20 mL Wasser gegeben. Die abgetrennte organische Phase wurde mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt.

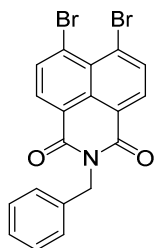
Tabelle 6.8: Experimentelle Details zur Synthese von Benzyl- bzw. Phenothiazin-Naphthalimid-Diaden **16**.

Verbindung	Amine	Anhydride	Lösungs- mittel	Zeit	Ausbeute
16c	0.13 mL (13a , 1.17 mmol)	364 mg (14d , 1.00 mmol)	Ethanol	4 h	289 mg (0.649 mmol, 65 %)
9a	350 mg (5a , 1.00 mmol)	355 mg (14d , 1.00 mmol)	Ethanol	12 h	72 mg (0.230 mmol, 23 %)
9a	349 mg (5a , 1.00 mmol)	403 mg (14d , 1.20 mmol)	DMF	2 h	116 mg (0.372 mmol, 37 %)
16e	350 mg (5a , 1.00 mmol)	202 mg (14b , 1.02 mmol)	Ethanol	5 h	343 mg (0.696 mmol, 69 %)
16f	100 mg (5c , 0.0314 mmol)	62 mg (14b , 0.0313 mmol)	Ethanol	2 h	31 mg (0.0760 mmol, 25 %)
9b	69.0 mg (5c , 0.220 mmol)	92.0 mg (14d , 0.260 mmol)	DMF	2 h	35 mg (0.0110 mmol, 50 %)*
9c	197 mg (5d , 0.330 mmol)	133 mg (14d , 0.400 mmol)	DMF	2 h	89.0 mg (0.150 mmol, 46 %)*

*2 h lang bei 100 °C gerührt, dann 30 min lang bei 140 °C.

2-Benzyl-6,7-dibrom-1*H*-benzo[*de*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion (16c)

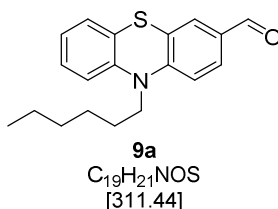
Laborjournal: DE068



16c
 $C_{19}H_{11}Br_2NO_2$
 [445.11]

Die Synthese erfolgte analog zur **AAV8** ohne die Zugabe von DBU. Zur dunkelvioletten Reaktionsmischung wurde kaltes Wasser zugegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt **16c** wurde als beiger Feststoff (289 mg, 0.649 mmol, 65 %) isoliert. Das Produkt zeigt eine geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, daher war keine NMR-Messung möglich.

EI + MS (*m/z* (%)): 447 (6) [$C_{19}H_{11}^{81}Br_2O_2^+$], 445 (12) [M^+], 443 (6) [$C_{19}H_{11}^{79}Br_2O_2^+$], 368 (6), 365 (6) [$C_{13}H_6^{79}Br_2NO_2^+$], 358 (36), 357 (10), 355 (73), 354 (37), 342 (16), 340 (33), 339 (14), 338 (18), 314 (49), 313 (16), 312 (100), 311 (13), 310 (51), 286 (19) [$C_{13}H_6^{79}BrNO_2^+$], 284 (38), 282 (21), 233 (16), 231 (16), 205 (14), 203 (14), 142 (18), 124 (84), 123 (18), 122 (16), 98 (20).

2-Benzyl-6,7-dibrom-1*H*-benzo[*de*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion (9a)^[141]**Laborjournal: LM047/DE071**

Bei der Synthese analog zur **AAV8** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/DCM, 1:1) **9a** (72 mg, 0.23 mmol, 23 %) als rotes Harz erhalten.

¹H-NMR (Aceton-*d*₆, 600 MHz): δ 0.79–0.88 (m, 3 H), 1.24–1.34 (m, 4 H), 1.41–1.54 (m, 2 H), 1.76–1.85 (m, 2 H), 4.02 (t, ³*J*_H = 7.1 Hz, 2 H), 7.00 (td, ³*J*_H = 7.4 Hz, ⁴*J*_H = 1.0 Hz, 1 H), 7.09 (dd, ³*J*_H = 8.3 Hz, ⁴*J*_H = 1.1 Hz, 1 H), 7.13–7.18 (m, 1 H), 7.20–7.25 (m, 1 H), 7.59 (d, ⁴*J*_H = 2.0 Hz, 1 H), 7.72 (dd, ³*J*_H = 8.4 Hz, ⁴*J*_H = 1.9 Hz, 1 H), 9.83 (s, 1 H).

¹³C-NMR (Aceton-*d*₆, 150 MHz): δ 14.2 (CH₃), 23.2 (CH₂), 27.0 (CH₂), 27.4 (CH₂), 32.1 (CH₂), 48.3 (CH₂), 116.3 (CH), 117.4 (CH), 124.4 (CH), 125.6 (C_{quart}), 128.2 (CH), 128.5 (CH), 128.7 (CH), 130.8 (C_{quart}), 132.4 (C_{quart}), 144.5 (C_{quart}), 151.5 (C_{quart}), 190.5 (CH).

EI + MS (*m/z* (%)): 312 (22), 311 (100) [*M*⁺], 240 (90) [C₁₄H₁₀NOS⁺], 226 (70) [C₁₃H₈NOS⁺], 208 (23), 198 (17).

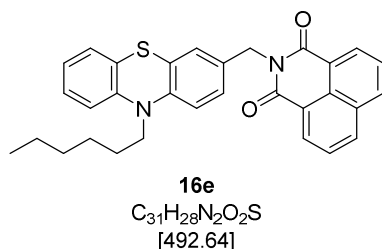
FT-IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 694 (w), 727 (s), 795 (m), 842 (m), 910 (w), 962 (w), 1030 (s), 1049 (m), 1076 (w), 1109 (w), 1126 (w), 1153 (m), 1198 (w), 1219 (w), 1260 (s), 1314 (w), 1358 (w), 1412 (w), 1465 (w), 1551 (m), 1589 (w), 1612 (w), 1717 (m), 1726 (s), 1763 (w), 3024 (w), 3084 (w).

HRMS (ESI): *m/z* [C₁₉H₂₁NOS+H]⁺: Ber.: 312.1344; gef.: 312.1409.

Eine alternative Synthese erfolgte analog zur **AAV8** in DMF ohne den Zusatz von DBU. Die Reaktionsmischung wurde in Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Nach säulenchromatischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton, 50:1) wurde die Verbindung **9a** (116 mg, 0.372 mmol, 37 %) in Form eines roten Harzes erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit denen nach **AAV8** durchgeführten Synthese überein.

2-((10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methyl)-1*H*-benzo[*de*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion (16e)

Laborjournal: DE082



Die Synthese erfolgte analog zur **AAV8**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton, 20:1) wurde **16e** (343 mg, 0.696 mmol, 69 %) als gelber Feststoff erhalten.

Smp.: 131 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 0.78–0.90 (m, 3 H), 1.18–1.30 (m, 4 H), 1.30–1.43 (m, 2 H), 1.66–1.80 (m, 2 H), 3.70–3.85 (m, 2 H), 5.27 (s, 2 H), 6.74–6.90 (m, 3 H), 7.02–7.13 (m, 2 H), 7.31–7.42 (m, 2 H), 7.72 (td, $^3J_{\text{H}} = 8.3$ Hz, $^3J_{\text{H}} = 7.3$ Hz, 2 H), 8.17 (dd, $^3J_{\text{H}} = 8.3$ Hz, $^4J_{\text{H}} = 1.2$ Hz, 2 H), 8.59 (dd, $^3J_{\text{H}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{H}} = 1.2$ Hz, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ 14.1 (CH_3), 22.7 (CH_2), 26.8 (CH_2), 31.6 (CH_2), 42.8 (CH_2), 47.5 (CH_2), 115.2 (CH), 115.3 (CH), 122.3 (CH), 122.8 (C_{quart}), 127.0 (CH), 127.2 (CH), 127.5 (CH), 128.2 (CH), 128.3 (C_{quart}), 128.5 (CH), 131.5 (CH), 131.7 (C_{quart}), 134.1 (CH), 164.3 (C_{quart}).

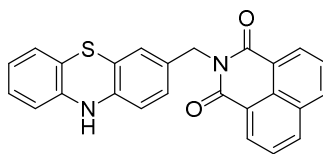
EI + MS (m/z (%)): 493 (36), 492 (100) [M^+], 422 (14), 421 (50) [$\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}^+$], 408 (27), 407 (87) [$\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}^+$], 389 (20), 210 (16), 180 (32).

FT-IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 658 (w), 700 (w), 712 (w), 725 (m), 737 (s), 781 (s), 824 (m), 847 (w), 897 (w), 912 (w), 955 (s), 1003 (w), 1026 (w), 1045 (w), 1072 (w), 1109 (w), 1136 (w), 1146 (m), 1169 (w), 1190 (m), 1209 (m), 1234 (s), 1283 (m), 1329 (s), 1368 (m), 1383 (m), 1414 (m), 1427 (m), 1464 (s), 1495 (w), 1589 (m), 1626 (w), 1657 (s), 1695 (s), 2849 (w), 2870 (w), 2891 (w), 2930(w), 2953 (w), 3076 (w).

EA für $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (492.64): Ber.: C 75.58, H 5.73, N 5.69, S 6.51; Gef.: C 75.73, H 5.74, N 5.58, S 6.62.

UV/Vis (λ_{max} [nm](ϵ [$\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$])): 236 (53500), 259 (35200), 334 (16000).

CV: $E_0^{0/+1} = 0.724$ V, $E_0^{0/-1} = -1.367$ V.

2-((10*H*-Phenothiazin-3-yl)methyl)-1*H*-benzo[*de*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion (16f)**Laborjournal: DE083**

16f
 $C_{25}H_{16}N_2O_2S$
 [408.47]

Die Synthese erfolgte analog zur **AAV8**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton, 10:1 → *n*-Hexan/DCM, 1:2) wurde **16f** (31 mg, 0.076 mmol, 25 %) als orangefarbener Feststoff erhalten.

Smp.: 54 °C.

1H -NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ 5.07 (s, 2 H), 6.58–6.68 (m, 2 H), 6.72 (td, $^3J_H = 7.5$ Hz, $^4J_H = 1.3$ Hz, 1 H), 6.87 (dd, $^3J_H = 7.7$ Hz, $^4J_H = 1.5$ Hz, 1 H), 6.92–6.99 (m, 2 H), 7.02 (dd, $^3J_H = 8.2$ Hz, $^4J_H = 2.0$ Hz, 1 H), 7.88 (dd, $^3J_H = 8.3$ Hz, $^3J_H = 7.3$ Hz, 2 H), 8.45–8.54 (m, 4 H), 8.57 (s, 1 H).

EI + MS (m/z (%)): 409 (29), 408 (100), 407 (10), 212 (39), 211 (33), 210 (15), 180 (34), 167 (16), 154 (16), 153 (15), 152 (19), 127 (28), 126 (20), 97 (10).

FT-IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 619 (w), 660 (w), 677 (m), 691 (m), 750 (s), 781 (s), 800 (w), 808 (w), 847 (m), 914 (w), 969 (m), 1022 (w), 1034 (w), 1078 (w), 1105 (w), 1130 (w), 1171 (w), 1180 (m), 1200 (w), 1224 (w), 1236 (s), 1267 (w), 1288 (m), 1308 (m), 1337 (s), 1358 (w), 1375 (m), 1412 (8w), 1435 (m), 1464 (s), 1500 (w), 1578 (m), 1589 (m), 1624 (w), 1645 (w), 1661 (s), 1697 (s), 2859 (w), 2901 (w), 2936 (w), 2995 (w), 3348 (w).

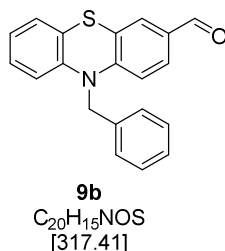
EA für $C_{25}H_{16}N_2O_2S$ (408.47): Ber.: C 73.51, H 3.95, N 6.86, S 7.85; Gef.: C 73.23, H 3.97, N 6.61, S 7.83.

UV/Vis (λ_{max} [nm](ϵ [$Lmol^{-1}cm^{-1}$])): 236 (56500), 256 (44100), 334 (16900).

CV: $E_0^{0/+1} = 0.571$ V, $E_0^{0/-1} = -1.365$ V.

10-Benzyl-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd (9b)^[141]

Laborjournal: LM050



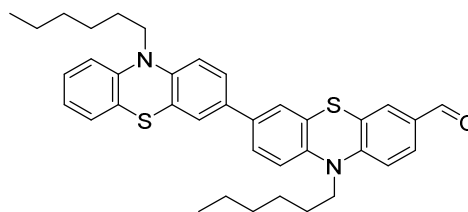
Die Synthese erfolgte analog zur **AAV8** in DMF ohne den Zusatz von DBU. Die Reaktionsmischung wurde in Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Nach säulenchromatischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton, 50:1) wurde die Verbindung **9b** (35 mg, 0.11 mmol, 50 %) in Form eines orangefarbenen Harzes erhalten.

¹H-NMR (Aceton-d₆, 300 MHz): δ 5.17 (s, 2 H), 6.75 (dd, $^3J_{\text{H}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{H}} = 1.3$ Hz, 1 H), 6.80 (d, $^3J_{\text{H}} = 8.9$ Hz, 1 H), 6.87 (td, $^3J_{\text{H}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{H}} = 1.3$ Hz, 1 H), 6.98 (ddd, $^3J_{\text{H}} = 8.1$ Hz, $^3J_{\text{H}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{H}} = 1.7$ Hz, 1 H), 7.04 (dd, $^3J_{\text{H}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{H}} = 1.6$ Hz, 1 H), 7.20–7.11 (m, 1 H), 7.30–7.22 (m, 4 H), 7.50–7.44 (m, 2 H), 9.68 (s, 1 H).

¹³C-NMR (Aceton-d₆, 75 MHz): δ 53.0 (CH₂), 116.5 (CH), 117.4 (CH), 123.3 (C_{quart}), 124.5 (C_{quart}), 124.6 (CH), 127.5 (CH), 127.8 (CH), 128.0 (CH), 128.6 (CH), 129.6 (CH), 130.9 (CH), 132.6 (C_{quart}), 137.2 (C_{quart}), 144.2 (C_{quart}), 150.7 (C_{quart}), 190.4 (CH).

FT-IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 610 (w), 633 (w), 679 (w), 691 (m), 719 (w), 745 (s), 812 (m), 850 (w), 893 (w), 924 (w), 968 (w), 1001 (w), 1042 (w), 1055 (w), 1101 (w), 1138 (w), 1148 (m), 1196 (s), 1227 (m), 1240 (s), 1287 (m), 1308 (w), 1335 (m), 1371 (w), 1414 (w), 1460 (s), 1493 (w), 1557 (m), 1572 (m), 1595 (m), 1684 (s), 2621 (w), 2722 (w), 2791 (w), 2818 (w), 2855 (w), 2926 (w), 2953 (w), 3061 (w).

HRMS (ESI): *m/z* [C₂₀H₁₆NOS⁺]: Ber. 318.0953, gef.: 318.0947.

10,10'-Dihexyl-10*H*,10'*H*-[3,3'-biphenothiazin]-7-carbaldehyd (9c)^[141]**Laborjournal: LM051**

9c
 $C_{37}H_{40}N_2OS_2$
 [592.86]

Die Synthese erfolgte analog zur **AAV8** in DMF ohne den Zusatz von DBU. Die Reaktionsmischung wurde in Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Nach säulenchromatischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton, 50:1) wurde die Verbindung **9c** (89 mg, 0.15 mmol, 46 %) in Form eines orangefarbenen Harzes erhalten.

¹H-NMR (Aceton-*d*₆, 300 MHz): δ 0.77-0.93 (m, 6 H), 1.25-1.33 (m, 8 H), 1.41-1.51 (m, 4 H), 1.71-1.87 (m, 4 H), 3.93 (t, $^3J_H = 7.0$ Hz, 2 H), 4.00 (t, $^3J_H = 7.1$ Hz, 2 H), 6.93 (td, $^3J_H = 7.5$ Hz, $^4J_H = 1.2$ Hz, 1 H), 6.99-7.04 (m, 2 H), 7.08 (d, $^3J_H = 8.6$ Hz, 1 H), 7.10-7.23 (m, 3 H), 7.36 (d, $^3J_H = 2.2$ Hz, 2 H), 7.43 (ddd, $^3J_H = 8.4$ Hz, $^4J_H = 3.7$ Hz, $^4J_H = 2.2$ Hz, 2 H), 7.71 (dd, $^3J_H = 8.5$ Hz, $^4J_H = 1.9$ Hz, 1 H), 7.59 (d, $^3J_H = 1.9$ Hz, 1 H), 9.82 (s, 1 H).

¹³C-NMR (Aceton-*d*₆, 75 MHz): δ 14.3 (CH₃), 23.3 (CH₂), 27.0 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.4 (CH₂), 27.5 (CH₂), 32.1 (CH₂), 32.2 (CH₂), 47.8 (CH₂), 48.3 (CH₂), 116.2 (CH), 116.6 (CH), 116.8 (CH), 117.5 (CH), 123.3 (CH), 124.8 (C_{quart}), 125.0 (C_{quart}), 125.1 (C_{quart}), 125.5 (CH), 125.6 (CH), 126.0 (C_{quart}), 126.2 (CH), 126.4 (CH), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 128.5 (CH), 130.9 (CH), 132.4 (C_{quart}), 134.5 (C_{quart}), 136.0 (C_{quart}), 143.3 (C_{quart}), 145.4 (C_{quart}), 146.0 (C_{quart}), 151.11 (C_{quart}), 190.4 (CH).

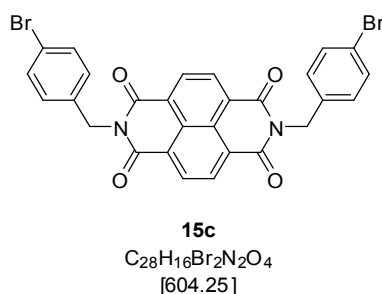
FT-IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 610 (w), 664 (w), 687 (w), 702 (m), 745 (s), 806 (s), 874 (w), 924 (w), 966 (w), 1003 (w), 1040 (w), 1103 (m), 1144 (m), 1196 (s), 1227 (m), 1240 (s), 1279 (m), 1312 (m), 1333 (m), 1362 (m), 1377 (m), 1414 (m), 1456 (s), 1558 (w), 1578 (m), 1603 (w), 1684 (s), 2583 (w), 2625 (w), 2725 (w), 2853 (w), 2924 (w), 2953 (w), 3030 (w), 3057 (w).

HRMS (ESI): *m/z* [C₃₇H₄₀N₂OS₂⁺]: Ber.: 592.2582; gef.: 592.2580.

6.16 Darstellung von Benzyl- bzw. Phenothiazinyl-Naphthalindiimid-Triaden 15

6.16.1 Synthese von 2,7-Bis(4-brombenzyl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8(2H,7H)-tetraon (15c)

Laborjournal: DE188

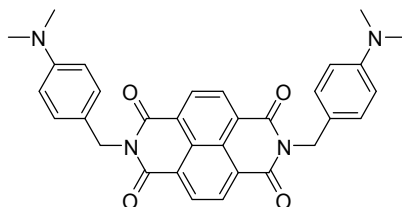


Die Synthese wurde analog zur **AAV8** durchgeführt, dabei wurde auf die Zugabe von DBU verzichtet. Ausgehend von **14a** (188 mg, 0.700 mmol) und **13c** (294 mg, 1.58 mmol) in 3 mL abs. Ethanol wurde nach 4 h Rühren bei 70 °C der Feststoff abgesaugt und mit *n*-Hexan gewaschen. Man erhielt **15c** (314 mg, 0.52 mmol, 33 %) in Form eines grauen Feststoffs. Das Produkt weist eine geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln auf, daher war keine NMR-Messung möglich.

EI + MS (*m/z* (%)): 604 (18) [M^+], 420 (18), 419 (21) [$C_{21}H_{10}^{79}BrNO_4^{+}$], 418 (18), 417 (18), 392 (26), 390 (21) [$C_{20}H_{10}^{79}BrNO_3^{+}$], 302 (10), 234 (24), 233 (16), 222 (12) [$C_{13}H_4NO_3^{+}$], 208 (14), 207 (13), 206 (25), 205 (20), 196 (11), 185 (11), 182 (15), 181 (15), 180 (21), 179 (30), 178 (44), 177 (11), 171 (68), 170 (12), 169 (100) [$C_7H_6^{79}Br^{+}$], 157 (15), 155 (14), 153 (20), 152 (31), 151 (16), 139 (13), 138 (11), 126 (19), 125 (18), 113 (12), 103 (10), 91(11), 90 (55), 89 (96), 77 (13), 63 (13).

6.16.2 *Synthese von 2,7-Bis(4-(dimethylamino)benzyl)benzo[lmn][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8(2H,7H)-tetraon (15b)*

Laborjournal: DE189/ DE201



15b

C₃₂H₂₈N₄O₄
[532.60]

Die Synthese wurde analog **AAV8** durchgeführt, dabei wurde auf die Zugabe von DBU verzichtet. Ausgehend von **14a** (157 mg, 0.585 mmol) und **13b** (175 mg, 1.16 mmol) in 4 mL abs. Ethanol wurde nach 4 h Rühren bei 70 °C der Feststoff abgesaugt und mit *n*-Hexan gewaschen. Das Produkt **15b** (161 mg, 0.302 mmol, 26 %) wurde als grauvioletter Feststoff erhalten. Das Produkt ist nur teilweise in siedendem DMSO löslich und fällt beim Abkühlen sofort wieder aus, daher war nur eine ¹H-NMR-Messung bei 100 °C möglich.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 600 MHz, 100 °C): δ 2.85 (s, 12 H), 5.18 (s, 4 H), 6.47–6.78 (m, 4 H), 7.09–7.46 (m, 4 H), 8.71 (s, 4H).

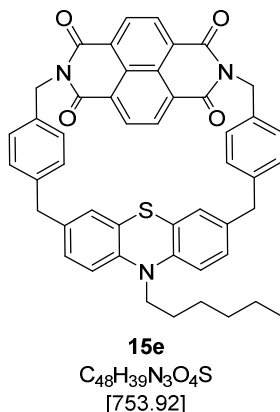
EI + MS (m/z (%)): 532 (16) [M⁺], 399 (6) [C₂₃H₁₆N₃O₄⁺], 266 (8), 237 (10), 135 (12), 134 (100) [C₉H₁₂N⁺], 118 (10).

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV9) zur mikrowellengestützten NDI-Synthese

In einem Mikrowellenröhrchen wurde **13b** (175 mg, 1.16 mmol) in 3 mL DMF vorgelegt und 10 min lang mit Argon entgast. Dann wurde **14a** (157 mg, 0.585 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch 5 min lang bei 75 °C und danach 5 min lang bei 140 °C im Mikrowellenreaktor gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit DMF und Aceton gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhielt **15b** (138 mg, 0.260 mmol, 52 %) in Form eines grauen Feststoffs. Die analytischen Daten stimmen mit denen nach **AAV8** durchgeführten Synthese überein.

Synthese von 1¹⁰-Hexyl-5¹,5²,5³,5⁶,5⁷,5⁸-hexahydro-1¹⁰H-1(3,7)-phenothiazina-5(2,7)-benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolina-3,7(1,4)-dibenzenacyclooctaphan-5¹,5³,5⁶,5⁸-tetraon (15e)

Laborjournal: DE098/DE099



Die Synthese wurde analog zur **AAV9** durchgeführt. Ausgehend von **5e** (150 mg, 0.287 mmol) und **14a** (77.0 mg, 0.287 mmol) in 6 mL DMF wurde das Reaktionsgemisch im Mikrowellenreaktor 15 min lang bei 75 °C und danach 5 min lang bei 140 °C umgesetzt. Zur Aufarbeitung wurde das Rohprodukt in 12 mL 1 M Salzsäure gegeben. Der grüne Niederschlag wurde abfiltriert, mit Aceton und DCM gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt **15e** wurde in Form eines grünen Feststoffs (153 mg, 0.203 mmol, 71 %) isoliert. Aufgrund der geringen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln konnte keine NMR-Messung durchgeführt werden.

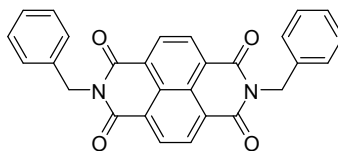
Smp.: Zersetzung ab 276 °C.

EI + MS (*m/z* (%)): 753 (0.3) [*M*⁺], 669 (0.3), 668 (0.5) [C₄₂H₂₆N₃O₄S⁺]. Die Probe zersetzt sich bei der Messung.

FT-IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 610 (m), 689 (w), 718 (m), 737 (w), 754 (m), 770 (s), 795 (m), 844 (w), 853 (w), 877 (m), 926 (w), 984 (w), 998 (m), 1022(m), 1047(m), 1057 (s), 1096 (m), 1165 (m), 1179 (m), 1225 (s), 1242 (s), 1285 (m), 1323 (s), 1368 (w), 1454 (m), 1472 (m), 1504 (w), 1514 (w), 1574 (w), 1605 (w), 1634 (w), 1645 (w), 1663 (s), 1699 (w), 2855 (w), 2901 (w), 2922 (w), 2955 (w).

6.16.3 *Synthese von 2,7-Dibenzylbenzo[lmn][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8(2H,7H)-tetraon (15a)*^[82]

Laborjournal: DE060/DE200



15a
C₂₈H₁₈N₂O₄
[446.46]

In einem 50 mL-Zweihalskolben wurde unter Stickstoffatmosphäre 1,4,5,8-Naphthalentetracarboxyldianhydrid (**14a**, 1.34 g, 5.00 mmol) in 20 mL DMF suspendiert. Zur grauen Suspension wurden 1.19 mL Benzylamin (**13a**, 1.17 g, 10.9 mmol) zugegeben und 2 h lang bei RT gerührt. Dann wurde das Reaktionsgemisch auf 100 °C erwärmt und weitere 2 h lang bei dieser Temperatur gerührt. Danach wurde auf 140 °C erhitzt und die Reaktionslösung 30 min lang gerührt. Die noch heiße schwarze Lösung wurde in 200 mL eiskühles Wasser gegossen, der dabei ausgefallene beige Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt **15a** (1.82 g, 4.07 mmol, 81 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert.

Smp.: 257 °C, Zersetzung ab 272 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 5.39 (s, 4 H), 7.23–7.35 (m, 6 H), 7.52–7.56 (m, 4 H), 8.76 (s, 4 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 44.1 (CH₂), 126.8 (C_{quart}), 128.0 (CH), 128.7 (CH), 129.2 (CH), 131.3 (CH), 136.6 (C_{quart}), 162.9 (C_{quart}).

EI + MS (*m/z* (%)): 447 (30), 446 (100) [M⁺], 341 (11), 340 (42), 312 (30), 91(22).

FT-IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 630 (s), 669 (s), 711 (m), 737 (w), 745 (m), 770 (s), 810 (w), 881 (w), 899 (w), 918 (w), 930 (w), 957 (w), 970 (w), 984 (w), 995 (m), 1028 (w), 1074 (m), 1103 (w), 1142 (w), 1180 (m), 1217 (w), 1242 (s), 1288 (w), 1302 (m), 1333 (s), 1368 (m), 1393 (w), 1418 (w), 1450 (m), 1495 (w), 1558 (w), 1580 (m), 1607 (w), 1649 (m), 1661 (s), 1703 (m), 2303 (w).

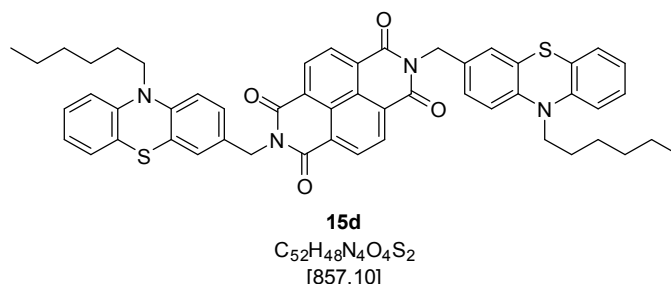
EA für C₂₈H₁₈N₂O₄ (446.46): Ber.: C 75.33, H 4.06, N 6.27; Gef.: C 75.17, H 4.12, N 6.19.

UV/Vis ($\lambda_{\max}$ [nm](ϵ [Lmol⁻¹cm⁻¹])): 343 (13000), 361 (20200), 381 (27700).

CV: E_{1/2}^{0/-1} = -0.580 V, E_{1/2}^{-1/-2} = -0.998 V.

6.16.4 Synthese von 2,7-Bis((10-hexyl-10H-phenothiazin-3-yl)methyl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8(2H,7H)-tetraon (15d)

Laborjournal:DE212/DE231



In einem sekurierten Schlenkrohr wurde **5a** (319 mg, 1.00 mmol) in 3 mL DMF vorgelegt. Zur gelben Reaktionslösung wurde Triethylamin (139 mg, 1.35 mmol) zugegeben und 5 Minuten lang gerührt. Dann wurde **14a** (136 mg, 0.51 mmol) zugegeben und das braune Gemisch 23 h lang bei 90 °C gerührt. Das blaue Reaktionsgemisch wurde auf RT abgekühlt und Wasser zugegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Dann wurde der türkisfarbene Feststoff in wenig Aceton zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen filtriert. Man erhielt 285 mg (0.332 mmol, 65 %) eines blauen Feststoffs. Die Probe ließ sich nicht mit EI oder ESI vermessen.

Smp.: 208 °C

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 0.76–0.89 (m, 6 H), 1.16–1.28 (m, 8 H), 1.32–1.45 (m, 4 H), 1.62–1.80 (m, 4 H), 3.81 (br, 2 H), 5.27 (s, 4 H), 6.69–6.91 (m, 6 H), 6.95–7.14 (m, 4 H), 7.28–7.40 (m, 4 H), 8.72 (s, 4 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 14.1 (CH₃), 22.7 (CH₂), 26.8 (CH₂), 31.6 (CH₂), 43.3 (CH₂), 47.7 (CH₂), 115.4 (CH), 115.6 (CH), 122.7 (CH), 126.9 (C_{quart}), 127.3 (CH), 128.3 (CH), 128.7 (C_{quart}), 131.2 (CH), 144.9 (C_{quart}), 162.9 (C_{quart}).

MALDI-TOF MS: m/z = 856.284 ([M]⁺).

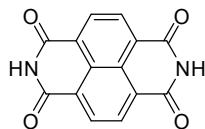
FT-IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 603 (w), 621 (w), 719 (w), 737 (s), 770 (m), 806 (w), 826 (w), 880 (w), 914 (w), 999 (w), 1109 (w), 1138 (w), 1169 (w), 1180 (w), 1222 (w), 1244 (s), 1279 (w), 1329 (s), 1362 (w), 1373 (w), 1423 (w), 1440 (m), 1456 (s), 1468 (s), 1577 (w), 1651 (w), 1665 (m), 1701 (w), 2332 (w), 233 (w).

EA für C₅₂H₄₈N₄O₄S₂ (857.10): Ber.: C 72.87, H 5.65, N 6.54, S 7.48; Gef.: C 72.85, H 5.70, N 6.48, S 7.45.

6.17 Darstellung von unsubstituierten NMI bzw. NDI

6.17.1 *Synthese von Benzo[lmn][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8(2H,7H)-tetraon (15i)*^[83]

Laborjournal: DE187/DE228



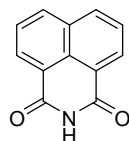
15i
 $C_{14}H_6N_2O_4$
[266.21]

In einem mit Argon gespülten Schlenkrohr wurden **14a** (1.35 g, 5.03 mmol) mit 20 mL 25 %igem Ammoniak (**31**) versetzt und 1.5 h lang bei 60 °C gerührt. Die gelbe Suspension wurde auf RT abgekühlt, der Feststoff abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum bei 60 °C erhielt man 941 mg (3.42 mmol, 68 %) eines beigen Feststoffs. Aufgrund der geringen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln konnte keine NMR-Messung durchgeführt werden.

EI + MS (*m/z* (%)): 267 (14), 266 (100) [M^+], 222 (11), 178 (15).

6.17.2 *Synthese von 1H-benzo[de]isochinolin-1,3(2H)-dion (16h)*^[149]

Laborjournal: DE233



16h
 $C_{12}H_7NO_2$
[197.19]

In einem sekurierten Schlenkrohr wurde Anhydrid (**14b**, 1.99 g, 10 mmol) in 25 mL 25%igem Ammoniak (**31**) suspendiert und 20 Stunden lang bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Feststoff filtriert, mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhielt **16h** (1.42 g, 7.20 mmol, 72 %) in Form eines grauen Feststoffs. Aufgrund der geringen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln konnte keine NMR-Messung durchgeführt werden

EI + MS (*m/z* (%)): 198 (13), 197(100) [M^+], 154 (11), 153(37), 126 (22).

6.18 Darstellung von Phenalenon- bzw. Cumarin-Acceptoren 19 bzw. 21

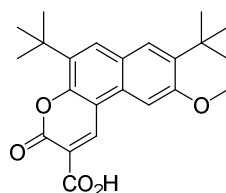
6.18.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Cyclisierung mit Bortribromid (AAV10)^[148]

In einem sekurierten Schlenkrohr wurde 1.00 Äq. 2-((3,6-Di-*tert*-butyl-2,7-dimethoxynaphthalen-1-yl)methylen)malonsäure (**18f**) bzw. Diethyl-2-((3,6-di-*tert*-butyl-2,7-dimethoxynaphthalen-1-yl)methylen)malonat (**18e**) in trockenem DCM (10 bzw. 6 mL) auf -9 °C gekühlt. Dann wurde 1.00 M Bortribromidlösung zugegeben und eine Stunde lang bei -9 °C gerührt. Das violette Reaktionsgemisch wurde auf RT erwärmt und mehrere Stunden lang gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Eisbad gekühlt, dann langsam mit Eis versetzt, wobei sich die Lösung gelb färbte und mit DCM extrahiert. Die organische Phase wurde mit NaCl-Lösung gewaschen, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit *n*-Hexan/EE als Eluent mit Essigsäure als Additiv.

Tabelle 6.9: Experimentelle Details zur Synthese von Cumarin-Acceptoren 21.

Eintrag	Edukt	BBr ₃	Zeit	Ausbeute
1	400 mg (18f , 1.00 mmol)	10 mL (10 mmol)	124 h	162 mg (21c , 0.439 mmol, 44 %)
2	730 mg (18e , 1.55 mmol)	31.2 mL (31.2 mmol)	24 h	68.0 mg (21c , 0.185 mmol, 12 %)
3	406 mg (18f , 0.980 mmol)	2 mL (2.00 mmol)	21 h	331 mg (21a , 0.865 mmol, 88 %)*
4	470 mg (18e , 1.00 mmol)	2 mL (2.00 mmol)	24 h	198 mg (21a , 0.517 mmol, 54 %)

*Zugabe von BBr₃ bei -50 °C

5,8-Di-*tert*-butyl-9-methoxy-3-oxo-3*H*-benzo[*f*]chromen-2-carbonsäure (21a)**Laborjournal: DE103**

21a
 $C_{23}H_{26}O_5$
 [382.46]

Die Synthese erfolgte analog zur **AAV10**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (H/EE, 5:1, 2 % → 5 % Essigsäure) wurde das Produkt **21a** (331 mg, 0.865 mmol, 88 %) als gelber Feststoff isoliert.

Smp.: 303 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 1.48 (s, 9 H), 1.60 (s, 9 H), 4.08 (s, 3 H), 7.57 (s, 1 H), 7.77 (s, 1 H), 8.08 (s, 1 H), 9.63 (s, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ 29.6 (CH_3), 29.9 (CH_3), 35.1 (C_{quart}), 35.3 (C_{quart}), 55.5 (CH_3), 100.6 (CH), 111.1 (C_{quart}), 113.1 (C_{quart}), 125.2 (C_{quart}), 127.2 (CH), 128.7 (C_{quart}), 134.2 (C_{quart}), 134.9 (CH), 141.1 (C_{quart}), 147.2 (CH), 155.4 (C_{quart}), 160.5 (C_{quart}), 163.6 (C_{quart}), 164.0 (C_{quart}).

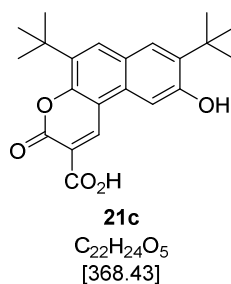
EI + MS (m/z (%)): 384 (11), 382 (43) [M^+], 368 (23), 367 (100) [$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_5^+$], 296 (27), 153 (15).

FT-IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 669 (w), 702 (m), 741 (w), 775(s), 795 (s), 833 (s), 860 (w), 926 (m), 953(m), 986 (w), 1024 (m), 1090 (w), 1103 (w), 1155 (m), 1184 (m), 1206 (s), 1263 (w), 1292 (w), 1323 (w), 1360 (s), 1375 (s), 1389 (s), 1414 (m), 1429 (m), 1449 (w), 1468 (m), 1491 (w), 1560 (m), 1607 (w), 1624 (w), 1670 (s), 1701 (w), 1736 (w), 1751 (m), 2837 (w), 2882 (w), 2920 (w), 2949 (w), 2967 (w), 2995 (w), 3048 (w).

EA für $\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$ (382.18): Ber.: C 72.23, H 6.85; Gef.: C 72.04, H 7.13.

5,8-Di-*tert*-butyl-9-hydroxy-3-oxo-3*H*-benzo[*f*]chromen-2-carbonsäure (21c)

Laborjournal: DE094



Die Synthese erfolgte analog zur **AAV10**. Das Produkt **21c** (162 mg, 0.439 mmol, 44 %) wurde als brauner Feststoff isoliert.

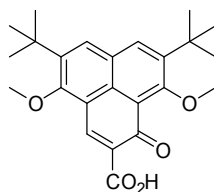
¹H-NMR (Aceton-d₆, 300 MHz): δ 1.53 (s, 9 H), 1.59 (s, 9 H), 7.84 (s, 1 H), 7.98 (s, 1 H), 8.29 (s, 1 H), 9.41 (s, 1 H).

¹³C-NMR (Aceton-d₆, 75 MHz): δ 30.2 (CH₃), 35.6 (C_{quart}), 35.8 (C_{quart}), 106.0 (CH), 113.0 (C_{quart}), 113.3 (C_{quart}), 126.0 (C_{quart}), 128.6 (CH), 129.9 (C_{quart}), 134.1 (C_{quart}), 135.4 (CH), 147.1 (CH), 156.2 (C_{quart}), 163.6 (C_{quart}).

EI + MS (*m/z* (%)): 369 (13), 368 (60) [M⁺], 354 (22), 353 (95) [C₂₁H₂₁O₅⁺], 335 (30), 309 (10), 293 (11), 280 (19), 279 (100), 253 (11), 251 (11), 165 (10), 146 (20), 57 (20), 41 (14).

6.19 Synthese von 5,8-Di-*tert*-butyl-4,9-dimethoxy-1-oxo-1*H*-phenalen-2-carbonsäure (19a)

Laborjournal: JS025/DE140



19a
C₂₄H₂₈O₅
[396.48]

In einem sekurierten Schlenkrohr wurde **18f** (0.532 g, 1.30 mmol) in 4.5 mL DCM gelöst und mit 10 µL DMF versetzt. Die Reaktionslösung wurde auf 0 °C gekühlt und innerhalb von fünf Minuten Oxalylchlorid (0.650 g, 0.445 mL, 5.19 mmol) hinzuge tropft. Nach 1.5 h Rühren bei 0 °C wurden dest. Wasser und DCM zugegeben. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung mit dem Biotage *SP4*-Säulenroboter (*n*-Hexan/EE, 10:1, 3 % Essigsäure) wurde **19a** (339 mg, 0.860 mmol, 66 %) in Form eines gelben Pulvers isoliert.

Smp: 225 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 1.52 (s, 9 H), 1.54 (s, 9 H), 4.14 (s, 3 H) 4.22 (s, 3 H), 8.14 (s, 1 H), 8.22 (s, 1 H), 9.37 (s, 1 H), 14.92 (s, 1 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 30.6 (CH₃), 30.6 (CH₃), 35.4 (C_{quart}), 35.8 (C_{quart}), 63.12 (CH₃), 67.8 (CH₃), 117.1 (C_{quart}), 118.2 (C_{quart}), 123.1 (C_{quart}), 124.4 (C_{quart}), 129.0 (C_{quart}), 135.4 (CH), 136.4 (CH), 142.7 (C_{quart}), 142.9 (CH), 144.4 (C_{quart}), 166.7 (C_{quart}), 167.2 (C_{quart}), 170.3 (C_{quart}), 184.1 (C_{quart}).

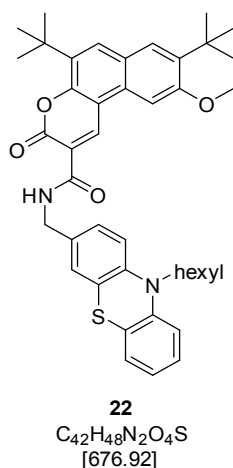
HR-MS (ESI): Ber.: 397.19 [MH⁺]; Gef.: 397.20 [MH⁺].

FT-IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 615 (s), 629 (s), 660 (m), 691 (m), 727 (s), 743 (s), 768 (m), 799 (m), 820 (m), 874 (s), 895 (s), 922 (m), 934 (m), 959 (m), 974 (s), 1003 (m), 1030 (m), 1053 (m), 1076 (s), 1111 (m), 1132 (m), 1157 (m), 1179 (m), 1204 (m), 1213 (m), 1244 (m), 1258 (s), 1290 (s), 1310 (m), 1354 (m), 1383 (m), 1406 (m), 1433 (m), 1445 (s), 1452 (s), 1474 (s), 1578 (m), 1618 (m), 1721 (s), 2324 (w), 2722 (w), 2779 (w), 2837 (w), 2874 (w), 2913 (w), 2963 (w), 3005 (w), 3080 (w).

EA für C₂₄H₂₈O₅ (396.5): Ber.: C 72.71, H 7.12; Gef.: C 72.56, H 7.21.

6.20 Synthese von 5,8-Di-*tert*-butyl-*N*-((10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methyl)-9-methoxy-3-oxo-3*H*-benzo[*f*]chromen-2-carboxamid (22)

Laborjournal: DE109



In einem sekurierten Schlenkrohr wurde **21a** (0.218 g, 0.570 mmol) in 4 mL DCE suspendiert und 0.440 g T3P-Lösung (0.691 mmol, 50 w% in DCM) wurden zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 15 Minuten lang bei RT gerührt. Dann wurde **5a** (0.202 g, 0.579 mmol) in 2 mL DCM hinzugegeben und eine Stunde lang bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 80 °C erwärmt und 20 h lang gerührt. Die DC-Kontrolle zeigte keinen vollständigen Umsatz, daraufhin wurden weitere 0.370 g T3P-Lösung (0.581 mmol, 50 w% in DCM) zugegeben und es wurde weitere 48 Stunden lang bei 80 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (H/EE, 20:1, 2 % AcOH). Das Produkt **22** (242 mg, 0.358 mmol, 63 %) wurde als gelber Feststoff isoliert.

Smp.: 217 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 0.84–0.89 (m, 3 H), 1.25–1.32 (m, 4 H), 1.37–1.44 (m, 2 H), 1.47 (s, 9 H), 1.58 (s, 9 H), 1.73–1.84 (m, 2 H), 3.74–3.87 (m, 2 H), 4.05 (s, 3 H), 4.52–4.64 (m, 2 H), 6.78–6.93 (m, 3 H), 7.08–7.21 (m, 4 H), 7.60 (s, 1 H), 7.73 (s, 1 H), 7.97 (s, 1 H), 9.29 (t, ³J_H = 5.8 Hz, 1 H), 9.65 (s, 1 H).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ 14.1 (CH_3), 22.7 (CH_2), 26.8, (CH_2), 29.9 (CH_3), 30.1 (CH_3), 31.6 (CH_2), 35.2 (C_{quart}), 35.4 (C_{quart}), 43.2 (CH_2), 55.6 (CH_3), 100.9 (CH), 113.0 (C_{quart}), 115.0 (C_{quart}), 115.8 (CH), 116.0 (CH), 125.1 (C_{quart}), 126.8 (CH), 127.0 (CH), 127.4 (CH), 128.9 (C_{quart}), 132.9 (CH), 134.3 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 144.8 (CH), 155.0 (C_{quart}), 160.0 (C_{quart}), 161.4 (C_{quart}), 162.6 (C_{quart}).

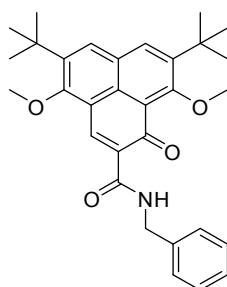
EI + MS (m/z (%)): 679 (14), 678 (41), 676 (100) [M^+], 605 (22) [$\text{C}_{37}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}^+$], 366 (23), 365 (91) [$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4^+$], 330 (35), 311 (40) [$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{S}^+$], 296 (12), 295 (21), 293 (13), 281 (14), 227 (17), 226 (19) [$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}^+$], 224 (19), 212 (13), 44 (17).

FT-IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 606 (w), 671 (w), 713 (w), 740 (s), 795 (m), 822 (w), 835 (w), 928 (w), 1018 (w), 1038 (w), 1069 (w), 1107 (w), 1142 (w), 1179 (w), 1204 (m), 1219 (m), 1246 (m), 1285 (w), 1323 (w), 1348 (w), 1358 (w), 1379 (m), 1416 (w), 1425 (w), 1445 (m), 1464 (s), 1495 (m), 1522 (m), 1570 (w), 1603 (w), 1659 (w), 1706 (m), 2957 (w).

EA für $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (676.92): Ber.: C 74.52, H 7.15, N 4.14, S 4.74; Gef.: C 74.41, H 7.15, N 3.97, S 4.48.

6.21 Synthese von *N*-Benzyl-5,8-di-*tert*-butyl-4,9-dimethoxy-1-oxo-1*H*-phenalen-2-carboxamid (**20a**)^[137]

Laborjournal:JS032/JS038



20a
 $\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{NO}_4$
[485.62]

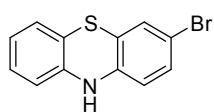
In einem sekurierten Schlenkrohr wurde 5,8-Di-*tert*-butyl-1,8-dimethoxy-1-oxo-1*H*-phenalen-2-carbonsäure (**19a**, 200 mg, 0.504 mmol) in 1.50 mL THF vorgelegt und Benzylamin (**13a**, 59.0 mg, 60.0 μL , 0.550 mmol) und T3P (320 mg, 0.500 mmol, 50 w% in THF) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 16 h lang bei RT gerührt. Dann wurden je 30 mL dest. Wasser und DCM zugegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Hexan/EE, 20:1). Das Produkt **20a** (50.0 mg, 0.100 mmol, 20 %) wurde als gelber Feststoff isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 1.51 (s, 9 H), 1.53 (s, 9 H), 4.05 (s, 3 H), 4.20 (s, 3 H), 4.74 (d, $^3J_{\text{H}} = 5.7$ Hz, 2 H), 7.24–7.38 (m, 3 H), 7.40–7.46 (m, 2 H), 8.01 (s, 1 H), 8.11 (s, 1 H), 9.37 (s, 1 H), 10.31 (t, $^3J_{\text{H}} = 5.5$ Hz, 1 H).

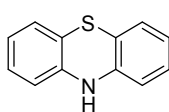
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ 30.6 (CH_3), 30.7 (CH_3), 35.3 (C_{quart}), 35.8 (C_{quart}), 43.8 (CH_2), 62.4 (CH_3), 67.2 (CH_3), 117.4 (C_{quart}), 119.5 (C_{quart}), 124.4 (C_{quart}), 127.2 (CH), 127.3 (C_{quart}), 127.8 (CH), 128.6 (CH), 128.8 (C_{quart}), 132.9 (CH), 134.4 (CH), 138.7 (C_{quart}), 140.6 (CH), 142.2 (C_{quart}), 143.9 (C_{quart}), 164.8 (C_{quart}), 165.3 (C_{quart}), 168.5 (C_{quart}), 183.4 (C_{quart}).

7. Molekülverzeichnis

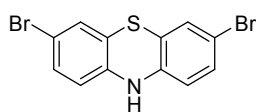
10*H*-Unsubstituierte Phenothiazine 1



1a

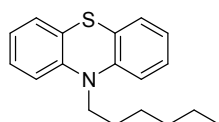


1b

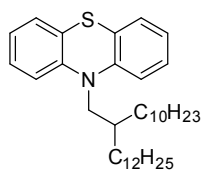


1c

Alkylsubstituierte Phenothiazine 2

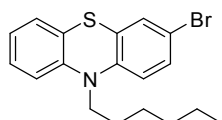


2a

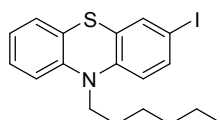


2b

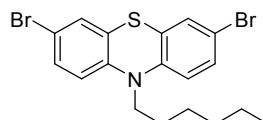
Phenothiazinhalogenide 3



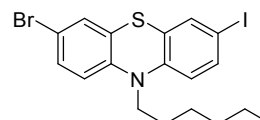
3a



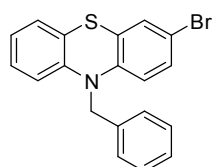
3b



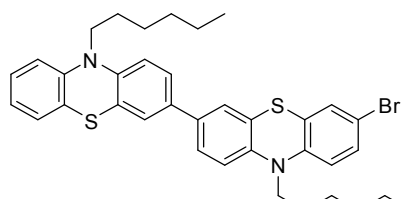
3c



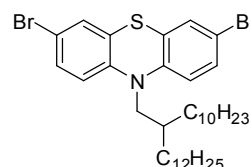
3d



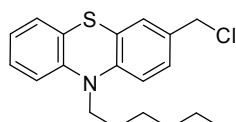
3e



3f

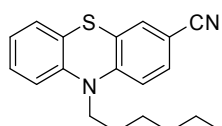


3g

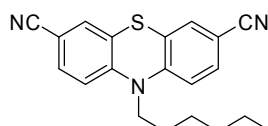


3h

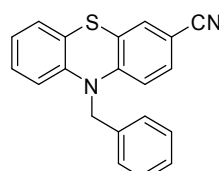
Phenothiazinnitrile 4



4a

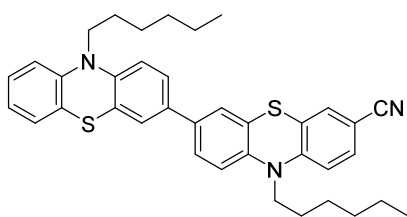


4b

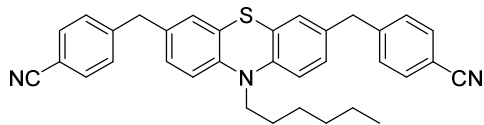


4c

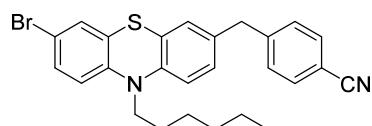
Phenothiazinnitrile 4 (Fortsetzung)



4d

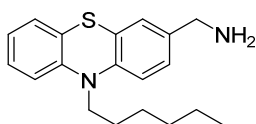


4e

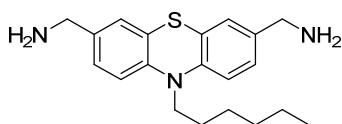


4f

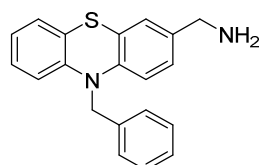
Phenothiazinamine 5



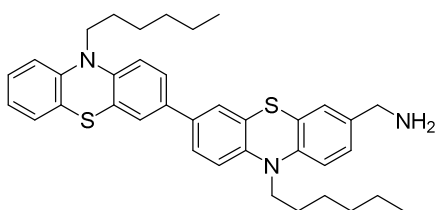
5a



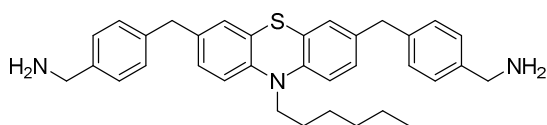
5b



5c

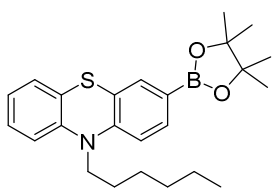


5d

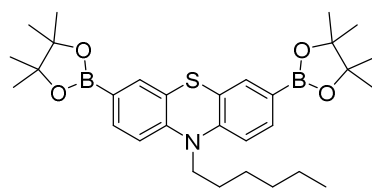


5e

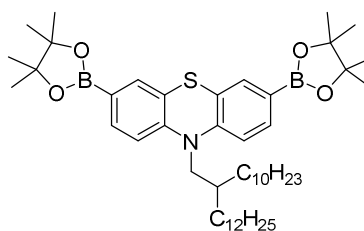
Phenothiazinboronsäureester 6



6a

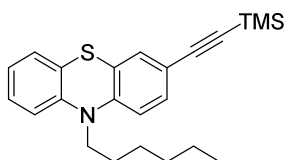


6b

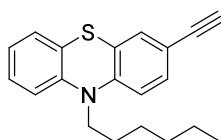


6c

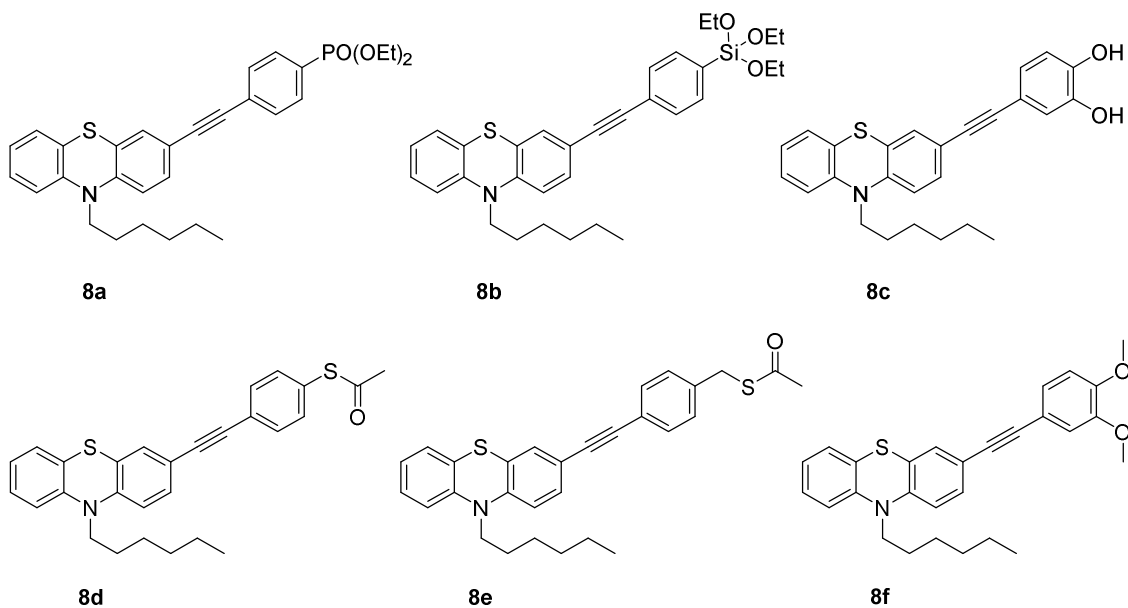
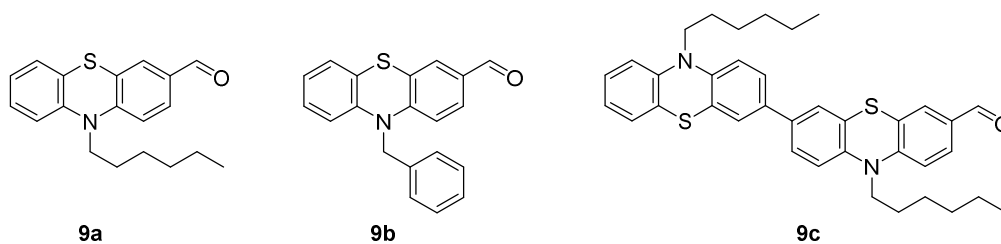
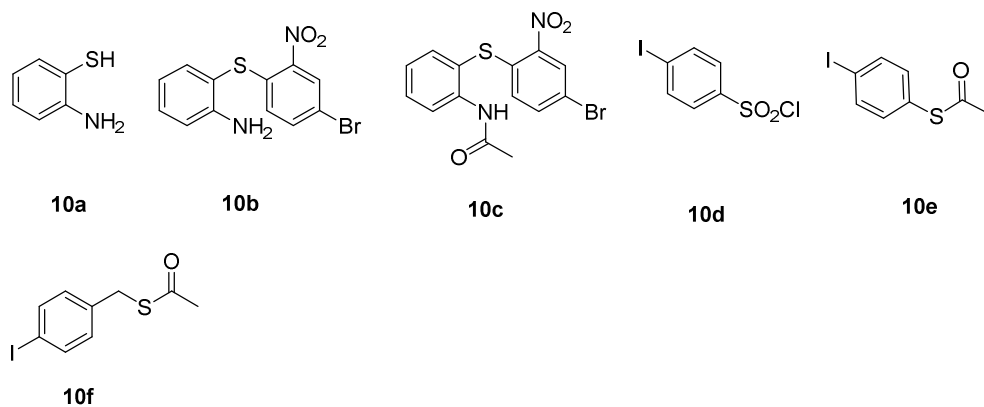
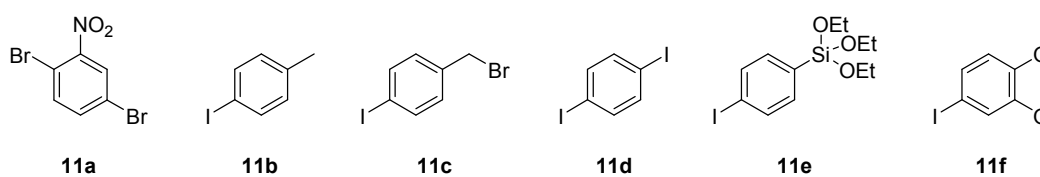
Phenothiazinalkine 7



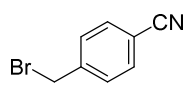
7a



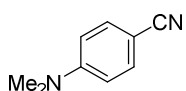
7b

Arylethynylphenothiazine 8**Phenothiazinaldehyde 9****Thioarylverbindungen 10****Arylhalogenide 11**

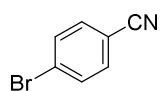
Arylnitrile 12



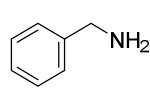
12a



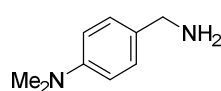
12b



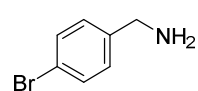
12c



13a



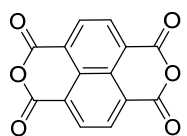
13b



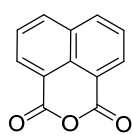
13c

Benzylamine 13

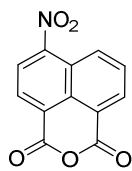
Anhydride 14



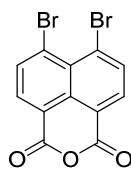
14a



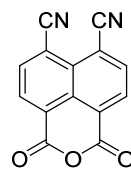
14b



14c

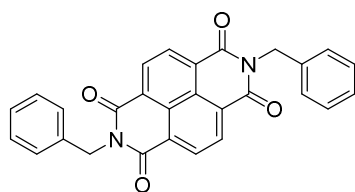


14d

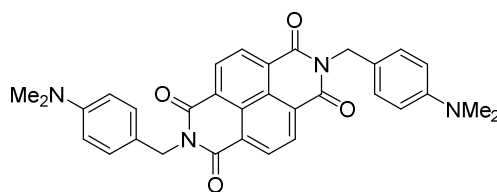


14e

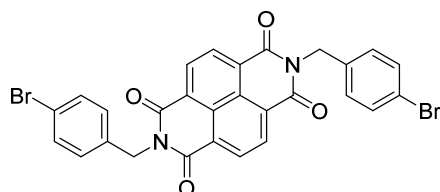
Naphthalindiimide 15



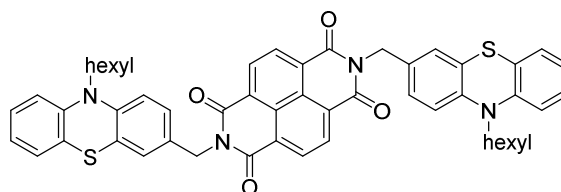
15a



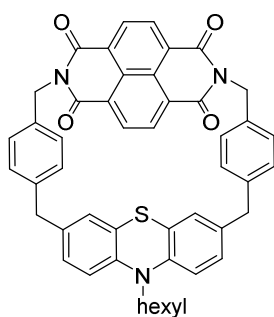
15b



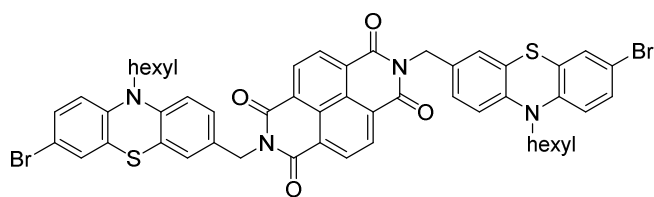
15c



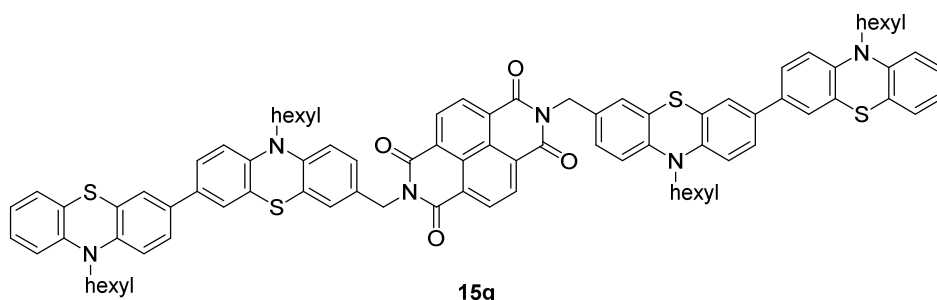
15d



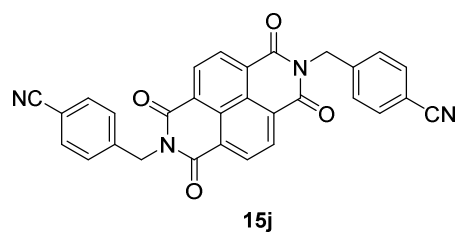
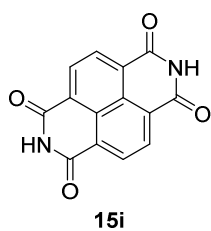
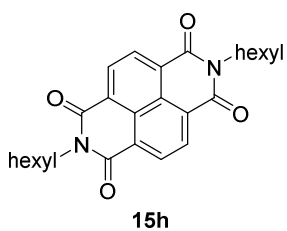
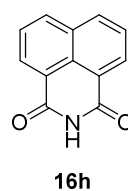
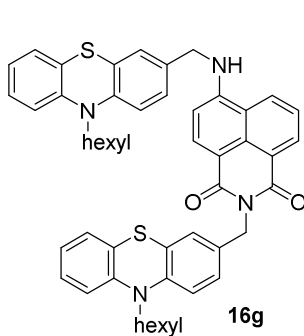
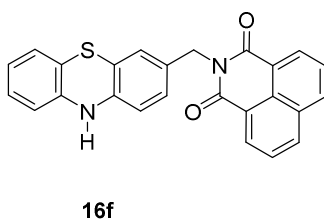
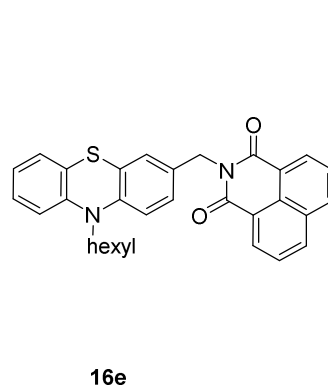
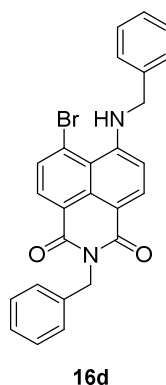
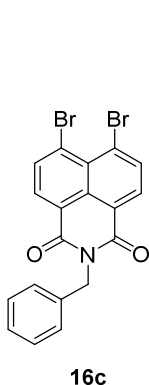
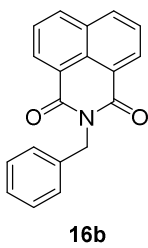
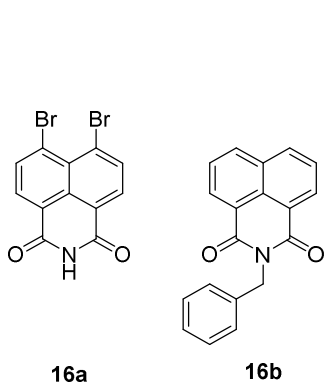
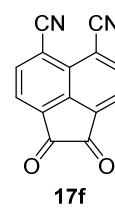
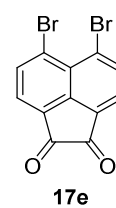
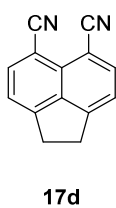
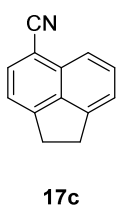
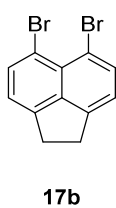
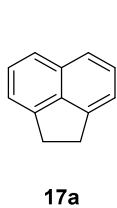
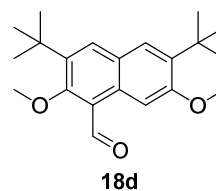
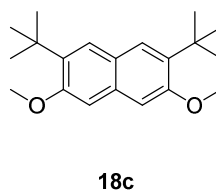
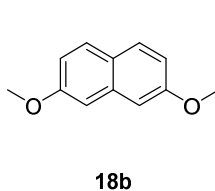
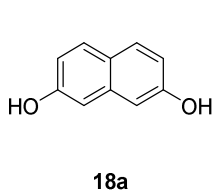
15e



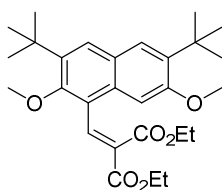
15f



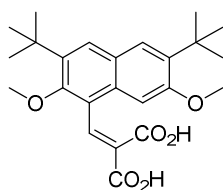
15g

Naphthalindiimide 15 (Fortsetzung)**Naphthalimide 16****Acenaphthene 17****Naphthaline 18**

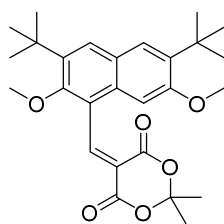
Naphthaline 18 (Fortsetzung)



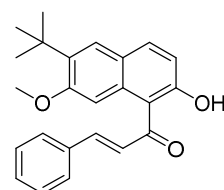
18e



18f

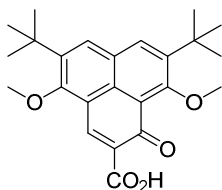


18g

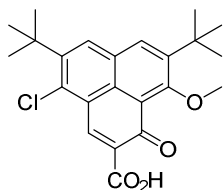


18h

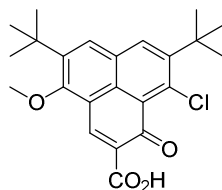
Phenalenone 19



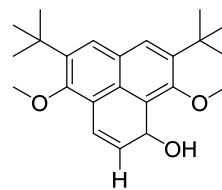
19a



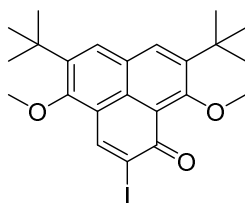
19b



19c

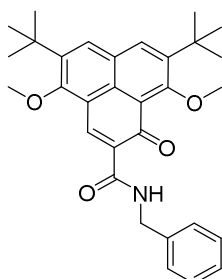


19d

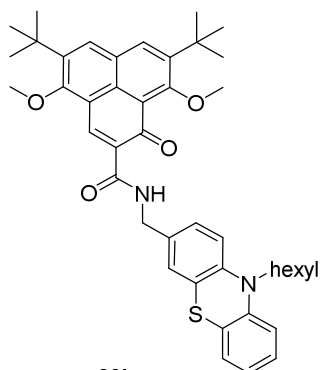


19e

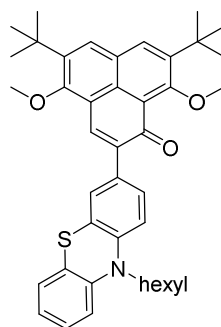
Phenalenon-Donor-Diaden 20



20a

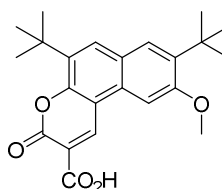


20b

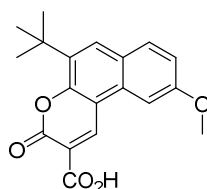


20c

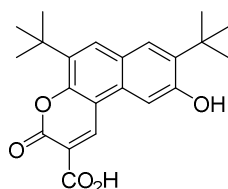
Cumarine 21



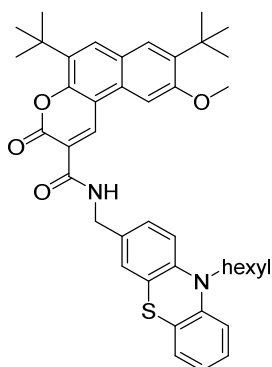
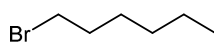
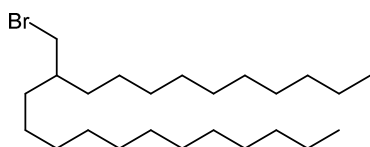
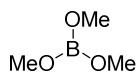
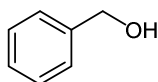
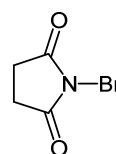
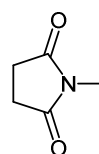
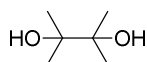
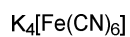
21a



21b



21c

Cumarin-Phenothianzin-Diade 22**22****Halogenalkane 23****23a****23b****Trimethylborat 26****26****Benzylalkohol 24****24****Halogenierungsmittel 25****25a****25b****25c****25d****Pinakol 27****27****Cyanierungsmittel 28****28a****28b****Reduktionsmittel 29****29a****29b****Oxidationsmittel 30****30a****30b****30c****Ammoniak 31****31**

8. Literaturverzeichnis

- [1] a) A. Mishra, P. Bäuerle, *Small Molecule Organic Semiconductors on the Move: Promises for Future Solar Energy Technology*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2020–2067. DOI: 10.1002/anie.201102326; b) A. Mishra, P. Bäuerle, *Niedermolekulare organische Halbleiter auf dem Vormarsch – Ausblick auf künftige Solartechniken*. *Angew. Chem.* **2012**, 124, 2060–2109. DOI: 10.1002/ange.201102326
- [2] a) A. Mishra, M. K. R. Fischer, P. Bäuerle, *Metallfreie Organische Farbstoffe Für Farbstoffsensibilisierte Solarzellen - von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen Zu Designregeln*. *Angew. Chem.* **2009**, 121, 2510–2536. DOI: 10.1002/ange.200804709; b) A. Mishra, M. K. R. Fischer, P. Bäuerle, *Metal-Free Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: From Structure: Property Relationships to Design Rules*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2474–2499. DOI: 10.1002/anie.200804709
- [3] D. Wöhrle, O. R. Hild, *Organische Solarzellen. Energie Der Zukunft. Chemie unserer Zeit* **2010**, 44, 174–189. DOI: 10.1002/ciuz.201000516
- [4] “Technische Angaben zu den Solarfolien,” Stand 28.01.2019, <https://www.heliatek.com/de/solarfolien/technische-daten>.
- [5] H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *Organic Solar Cells: An Overview*. *J. Mater. Res.* **2004**, 19, 1924–1945. DOI: 10.1557/JMR.2004.0252
- [6] P. Fritzsche, in *Solarzellen*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **1993**, pp. 35–42.
- [7] M. D. Ward, *Photo-Induced Electron and Energy Transfer in Non-Covalently Bonded Supramolecular Assemblies*. *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 365. DOI: 10.1039/cs9972600365
- [8] K. E. McAuley, P. K. Fyfe, J. P. Ridge, N. W. Isaacs, R. J. Cogdell, M. R. Jones, *Structural Details of an Interaction between Cardiolipin and an Integral Membrane Protein*. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1999**, 96, 14706–14711. DOI: 10.1073/pnas.96.26.14706
- [9] L. Levi, T. J. J. Müller, *Multicomponent Syntheses of Functional Chromophores*. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 2825–2846. DOI: 10.1039/c5cs00805k
- [10] L. Levi, T. J. J. Müller, *Multicomponent Syntheses of Fluorophores Initiated by Metal*

- Catalysis. Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 2016, 2902–2918. DOI: 10.1002/ejoc.201600409
- [11] M. Denißen, J. Nordmann, J. Dziambor, B. Mayer, W. Frank, T. J. J. Müller, *Sequential Palladium Catalyzed Coupling–cyclocondensation–coupling (C3) Four-Component Synthesis of Intensively Blue Luminescent Biarylsubstituted Pyrazoles*. *RSC Adv.* **2015**, 5, 33838–33854. DOI: 10.1039/C5RA03104D
- [12] A. C. Götzinger, F. A. Theßeling, C. Hoppe, T. J. J. Müller, *One-Pot Coupling–Coupling–Cyclocondensation Synthesis of Fluorescent Pyrazoles*. *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 10328–10338. DOI: 10.1021/acs.joc.6b01326
- [13] S. Bay, T. Villnow, G. Ryseck, V. Rai-Constapel, P. Gilch, T. J. J. Müller, *The Ugi Four-Component Reaction Route to Photoinducible Electron-Transfer Systems*. *Chempluschem* **2013**, 78, 137–141. DOI: 10.1002/cplu.201200279
- [14] T. Meyer, D. Ogermann, A. Pankrath, K. Kleinermanns, T. J. J. Müller, *Phenothiazinyl Rhodanylidene Merocyanines for Dye-Sensitized Solar Cells*. *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 3704–3715. DOI: 10.1021/jo202608w
- [15] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer US, Boston, MA, **2006**.
- [16] L. Stryer, *Fluorescence Energy Transfer as a Spectroscopic Ruler*. *Annu. Rev. Biochem.* **1978**, 47, 819–846. DOI: 10.1146/annurev.bi.47.070178.004131
- [17] T. P. Le, J. E. Rogers, L. A. Kelly, *Photoinduced Electron Transfer in Covalently Linked 1,8-Naphthalimide/Viologen Systems*. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 6778–6785. DOI: 10.1021/jp000855y
- [18] M. Wikström, *Identification of the Electron Transfers in Cytochrome Oxidase That Are Coupled to Proton-Pumping*. *Nature* **1989**, 338, 776–778. DOI: 10.1038/338776a0
- [19] M. Wikström, *Proton Translocation by Cytochrome c Oxidase: A Rejoinder to Recent Criticism*. *Biochemistry* **2000**, 39, 3515–3519. DOI: 10.1021/bi9925322
- [20] W. Kaim, B. Schwederski, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **2005**, pp. 114–135.
- [21] A. Kuki, P. G. Wolynes, J. Onuchic, *Electron Tunneling Paths in Proteins*. *Science* **1987**, 236, 1647–52. DOI: 10.1126/science.3603005
- [22] D. Beratan, J. Betts, J. Onuchic, *Protein Electron Transfer Rates Set by the Bridging*

- Secondary and Tertiary Structure. Science* **1991**, 252, 1285–1288. DOI: 10.1126/SCIENCE.1656523
- [23] W. von Münch, *Elektronentransfer- (Gunn-Effekt-) Bauelemente*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1969**, 146–152.
- [24] R. Memming, *Electron Transfer Processes with Excited Molecules at Semiconductor Electrodes. Prog. Surf. Sci.* **1984**, 17, 7–73. DOI: 10.1016/0079-6816(84)90012-1
- [25] K. Möbius, T. F. Prisner, M. Rohrer, *Gepulste Hochfeld-Elektronenspin-Resonanz: Anwendungen in Der Photosyntheseforschung. Phys. Bl.* **1996**, 52, 877–880. DOI: 10.1002/phbl.19960520910
- [26] a) R. A. Marcus, *Electron Transfer Reactions in Chemistry: Theory and Experiment (Nobel Lecture). Angew. Chemie Int. Ed.* **1993**, 32, 1111–1121. DOI: 10.1002/anie.199311113; b) R. A. Marcus, *Elektronentransferreaktionen in der Chemie - Theorie und Experiment (Nobel-Vortrag), Angew. Chem.* **1993**, 105, 1161–1172. DOI: 10.1002/ange.19931050804
- [27] a) H. Heitele, *Fundamentals of Photoinduced Electron Transfer. Angew. Chem.* **1995**, 107, 540–541. DOI: 10.1002/ange.19951070435; b) H. Heitele, *Book Review: Fundamentals of Photoinduced Electron Transfer. By G. J. Kavarnos. Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 495–496. DOI: 10.1002/anie.199504952
- [28] A. Camara-Artigas, D. Brune, J. P. Allen, *Interactions between Lipids and Bacterial Reaction Centers Determined by Protein Crystallography. Proc. Natl. Acad. Sci.* **2002**, 99, 11055–11060. DOI: 10.1073/pnas.162368399
- [29] C. V. Suneesh, K. R. Gopidas, *Long-Lived Photoinduced Charge Separation in Flexible 9,10-Bis(Phenylethynyl)Anthracene–Phenothiazine Dyads. J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 1606–1614. DOI: 10.1021/jp8091072
- [30] R. A. Bissell, A. Prasanna de Silva, H. Q. Nimal Gunaratne, P. L. Mark Lynch, G. E. M. Maguire, C. P. McCoy, K. R. A. Samankumara Sandanayake, *Fluorescent PET (Photoinduced Electron Transfer) Sensors*, Springer Berlin Heidelberg, **1993**.
- [31] J. Ling, G. Naren, J. Kelly, T. S. Moody, A. P. de Silva, *Building PH Sensors into Paper-Based Small-Molecular Logic Systems for Very Simple Detection of Edges of Objects. J.*

- Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 3763–3766. DOI: 10.1021/jacs.5b00665
- [32] a) M. Sauer, *Auf Photoinduzierter Intramolekularer Ladungstrennung Basierende Einzelmolekülempfindliche Fluoreszenzsensoren*. *Angew. Chemie* **2003**, 115, 1834–1837. DOI: 10.1002/ange.200201611; b) M. Sauer, *Single-Molecule-Sensitive Fluorescent Sensors Based on Photoinduced Intramolecular Charge Transfer*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1790–1793. DOI: 10.1002/anie.200201611
- [33] N. I. Georgiev, V. B. Bojinov, N. Marinova, *Novel PAMAM Light-Harvesting Antennae Based on 1,8-Naphthalimide: Synthesis, Energy Transfer, Photophysical and PH Sensing Properties*. *Sensors Actuators, B Chem.* **2010**, 150, 655–666. DOI: 10.1016/j.snb.2010.08.023
- [34] V. K. Joshi, *Spintronics: A Contemporary Review of Emerging Electronics Devices*. *Eng. Sci. Technol. an Int. J.* **2016**, 19, 1503–1513. DOI: 10.1016/j.jestch.2016.05.002
- [35] G. P. Brown, S. Aftergut, *Electrical Properties of Phenothiazine*. *Nature* **1962**, 193, 361. DOI: 10.1038/193361a0
- [36] J. J. H. McDowell, *The Crystal and Molecular Structure of Phenothiazine*. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, 32, 5–10. DOI: doi:10.1107/S0567740876002215
- [37] H. Oka, *Synthesis and Through-Bond Spin Interaction of Stable 1,3-Phenylene Linked Poly(Phenothiazine Cation Radical)*. *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 1927–1934. DOI: 10.1039/B716919A
- [38] T. Uchida, M. Ito, K. Kozawa, *Crystal Structure and Related Properties of Phenothiazine Cation Radical-Hexachloroantimonate*. *Monoclinic(I) Form*. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 577–582. DOI: 10.1246/bcsj.56.577
- [39] L. N. Domelsmith, L. L. Munchausen, K. N. Houk, *Photoelectron Spectra of Psychotropic Drugs. 2. Phenothiazine and Related Tranquilizers*. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6506–6514. DOI: 10.1021/ja00462a007
- [40] A. D. Mosnaim, V. V. Ranade, M. E. Wolf, J. Puente, M. Antonieta Valenzuela, *Phenothiazine Molecule Provides the Basic Chemical Structure for Various Classes of Pharmacotherapeutic Agents*. *Am. J. Ther.* **2006**, 13, 261–273. DOI: 10.1097/01.mjt.0000212897.20458.63

- [41] F. Mietzsch, *Die Entwicklung Der Antihistaminmittel Und Zentral Dämpfenden Mittel. Angew. Chemie* **1954**, 66, 363–371. DOI: 10.1002/ange.19540661305
- [42] M. Sailer, A. W. Franz, T. J. J. Müller, *Synthesis and Electronic Properties of Monodisperse Oligophenothiazines. Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 2602–2614. DOI: 10.1002/chem.200701341
- [43] N. Bucci, T. J. J. Müller, *First Syntheses and Electronic Properties of (Oligo)Phenothiazine–C60 Dyads. Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 8323–8327. DOI: 10.1016/J.TETLET.2006.09.076
- [44] T. Meyer, Dissertation, *Phenothiazin-Merocyanine Für Farbstoffsensibilisierte Solarzellen*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2014**.
- [45] T. Meyer, D. Ogermann, A. Pankrath, K. Kleinermanns, T. J. J. Müller, *Phenothiazinyl Rhodanylidene Merocyanines for Dye-Sensitized Solar Cells. J. Org. Chem.* **2012**, 77, 3704–3715. DOI: 10.1021/jo202608w
- [46] L. Mayer, Masterarbeit, *Synthese Und Charakterisierung von N-Arylphenothiazinen*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2017**.
- [47] R. Sugimura, S. Suzuki, M. Kozaki, K. Keyaki, K. Nozaki, H. Matsushita, N. Ikeda, K. Okada, *Photoinduced Charge Separation of Phenothiazine–platinum–naphthalene Diimide Triads Linked by Twisted Phenylene Bridges. Res. Chem. Intermed.* **2013**, 39, 185–204. DOI: 10.1007/s11164-012-0642-6
- [48] S. Suzuki, R. Sugimura, M. Kozaki, K. Keyaki, K. Nozaki, N. Ikeda, K. Akiyama, K. Okada, *Highly Efficient Photoproduction of Charge-Separated States in Donor–Acceptor-Linked Bis(Acetylide) Platinum Complexes. J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 10374–10375. DOI: 10.1021/ja904241r
- [49] B. F. Hrutford, J. F. Bunnett, *A GENERAL PRINCIPLE FOR THE SYNTHESIS OF HETEROCYCLIC AND HOMOCYCLIC COMPOUNDS. J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 2021–2022. DOI: 10.1021/ja01541a065
- [50] J. F. Bunnett, R. E. Zahler, *Aromatic Nucleophilic Substitution Reactions. Chem. Rev.* **1951**, 49, 273–412. DOI: 10.1021/cr60153a002
- [51] F. Galbraith, S. Smiles, *The Rearrangement of O-Hydroxysulphones. J. Chem. Soc.* **1935**,

- 0, 1234–1238. DOI: 10.1039/jr9350001234
- [52] 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 (Stuttg)*. **2014**, 46, 3059–3066. DOI: 10.1055/s-0034-1378541
- [53] T. Schareina, A. Zapf, M. Beller, *Potassium Hexacyanoferrate(II)—a New Cyanating Agent for the Palladium-Catalyzed Cyanation of Aryl Halides*. *Chem. Commun.* **2004**, 0, 1388–1389. DOI: 10.1039/B400562G
- [54] L. N. Mataranga-Popa, A. W. Franz, S. Bay, T. J. J. Müller, *Synthesis and Electronic Properties of Phenothiazinyl Primary Amines*. *Lett. Org. Chem.* **2012**, 9, 211–217. DOI: 10.2174/157017812800167529
- [55] A. W. Franz, T. J. J. Müller, *Facile Synthesis of Functionalized Oligophenothiazines via One-Pot Bromine-Lithium Exchange-Borylation-Suzuki Coupling (BLEBS)*. *Synthesis (Stuttg)*. **2008**, 1121–1125. DOI: 10.1055/s-2008-1032118
- [56] M. Sailer, R.-A. Gropeanu, T. J. J. Müller, *Practical Synthesis of Iodo Phenothiazines. A Facile Access to Electrophore Building Blocks*. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 7509–7512. DOI: 10.1021/JO034555Z
- [57] A. Dalby, X. Mo, R. Stoa, N. Wroblewski, Z. Zhang, T. J. Hagen, *A Concise Synthesis of Biaryl PDE4D Allosteric Modulators*. *Tetrahedron Lett.* **2013**, 54, 2737–2739. DOI: 10.1016/J.TETLET.2013.03.063
- [58] G. Manolikakes, C. Muñoz Hernandez, M. A. Schade, A. Metzger, P. Knochel, *Palladium- and Nickel-Catalyzed Cross-Couplings of Unsaturated Halides Bearing Relatively Acidic Protons with Organozinc Reagents*. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 8422–8436. DOI: 10.1021/jo8015852
- [59] J. Rechmann, A. Sarfraz, A. C. Götzinger, E. Dirksen, T. J. J. Müller, A. Erbe, *Surface Functionalization of Oxide-Covered Zinc and Iron with Phosphonated Phenylethynyl Phenothiazine*. *Langmuir* **2015**, 31, 7306–7316. DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b01370
- [60] A. C. Götzinger, T. J. J. Müller, *Rapid Access to Unsymmetrical Tolanes and Alkynones by Sequentially Palladium-Catalyzed One-Pot Processes*. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, 14, 3498–3500. DOI: 10.1039/C6OB00483K

- [61] M. Kalek, M. Jezowska, J. Stawinski, *Preparation of Arylphosphonates by Palladium(0)-Catalyzed Cross-Coupling in the Presence of Acetate Additives: Synthetic and Mechanistic Studies*. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 3207–3216. DOI: 10.1002/adsc.200900590
- [62] D. T. Gryko, C. Clausen, K. M. Roth, N. Dontha, D. F. Bocian, W. G. Kuhr, J. S. Lindsey, *Synthesis of “Porphyrin-Linker-Thiol” Molecules with Diverse Linkers for Studies of Molecular-Based Information Storage*. *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 7345–7355. DOI: 10.1021/JO000487U
- [63] M. I. Mangione, R. A. Spanevello, A. Rumero, D. Heredia, G. Marzari, L. Fernandez, L. Otero, F. Fungo, *Electrogenerated Conductive Polymers from Triphenylamine End-Capped Dendrimers*. *Macromolecules* **2013**, 46, 4754–4763. DOI: 10.1021/ma401085q
- [64] Y. Maegawa, T. Nagano, T. Yabuno, H. Nakagawa, T. Shimada, *Preparation of Functionalized Aryl(Diallyl)Ethoxysilanes and Their Palladium-Catalyzed Coupling Reactions Giving Sol–gel Precursors*. *Tetrahedron* **2007**, 63, 11467–11474. DOI: 10.1016/J.TET.2007.08.011
- [65] C. S. Krämer, T. J. J. Müller, *Synthesis and Electronic Properties of Alkynylated Phenothiazines*. *European J. Org. Chem.* **2003**, 2003, 3534–3548. DOI: 10.1002/ejoc.200300250
- [66] C. S. Barkschat, S. Stoycheva, M. Himmelhaus, T. J. J. Müller, *Synthesis, Electronic Properties, and Self-Assembly on Au{111} of Thiolated Phenylethynyl Phenothiazines*. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 52–63. DOI: 10.1021/cm901514t
- [67] M. Al Kobaisi, S. V. Bhosale, K. Latham, A. M. Raynor, S. V. Bhosale, *Functional Naphthalene Diimides: Synthesis, Properties, and Applications*. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 11685–11796. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00160
- [68] S. V. Bhosale, C. H. Jani, S. J. Langford, *Chemistry of Naphthalene Diimides*. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 331–342. DOI: 10.1039/b615857a
- [69] K. Tambara, N. Ponnuswamy, G. Hennrich, G. D. Pantoş, *Microwave-Assisted Synthesis of Naphthalenemonoimides and N-Desymmetrized Naphthalenediimides*. *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 3338–3347. DOI: 10.1021/jo200177s

- [70] M. Martínez-Quiroz, A. Ochoa-Terán, G. Pina-Luis, H. Santacruz Ortega, *Photoinduced Electron Transfer in N,N -Bis(Pyridylmethyl)Naphthalenediimides: Study of Their Potential as PH Chemosensors*. *Supramol. Chem.* **2017**, 29, 32–39. DOI: 10.1080/10610278.2016.1162905
- [71] C. Thalacker, C. Röger, F. Würthner, *Synthesis and Optical and Redox Properties of Core-Substituted Naphthalene Diimide Dyes*. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 8098–8105. DOI: 10.1021/jo0612269
- [72] a) S. L. Suraru, F. Würthner, *Strategies for the Synthesis of Functional Naphthalene Diimides*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 7428–7448. DOI: 10.1002/anie.201309746;
b) S. L. Suraru, F. Würthner, *Strategien für die Synthese funktioneller Naphthalindiimide*. *Angew. Chem.* **2014**, 126, 7558–7578. DOI: 10.1002/ange.201309746
- [73] K. Cai, J. Xie, X. Yang, D. Zhao, *Heterohexacene Diimides: Anti- and Syn- Isomers and Quinonoid Forms*. *Org. Lett.* **2014**, 16, 1852–1855. DOI: 10.1021/ol500116z
- [74] S. Gabutti, S. Schaffner, M. Neuburger, M. Fischer, G. Schäfer, M. Mayor, *Planar Chiral Asymmetric Naphthalenediimide Cyclophanes: Synthesis, Characterization and Tunable FRET Properties*. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, 7, 3222–3229. DOI: 10.1039/b905945h
- [75] S. Guha, F. S. Goodson, S. Roy, L. J. Corson, C. A. Gravenmier, S. Saha, *Electronically Regulated Thermally and Light-Gated Electron Transfer from Anions to Naphthalenediimides*. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 15256–15259. DOI: 10.1021/ja2055726
- [76] S. Guha, F. S. Goodson, L. J. Corson, S. Saha, *Boundaries of Anion/Naphthalenediimide Interactions: From Anion- π Interactions to Anion-Induced Charge-Transfer and Electron-Transfer Phenomena*. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 13679–13691. DOI: 10.1021/ja303173n
- [77] G. S. Vadehra, R. P. Maloney, M. A. Garcia-garibay, B. Dunn, G. S. Vadehra, R. P. Maloney, M. A. G.- Garibay, B. Dunn, *Naphthalene Diimide Based Materials with Adjustable Redox Potentials: Evaluation for Organic Lithium-Ion Batteries*
Naphthalene Diimide Based Materials with Adjustable Redox Potentials: Evaluation for Organic Lithium-Ion Batteries. *Chem. Mater.* **2014**, 26, 7151–7157. DOI:

10.1021/cm503800r

- [78] H. Shao, M. Gao, S. H. Kim, C. P. Jaroniec, J. R. Parquette, *Aqueous Self-Assembly of L - Lysine-Based Amphiphiles into 1D n-Type Nanotubes*. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12882–12885. DOI: 10.1002/chem.201102616
- [79] M. R. Molla, S. Ghosh, *Hydrogen-Bonding-Mediated Vesicular Assembly of Functionalized Naphthalene-Diimide-Based Bolaamphiphile and Guest-Induced Gelation in Water*. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9860–9869. DOI: 10.1002/chem.201201299
- [80] H. Shao, J. R. Parquette, *A π -Conjugated Hydrogel Based on an Fmoc-Dipeptide Naphthalene Diimide Semiconductor*. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4285–4287. DOI: 10.1039/c0cc00701c
- [81] D. Dipeptides, H. Shao, T. Nguyen, N. C. Romano, D. A. Modarelli, J. R. Parquette, *Self-Assembly of 1-D n-Type Nanostructures Based on Naphthalene*. *Communications* **2009**, *131*, 16374–16376. DOI: 10.1021/ja906377q
- [82] D. Cao, M. Amelia, L. M. Klivansky, G. Koshkakaryan, S. I. Khan, M. Semeraro, S. Silvi, M. Venturi, A. Credi, Y. Liu, *Probing Donor-Acceptor Interactions and Co-Conformational Changes in Redox Active Desymmetrized [2]Catenanes*. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1110–1122. DOI: 10.1021/ja909041g
- [83] C. Sotiriou-Leventis, Z. Mao, *A Facile Synthesis of 2,7-Diazapyrene*. *J. Heterocycl. Chem.* **2000**, *37*, 1665–1667. DOI: 10.1002/jhet.5570370645
- [84] J. Feng, Y. Zhang, C. Zhao, R. Li, W. Xu, X. Li, J. Jiang, *Cyclophanes of Perylene Tetracarboxylic Diimide with Different Substituents at Bay Positions*. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7000–7010. DOI: 10.1002/chem.200800136
- [85] R. Ebeling, S. Tsukamoto, E. Dirksen, V. Caciuc, T. J. J. Müller, N. Atodiresei, S. Karthäuser, *Imaging Individual Molecular-Like Orbitals of a Non-Planar Naphthalene Diimide on Pt(111): A Combined STM and DFT Study*. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 26916–26924. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b09911
- [86] a) J. Heinze, *Ultramicroelectrodes in Electrochemistry*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1268–1288. DOI: 10.1002/anie.199312681; b) J. Heinze, *Elektrochemie mit Ultramikroelektroden*. *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1327–1349. DOI:

10.1002/ange.19931050906

- [87] A. Shafiee, M. Mat Salleh, M. Yahaya, *Determination of HOMO and LUMO of [6,6]-Phenyl C61-Butyric Acid 3-Ethylthiophene Ester and Poly (3-Octyl-Thiophene-2, 5-Diyl) through Voltametry Characterization. Sains Malaysiana* **2011**, 40, 173–176.
- [88] M. Y. Wong, L. M. Leung, *Phenothiazine-Oxadiazole Push-Pull Fluorophores: Combining High Quantum Efficiency, Excellent Electrochemical Stability and Facile Functionalization. Dye. Pigment.* **2017**, 145, 542–549. DOI: 10.1016/j.dyepig.2017.06.054
- [89] C. S. Krämer, K. Zeitler, T. J. J. Müller, *First Synthesis and Electronic Properties of (Hetero)Aryl Bridged and Directly Linked Redox Active Phenothiazinyl Dyads and Triads. Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 8619–8624. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)01848-2
- [90] B. W. D'Andrade, S. Datta, S. R. Forrest, P. Djurovich, E. Polikarpov, M. E. Thompson, *Relationship between the Ionization and Oxidation Potentials of Molecular Organic Semiconductors. Org. Electron.* **2005**, 6, 11–20. DOI: 10.1016/j.orgel.2005.01.002
- [91] M. R. Ajayakumar, D. Asthana, P. Mukhopadhyay, *Core-Modified Naphthalenediimides Generate Persistent Radical Anion and Cation: New Panchromatic NIR Probes. Org. Lett.* **2012**, 14, 4882–4885. DOI: 10.1021/ol302140x
- [92] D. Bialas, S. L. Suraru, R. Schmidt, F. Würthner, *Thiophene-Functionalized Isoindigo Dyes Bearing Electron Donor Substituents with Absorptions Approaching the near Infrared Region. Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9, 6127–6132. DOI: 10.1039/c1ob05508a
- [93] F. Würthner, M. Stolte, *Naphthalene and Perylene Diimides for Organic Transistors. Chem. Commun.* **2011**, 47, 5109–5115. DOI: 10.1039/c1cc10321k
- [94] S. Bay, G. Makhoulfi, C. Janiak, T. J. J. Müller, *The Ugi Four-Component Reaction as a Concise Modular Synthetic Tool for Photo-Induced Electron Transfer Donor-Anthraquinone Dyads. Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, 10, 1006–1016. DOI: 10.3762/bjoc.10.100
- [95] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785–789. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785

- [96] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *Self-consistent Molecular Orbital Methods. XX. A Basis Set for Correlated Wave Functions*. *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 650–654. DOI: 10.1063/1.438955
- [97] G. Scalmani, M. J. Frisch, *Continuous Surface Charge Polarizable Continuum Models of Solvation. I. General Formalism*. *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 114110. DOI: 10.1063/1.3359469
- [98] C. Adamo, V. Barone, *Toward Reliable Density Functional Methods without Adjustable Parameters: The PBE0 Model*. *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 6158–6170. DOI: 10.1063/1.478522
- [99] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *A New Hybrid Exchange–correlation Functional Using the Coulomb-Attenuating Method (CAM-B3LYP)*. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 393, 51–57. DOI: 10.1016/J.CPLETT.2004.06.011
- [100] S. Königshofen, M. Frank, D. E. Bürgel, C. M. Schneider, E. Dirksen, T. J. J. Müller, *Epitaxial and Contamination-Free Co (0001) Electrodes on Insulating Substrates for Molecular Spintronic Devices*. *Eingereicht bei Thin Solid Films* **2018**, 1–21.
- [101] R. M. Duke, E. B. Veale, F. M. Pfeffer, P. E. Kruger, T. Gunnlaugsson, *Colorimetric and Fluorescent Anion Sensors: An Overview of Recent Developments in the Use of 1,8-Naphthalimide-Based Chemosensors*. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 3936–3953. DOI: 10.1039/b910560n
- [102] M. Brana, A. Ramos, *Naphthalimides as Anticancer Agents: Synthesis and Biological Activity*. *Curr. Med. Chem. Agents* **2001**, 1, 237–255. DOI: 10.2174/1568011013354624
- [103] M. Lv, H. Xu, *Overview of Naphthalimide Analogs as Anticancer Agents*. *Curr. Med. Chem.* **2009**, 16, 4797–4813. DOI: 10.2174/092986709789909576
- [104] B. May, X. Poteau, D. Yuan, R. G. Brown, *A Study of a Highly Efficient Resonance Energy Transfer between 7-N,N-Diethylamino-4-Methylcoumarin and 9-Butyl-4-Butylamino-1,8-Naphthalimide*. *Dye. Pigment.* **1999**, 42, 79–84. DOI: 10.1016/S0143-7208(99)00011-X
- [105] Z. Xu, X. Qian, J. Cui, *Colorimetric and Ratiometric Fluorescent Chemosensor with a Large Red-Shift in Emission: Cu(II)-Only Sensing by Deprotonation of Secondary Amines*

- as Receptor Conjugated to Naphthalimide Fluorophore. Org. Lett.* **2005**, *7*, 3029–3032. DOI: 10.1021/ol051131d
- [106] I. Grabchev, I. Moneva, V. Bojinov, S. Guittonneau, *Synthesis and Properties of Fluorescent 1,8-Naphthalimide Dyes for Application in Liquid Crystal Displays. J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1291–1296. DOI: 10.1039/a909153j
- [107] S. Wang, P. J. Zeng, Y. Q. Liu, G. Yu, X. B. Sun, H. B. Niu, D. B. Zhu, *Luminescent Properties of a Novel Naphthalimide-Fluorene Molecule. Synth. Met.* **2005**, *150*, 33–38. DOI: 10.1016/j.synthmet.2004.12.019
- [108] P. Alaei, S. Rouhani, K. Gharanjig, J. Ghasemi, *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy A New Polymerizable Fluorescent PET Chemosensor of Fluoride (F⁻) Based on Naphthalimide – Thiourea Dye. Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2012**, *90*, 85–92. DOI: 10.1016/j.saa.2012.01.008
- [109] R. Stolarski, *Fluorescent Naphthalimide Dyes for Polyester Fibres. Fibres Text. East. Eur.* **2009**, *73*, 91–95.
- [110] C. Ge, L. Chang, Y. Zhao, C. Chang, X. Xu, H. He, Y. Wang, F. Dai, S. Xie, C. Wang, *Design, Synthesis and Evaluation of Naphthalimide Derivatives as Potential Anticancer Agents for Hepatocellular Carcinoma. Molecules* **2017**, *22*, 342. DOI: 10.3390/molecules22020342
- [111] G. Tu, C. Mei, Q. Zhou, Y. Cheng, Y. Geng, L. Wang, D. Ma, X. Jing, F. Wang, *Highly Efficient Pure-White-Light-Emitting Diodes from a Single Polymer: Polyfluorene with Naphthalimide Moieties. Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 101–106. DOI: 10.1002/adfm.200500028
- [112] M. D. Tomczyk, K. Z. Walczak, *1,8-Naphthalimide Based DNA Intercalators and Anticancer Agents. A Systematic Review from 2007 to 2017. Eur. J. Med. Chem.* **2018**, *159*, 393–422. DOI: 10.1016/j.ejmech.2018.09.055
- [113] M. H. Lee, J. Y. Kim, J. H. Han, S. Bhuniya, J. L. Sessler, C. Kang, J. S. Kim, *Direct Fluorescence Monitoring of the Delivery and Cellular Uptake of a Cancer-Targeted RGD Peptide-Appended Naphthalimide Theragnostic Prodrug. J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12668–12674. DOI: 10.1021/ja303998y

- [114] D. W. Cho, M. Fujitsuka, A. Sugimoto, U. C. Yoon, P. S. Mariano, T. Majima, *Photoinduced Electron Transfer Processes in 1,8-Naphthalimide-Linker-Phenothiazine Dyads*. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 11062–11068. DOI: 10.1021/JP057557R
- [115] N. V. Marinova, N. I. Georgiev, V. B. Bojinov, *Synthesis and Photophysical Properties of Novel 1,8-Naphthalimide Light-Harvesting Antennae Based on Benzyl Aryl Ether Architecture*. *J. Lumin.* **2018**, *204*, 253–260. DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.08.011
- [116] L. Flamigni, B. Ventura, C. C. You, C. Hippius, F. Würthner, *Photophysical Characterization of a Light-Harvesting Tetra Naphthalene Imide/Perylene Bisimide Array*. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 622–630. DOI: 10.1021/jp065394g
- [117] J. Zanon, A. Klapars, S. L. Buchwald, *Copper-Catalyzed Domino Halide Exchange-Cyanation of Aryl Bromides*. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2890–2891. DOI: 10.1021/JA0299708
- [118] A. W. Franz, L. N. Popa, T. J. J. Müller, *First Synthesis and Electronic Properties of Cyano(Oligo)Phenothiazines*. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 3300–3303. DOI: 10.1016/J.TETLET.2008.03.071
- [119] Y. Zhang, S. Feng, Q. Wu, K. Wang, X. Yi, H. Wang, Y. Pan, *Microwave-Assisted Synthesis and Evaluation of Naphthalimides Derivatives as Free Radical Scavengers*. *Med. Chem. Res.* **2011**, *20*, 752–759. DOI: 10.1007/s00044-010-9384-4
- [120] Y. Morita, S. Nishida, J. Kawai, T. Takui, *Oxophenalenoxyl: Novel Stable Neutral Radicals with a Unique Spin-Delocalized Nature Depending on Topological Symmetries and Redox States*. *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 507–517. DOI: 10.1351/pac200880030507
- [121] Y. Morita, T. Ohba, N. Haneda, S. Maki, J. Kawai, K. Hatanaka, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, K. Nakasuji, *New Persistent Radicals: Synthesis and Electronic Spin Structure of 2,5-Di- Tert -Butyl-6- Oxophenalenoxyl Derivatives*. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4825–4826. DOI: 10.1021/ja000298t
- [122] Y. Morita, J. Kawai, N. Haneda, S. Nishida, K. Fukui, S. Nakazawa, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, T. Kawakami, et al., *6-Oxophenalenoxyl Derivatives Covalently Linked to TTF Moieties: Synthesis, ESR/ENDOR Measurements, and DFT Calculations*. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7991–7995. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)01564-7

- [123] a) S. Nishida, Y. Morita, K. Fukui, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, K. Nakasuji, *Spin Transfer and Solvato-/Thermochromism Induced by Intramolecular Electron Transfer in a Purely Organic Open-Shell System*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7277–7280. DOI: 10.1002/anie.200502180; b) S. Nishida, Y. Morita, K. Fukui, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, K. Nakasuji, *Spin Transfer and Solvato-/Thermochromism Induced by Intramolecular Electron Transfer in a Purely Organic Open-Shell System*. *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7443–7446. DOI: 10.1002/ange.200502180
- [124] T. Nishinaga, Y. Morita, *Organic Redox Systems: Synthesis, Properties, and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., **2016**.
- [125] C. Zhang, C. Lu, F. Zhang, F. Qiu, X. Zhuang, X. Feng, *Two-Dimensional Organic Cathode Materials for Alkali-Metal-Ion Batteries*. *J. Energy Chem.* **2018**, *27*, 86–98. DOI: 10.1016/j.jechem.2017.11.008
- [126] Y. Sasaki, Y. Araki, O. Ito, M. M. Alam, *Generation of Long-Lived Radical Ions through Enhanced Photoinduced Electron Transfer Processes between [60]Fullerene and Phenothiazine Derivatives*. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2007**, *6*, 560–565. DOI: 10.1039/b617229f
- [127] Patricia A. Blair, A. Sou-Jen Chang, H. Shechter, *Photolytic, Thermal, Addition, and Cycloaddition Reactions of 2-Diazo-5,6- and -3,8-Disubstituted Acenaphthenones*. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7123–7133. DOI: 10.1021/JO040175H
- [128] W. Lehnert, *Knoevenagel-Kondensationen Mit TiCl₄/Base—III*. *Tetrahedron* **1973**, *29*, 635–638. DOI: 10.1016/0040-4020(73)85007-0
- [129] E. Dirksen, Masterarbeit, *Synthese Eines 2,5-Di-Tert.-Butyl-6-Oxophenalenoxyl-Derivats*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2013**.
- [130] F. Uhlig, *Polyphosphorsaure - Ein Neues Cyclisierungsmittel in Der Präparativen Organischen Chemie*. *Angew. Chem.* **1954**, *15*, 435–436. DOI: 10.1002/ange.19540661503
- [131] S.-K. Chung, J. W. Lee, N. Y. Shim, T. W. Kwon, *P-Quinone Methides as Geometric Analogues of Quinolone Carboxylate Antibacterials*. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1996**, *6*, 1309–1312. DOI: 10.1016/0960-894X(96)00218-1

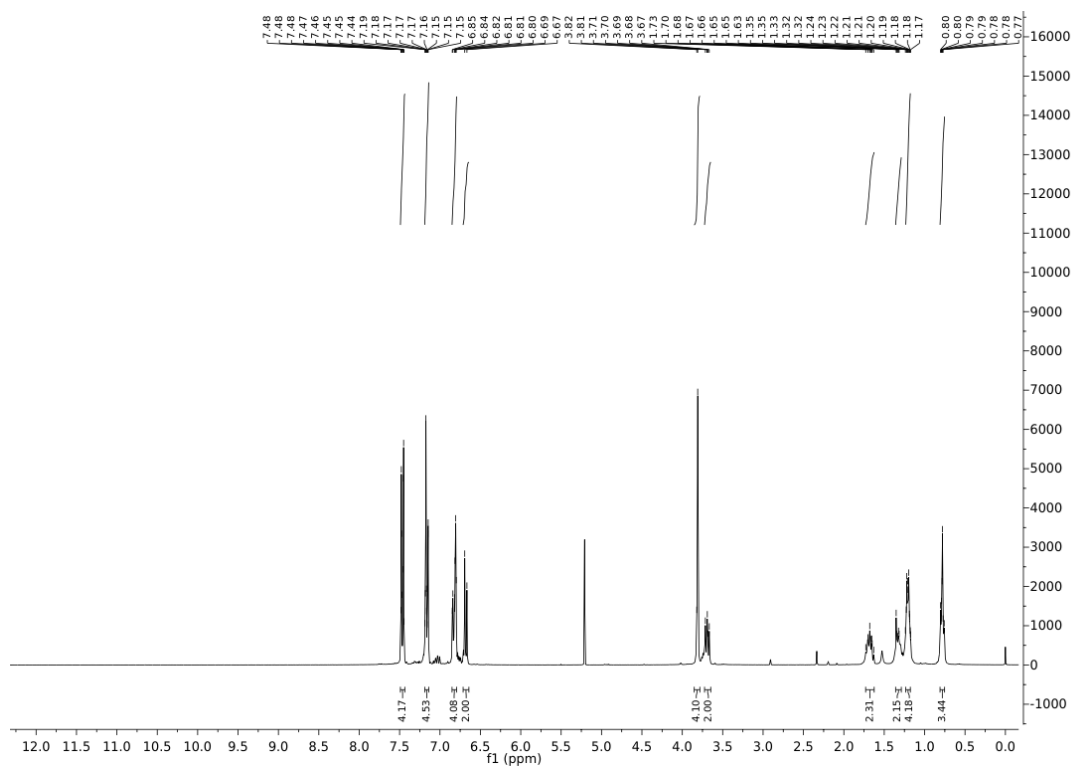
- [132] L. F. Fieser, H. Heymann, *Synthesis of 2-Hydroxy-3,4-Benzpyrene and 2-Methyl-3,4-Benzpyrene*. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 2333–2340. DOI: 10.1021/ja01854a010
- [133] Z. Zhang, R. Sangaiah, A. Gold, L. M. Ball, *Synthesis of Uniformly ¹³C-Labeled Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9, 5431. DOI: 10.1039/c0ob01107j
- [134] a) A. Orita, J. Yaruva, J. Otera, *Integrated Chemical Process: One-Pot Aromatization of Cyclic Enones by the Double Elimination Methodology*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2267–2270. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19990802)38:15<2267::AID-ANIE2267>3.0.CO;2-3; b) A. Orita, J. Yaruva, J. Otera, *Ein integriertes chemisches Verfahren: Eintopfaramatisierung von cyclischen Enonen durch Doppeleliminierung*. *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2397–2400. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3757(19990802)111:15<2397::AID-ANGE2397>3.0.CO;2-8
- [135] Mona Hosseini Sarvari, H. Sharghi, *Reactions on a Solid Surface. A Simple, Economical and Efficient Friedel–Crafts Acylation Reaction over Zinc Oxide (ZnO) as a New Catalyst*. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 6953–6956. DOI: 10.1021/JO0494477
- [136] R. C. Haddon, R. Rayford, A. M. Hirani, *2-Methyl- and 5-Methyl-9-Hydroxyphenalenone*. *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 4587–4588. DOI: 10.1021/jo00335a060
- [137] J. Scheib, Bachelorarbeit, *Synthese Ausgewählter Phenalenonamide*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2015**.
- [138] B. O. A. Tasch, L. Bensch, D. Antovic, T. J. J. Müller, *Masuda Borylation–Suzuki Coupling (MBSC) Sequence of Vinylhalides and Its Application in a One-Pot Synthesis of 3,4-Biarylpyrazoles*. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, 11, 6113. DOI: 10.1039/c3ob41249k
- [139] A. W. Franz, L. N. Popa, T. J. J. Müller, *First Synthesis and Electronic Properties of Cyano(Oligo)Phenothiazines*. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 3300–3303. DOI: 10.1016/J.TETLET.2008.03.071
- [140] Y. Maegawa, T. Nagano, T. Yabuno, H. Nakagawa, T. Shimada, *Preparation of Functionalized Aryl(Diallyl)Ethoxysilanes and Their Palladium-Catalyzed Coupling Reactions Giving Sol–gel Precursors*. *Tetrahedron* **2007**, 63, 11467–11474. DOI: 10.1016/J.TET.2007.08.011
- [141] L. Mayer, Bachelorarbeit, *Synthese von Neuartigen Naphthalindicarboximid-*

Acceptoren, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2015**.

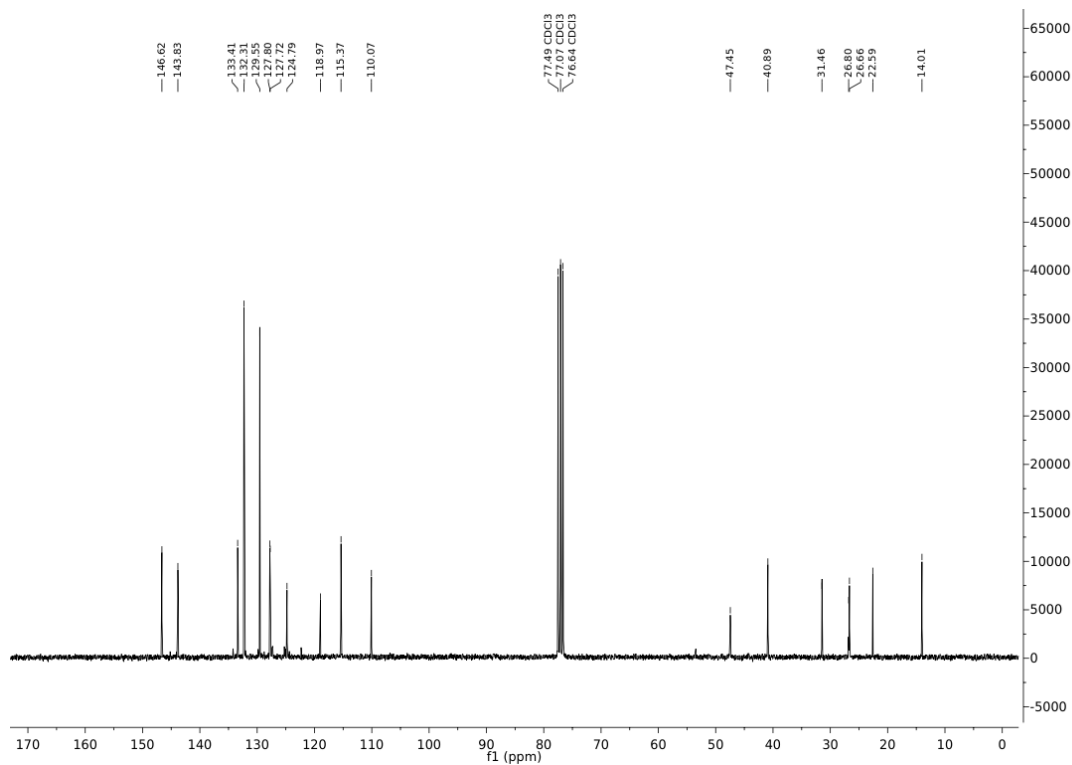
- [142] D. Haddenham, L. Pasumansky, J. DeSoto, S. Eagon, B. Singaram, *Reductions of Aliphatic and Aromatic Nitriles to Primary Amines with Diisopropylaminoborane*. *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 1964–1970. DOI: 10.1021/jo8023329
- [143] S. Thomas, C. J. Collins, J. R. Cuzens, D. Spiciarich, C. T. Goralski, B. Singaram, *Aminoborohydrides. 12. Novel Tandem S N Ar Amination–Reduction Reactions of 2-Halobenzonitriles with Lithium N,N -Dialkylaminoborohydrides*. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 1999–2004. DOI: 10.1021/jo001388j
- [144] J. P. Nietfeld, R. L. Schwiderski, T. P. Gonnella, S. C. Rasmussen, *Structural Effects on the Electronic Properties of Extended Fused-Ring Thieno[3,4- b]Pyrazine Analogues*. *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 6383–6388. DOI: 10.1021/jo200850w
- [145] L. I. Rieke, S. N. Milligan, R. D. Rieke, *Synthesis of Several New Electron-Acceptor Molecules and Their Electrochemical and EPR Properties*. *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 2949–2953. DOI: 10.1021/jo00166a002
- [146] M. Tesmer, H. Vahrenkamp, *Sterically Fixed Dithiolate Ligands and Their Zinc Complexes: Derivatives of 1,8-Dimercaptonaphthalene*. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2001, 1183–1188. DOI: 10.1002/1099-0682(200105)2001:5<1183::AID-EJIC1183>3.0.CO;2-I
- [147] Z. Sun, K.-W. Huang, J. Wu, *Soluble and Stable Zethrenebis(Dicarboximide) and Its Quinone*. *Org. Lett.* **2010**, 12, 4690–4693. DOI: 10.1021/ol102088j
- [148] K. S. Feldman, R. F. Campbell, J. C. Saunders, C. Ahn, K. M. Masters, *Toward Covalently Linked Organic Networks: Model Studies and Connector Syntheses*. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 8814–8820. DOI: 10.1021/jo9714167
- [149] J. Ramchander, N. Rameshwar, T. S. Reddy, G. Raju, A. R. Reddy, *Synthesis and Photophysical Properties of 1, 4-Disubstituted Naphthyloxymethyl-N-Alkyl Naphthimido-1,2,3-Triazole*. *J. Chem. Sci.* **2014**, 126, 1063–1074. DOI: 10.1007/s12039-014-0677-x

9. Anhang – NMR-Spektren

4,4'-((10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3,7-diyl))bis-(methylen))dibenzonitril (**4e**)

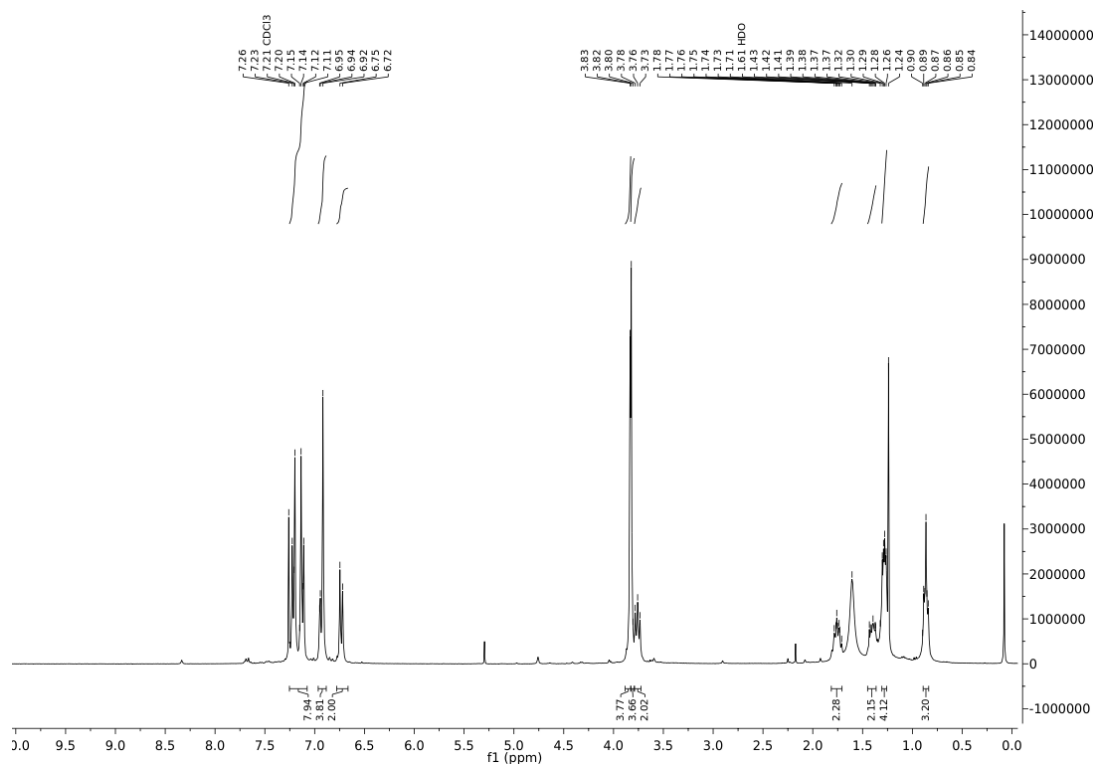


¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **4e** (CDCl₃, 300 MHz, 293 K).

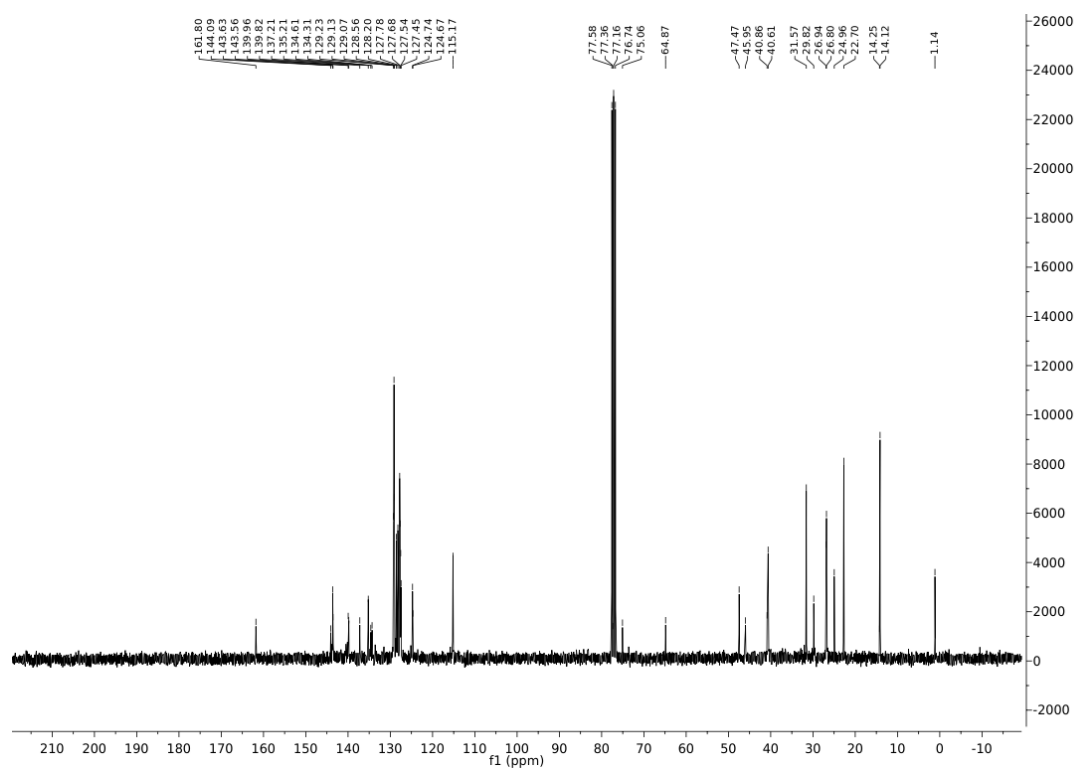


¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **4e** (CDCl₃, 75 MHz, 293 K).

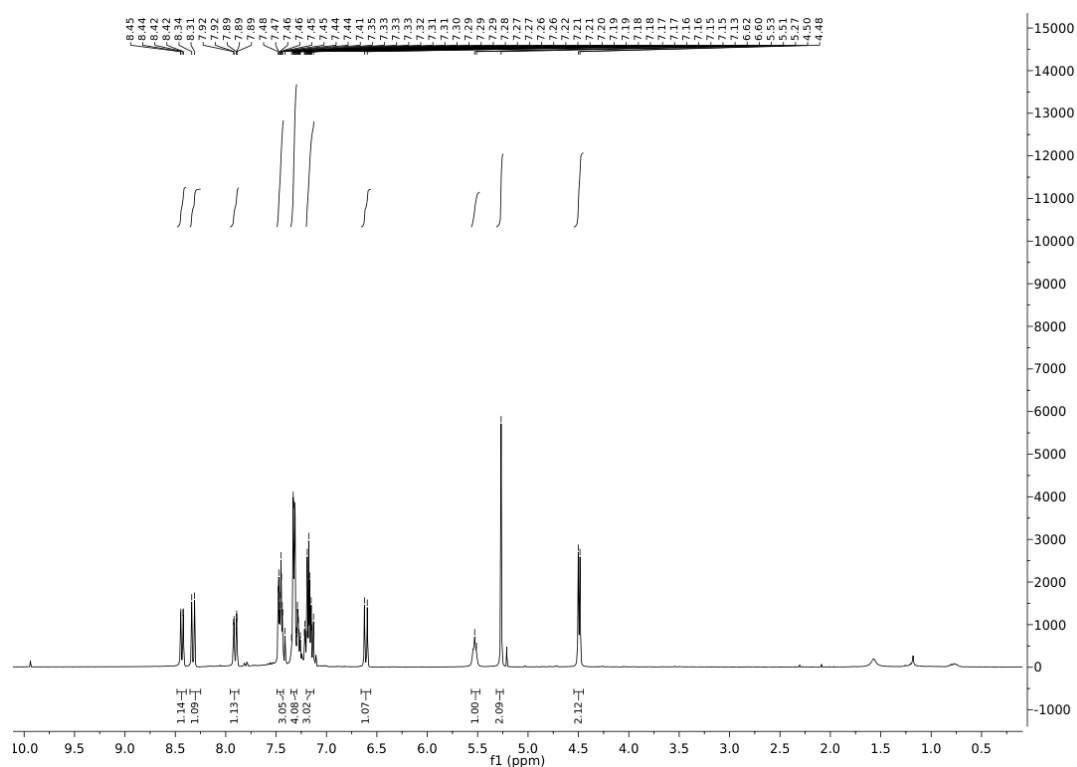
((10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3,7-diyl)bis(methylen))bis(4,1-phenylen))dimethanamin (5e)



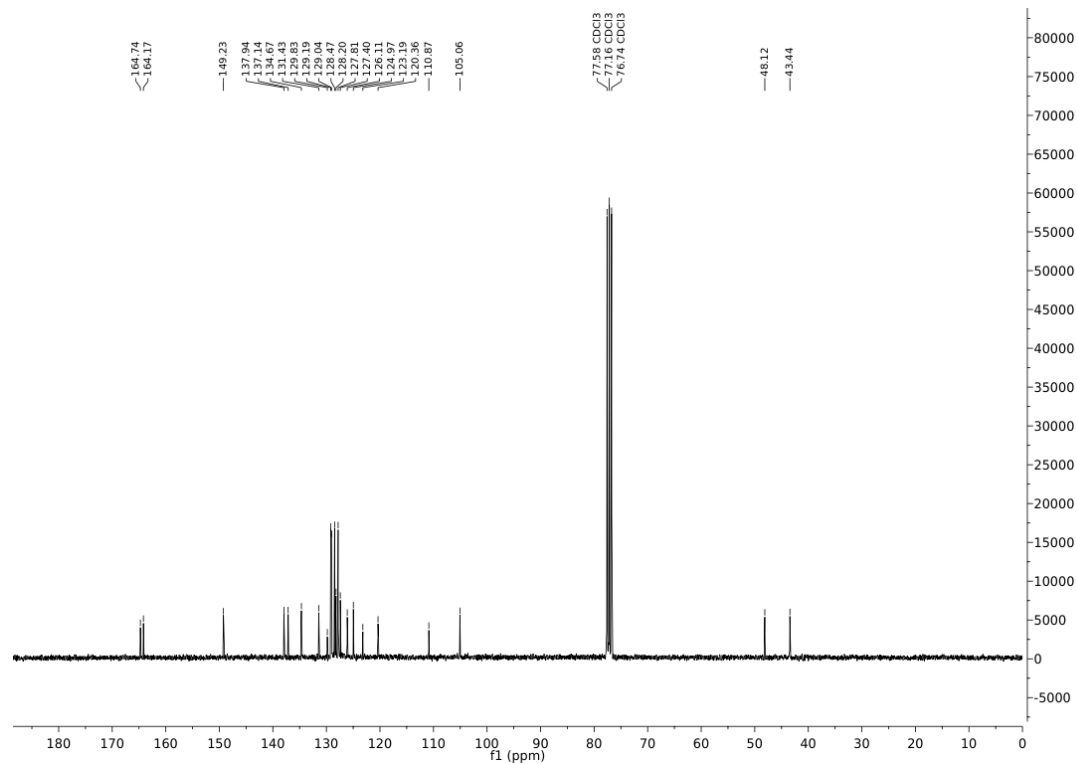
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **5e** (CDCl₃, 300 MHz, 293 K).



¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **5e** (CDCl₃, 75 MHz, 293 K).

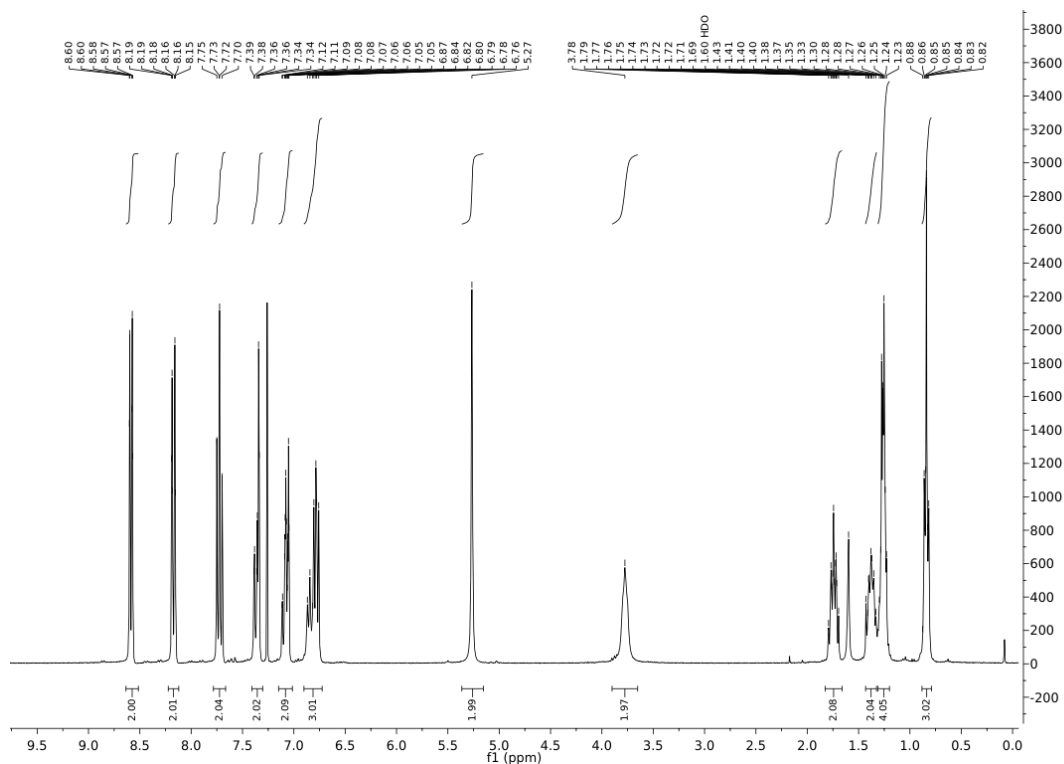
2-Benzyl-6-(benzylamino)-7-brom-1*H*-benzo[*de*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion (16d)

¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **16d** (CDCl₃, 300 MHz, 293 K).

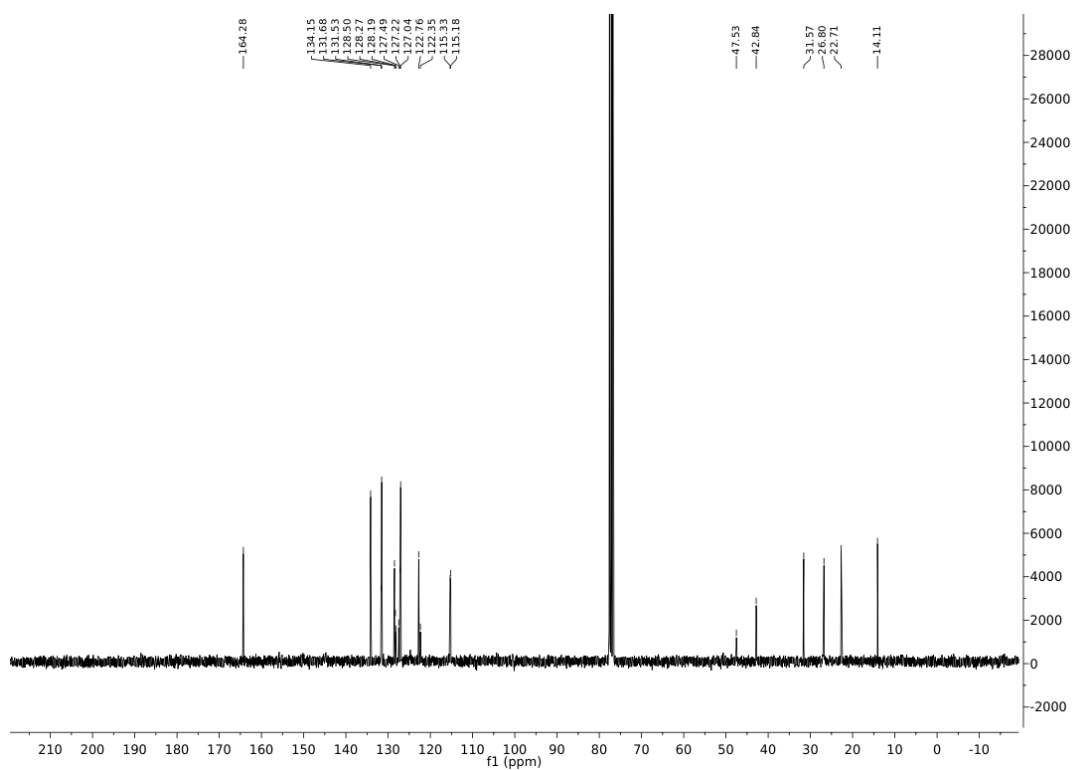


¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **16d** (CDCl₃, 75 MHz, 293 K).

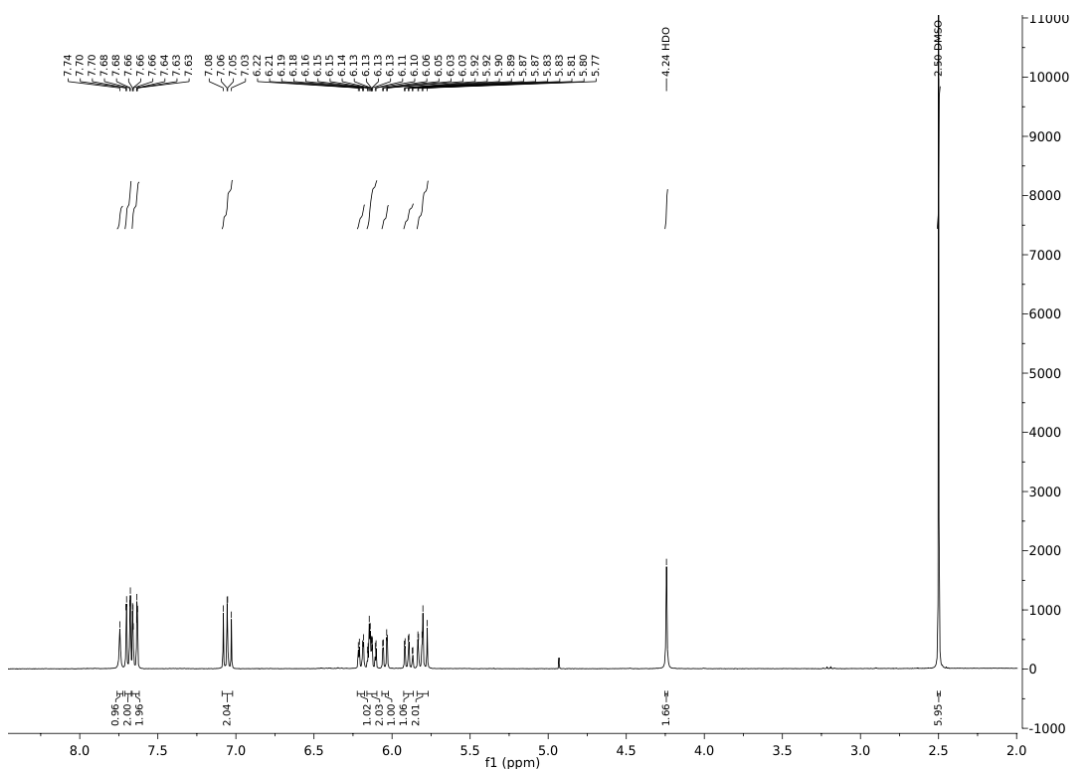
2-((10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methyl)-1*H*-benzo[*de*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion (16e)



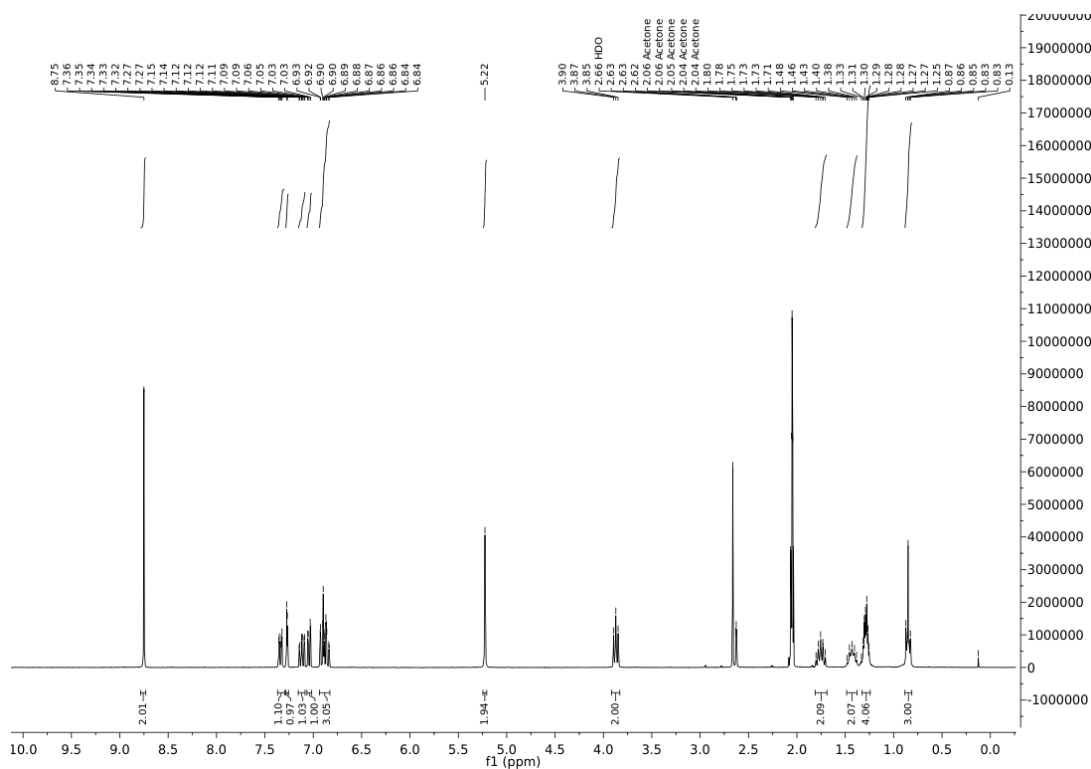
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **16e** (CDCl₃, 300 MHz, 293 K).



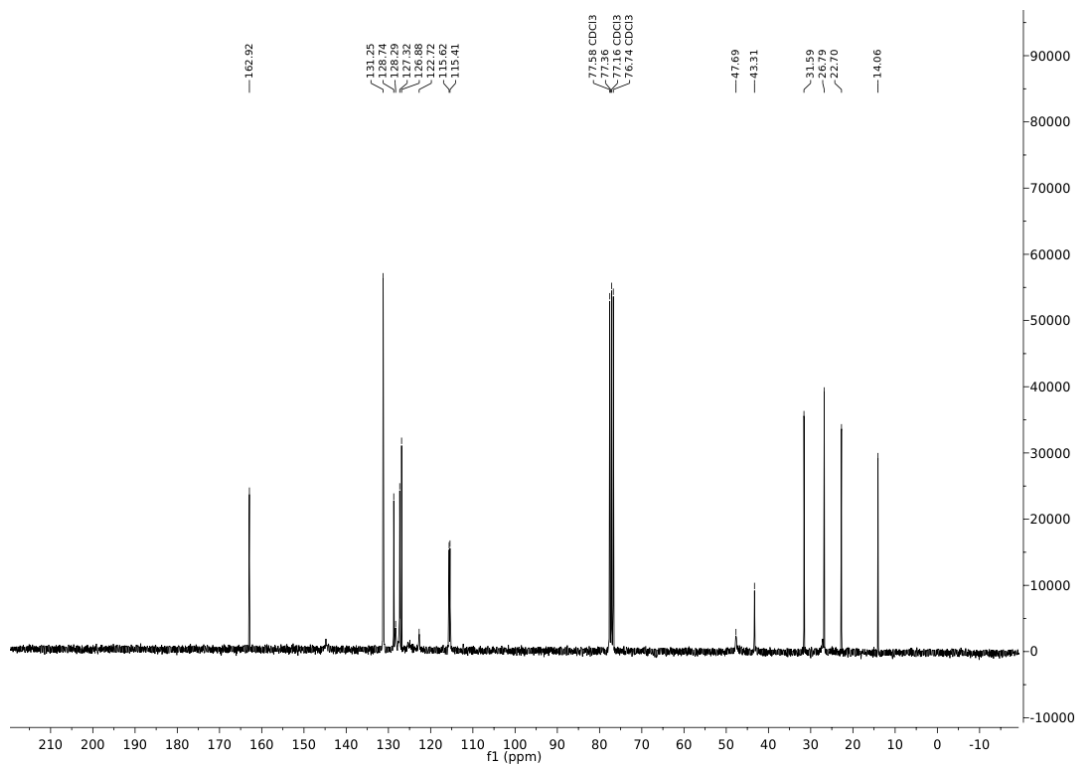
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **16e** (CDCl₃, 75 MHz, 293 K).

2-((10H-Phenothiazin-3-yl)methyl)-1H-benzo[de]isochinolin-1,3(2H)-dion (16f)

¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **16f** (DMSO-d₆, 300 MHz, 293 K).

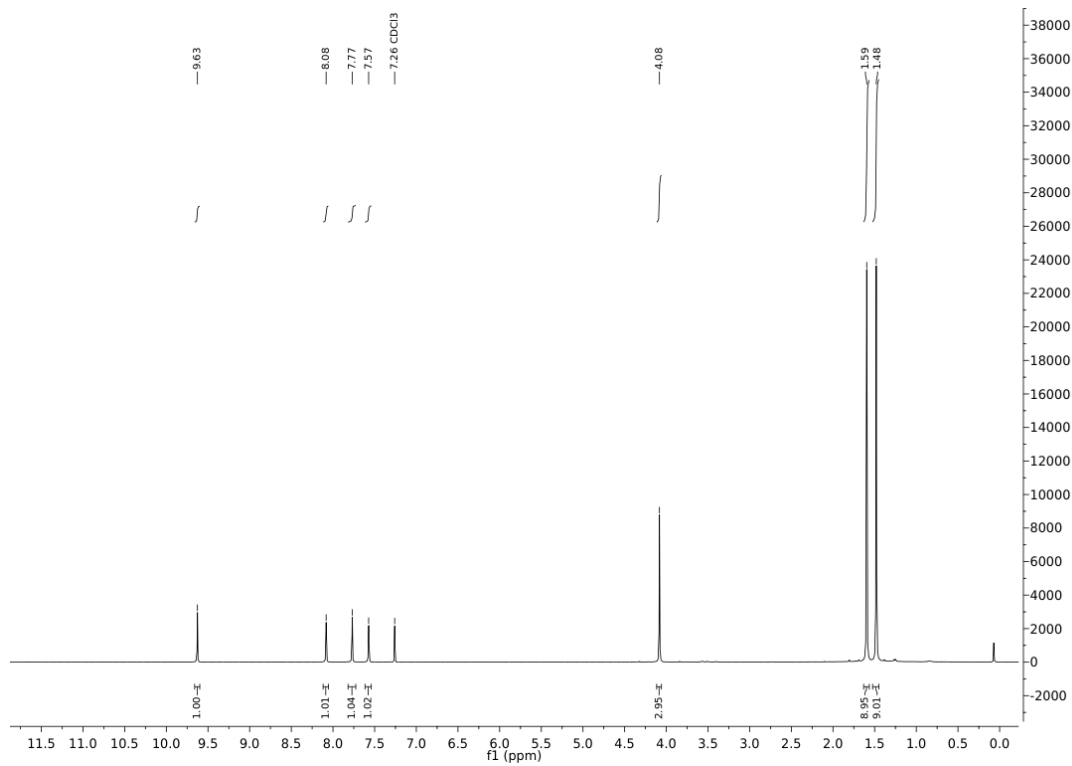
2,7-Bis((10-hexyl-10H-phenothiazin-3-yl)methyl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8(2H,7H)-tetraon (15d)

¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **15d** (Aceton-d₆, 300 MHz, 293 K).

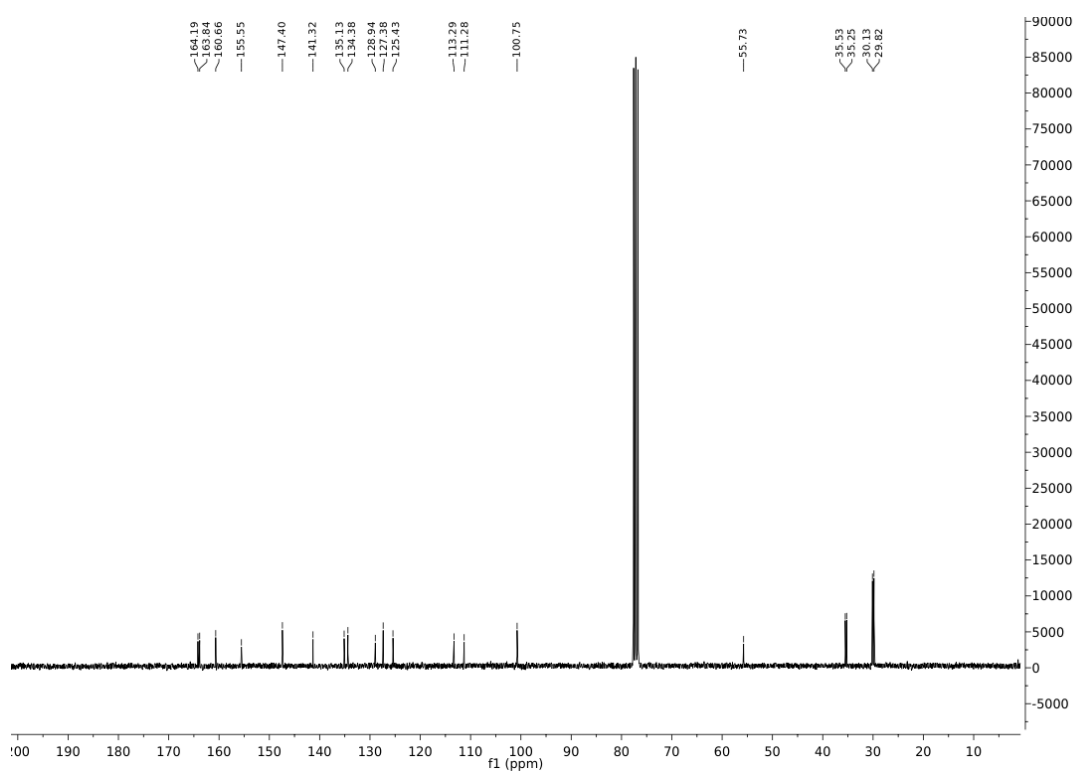


¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **15d** (CDCl₃, 75 MHz, 293 K).

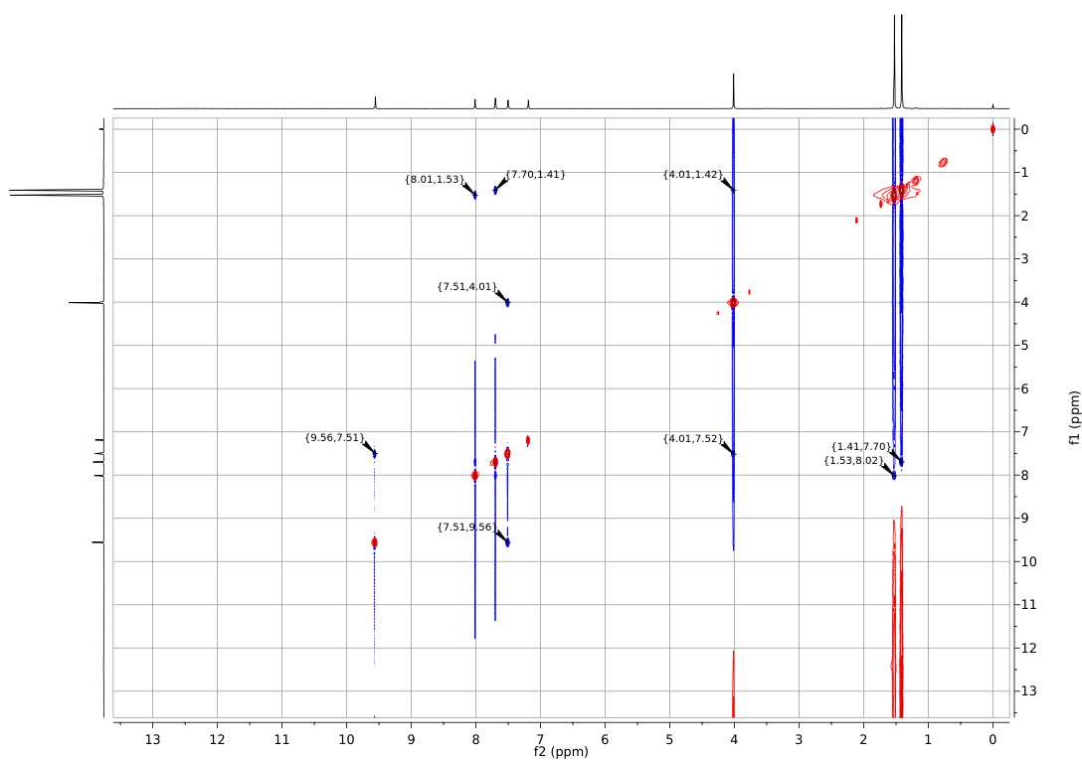
5,8-Di-*tert*-butyl-9-methoxy-3-oxo-3*H*-benzo[*f*]chromen-2-carbonsäure (21a)



¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **21a** (CDCl₃, 300 MHz, 293 K).

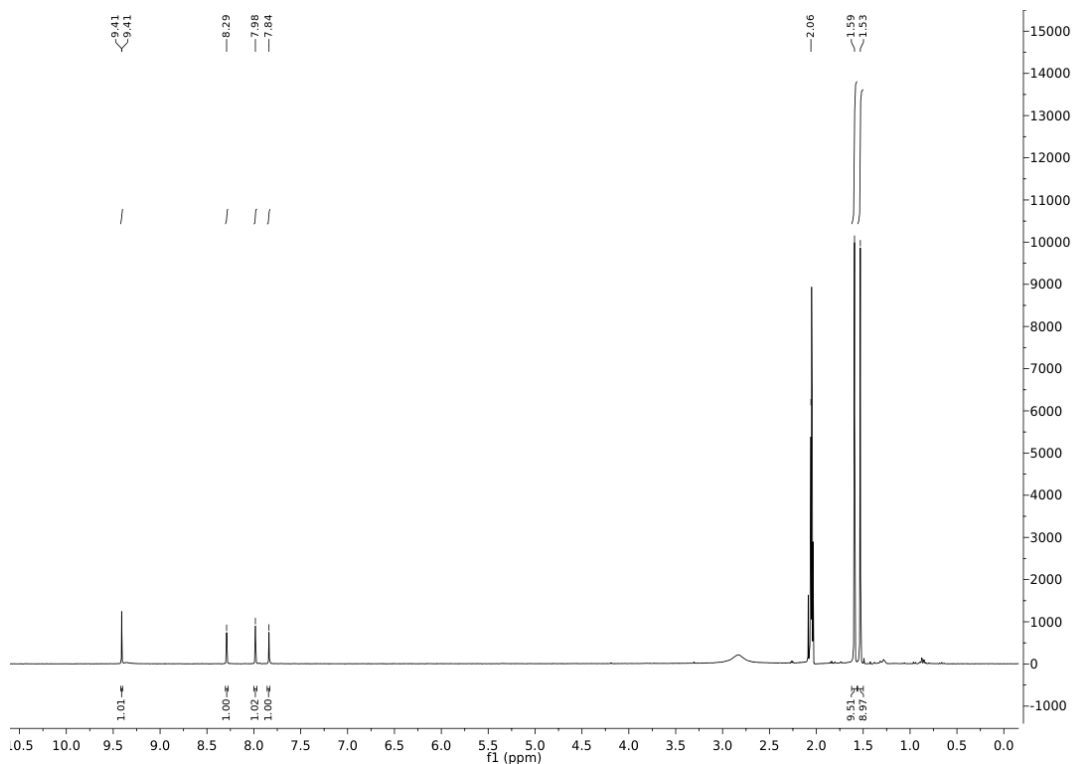


^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **21a** (CDCl_3 , 75 MHz, 293 K).

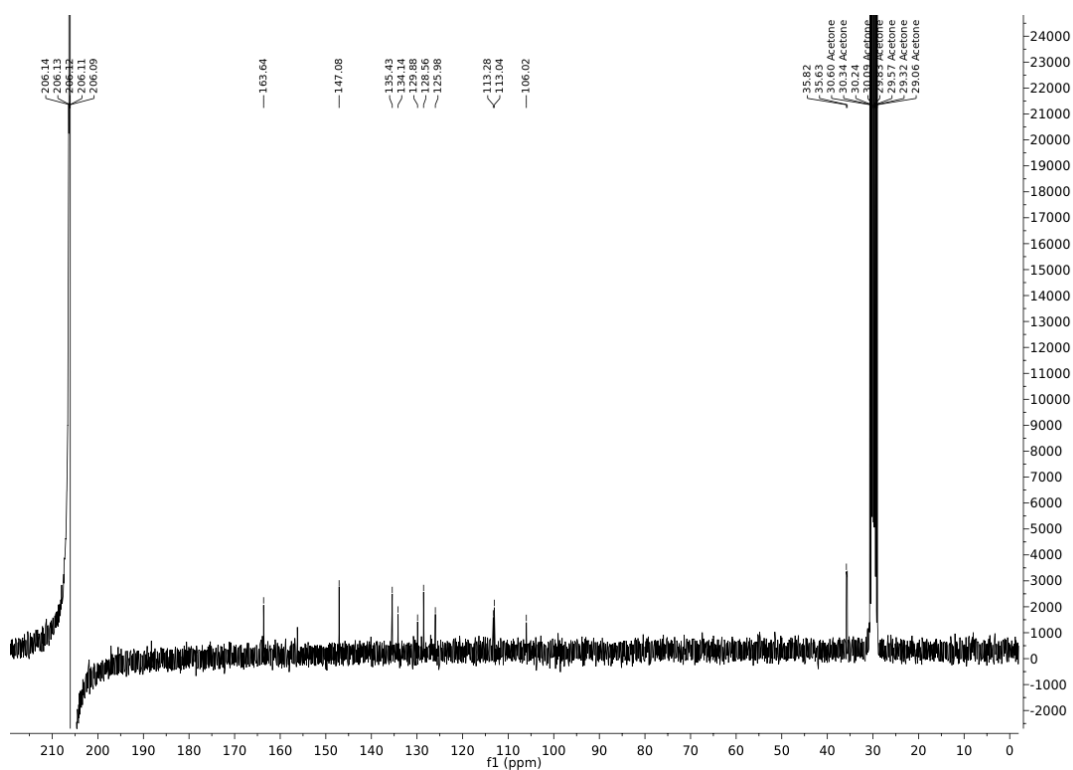


2D-NOESY-NMR-Spektrum von Verbindung **21a** (CDCl_3 , 300 MHz, 293 K).

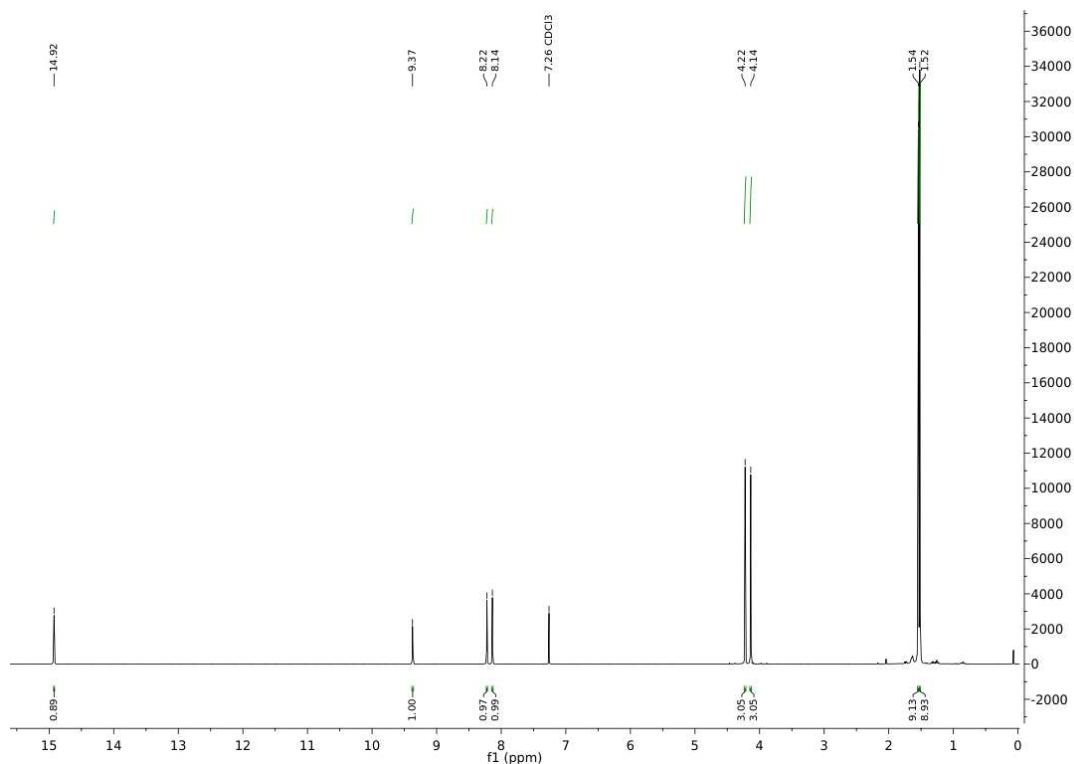
5,8-Di-*tert*-butyl-9-hydroxy-3-oxo-3*H*-benzo[*f*]chromen-2-carbonsäure (21c)



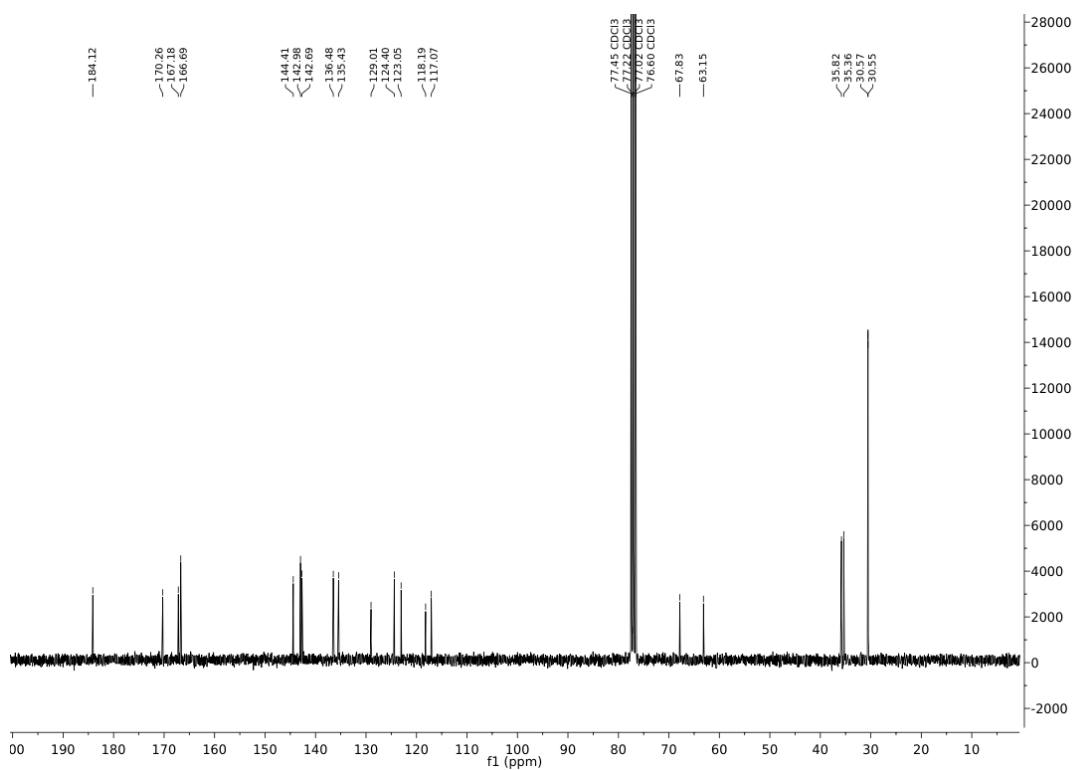
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **21c** (Acetone-d₆, 300 MHz, 293 K).



¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **21c** (Acetone-d₆, 75 MHz, 293 K).

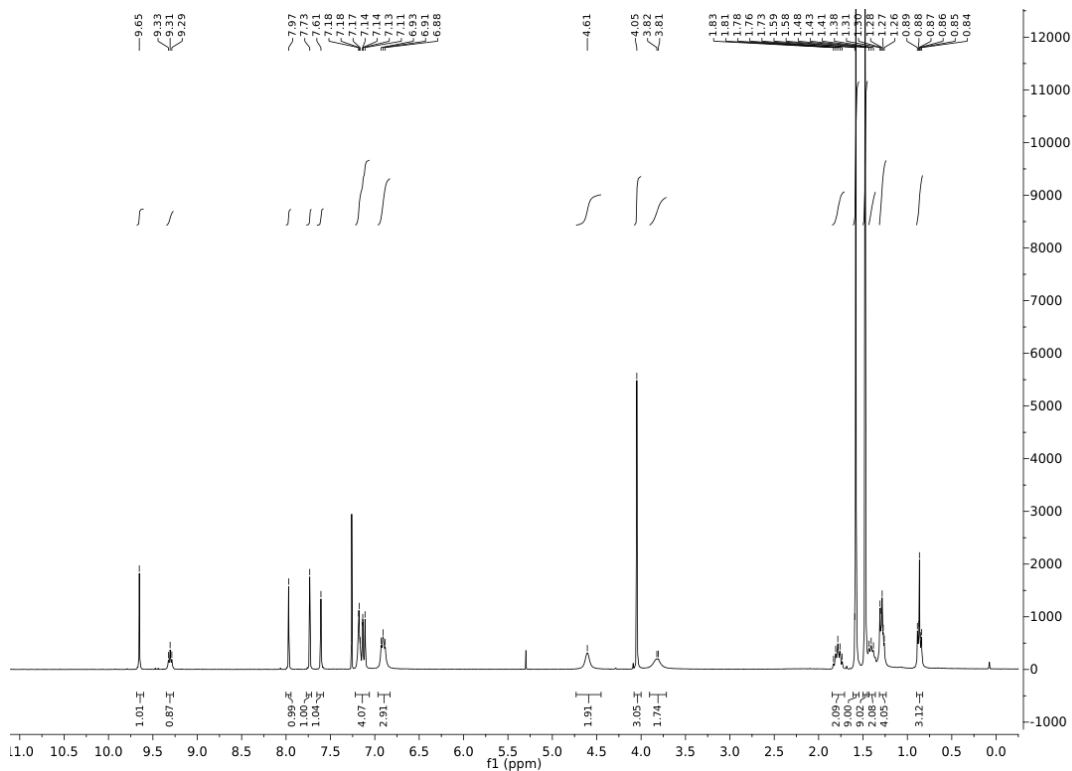
5,8-Di-tert-butyl-4,9-dimethoxy-1-oxo-1H-phenalen-2-carbonsäure (19a)

¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **19a** (CDCl₃, 300 MHz, 293 K).

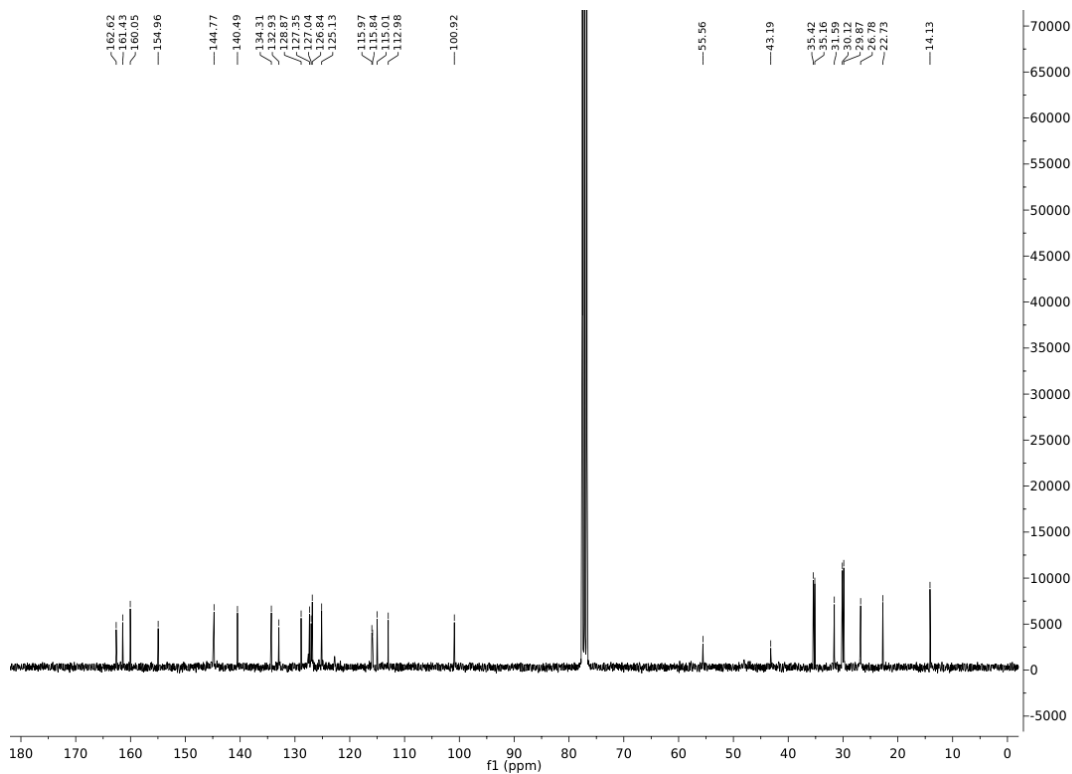


¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **19a** (CDCl₃, 75 MHz, 293 K).

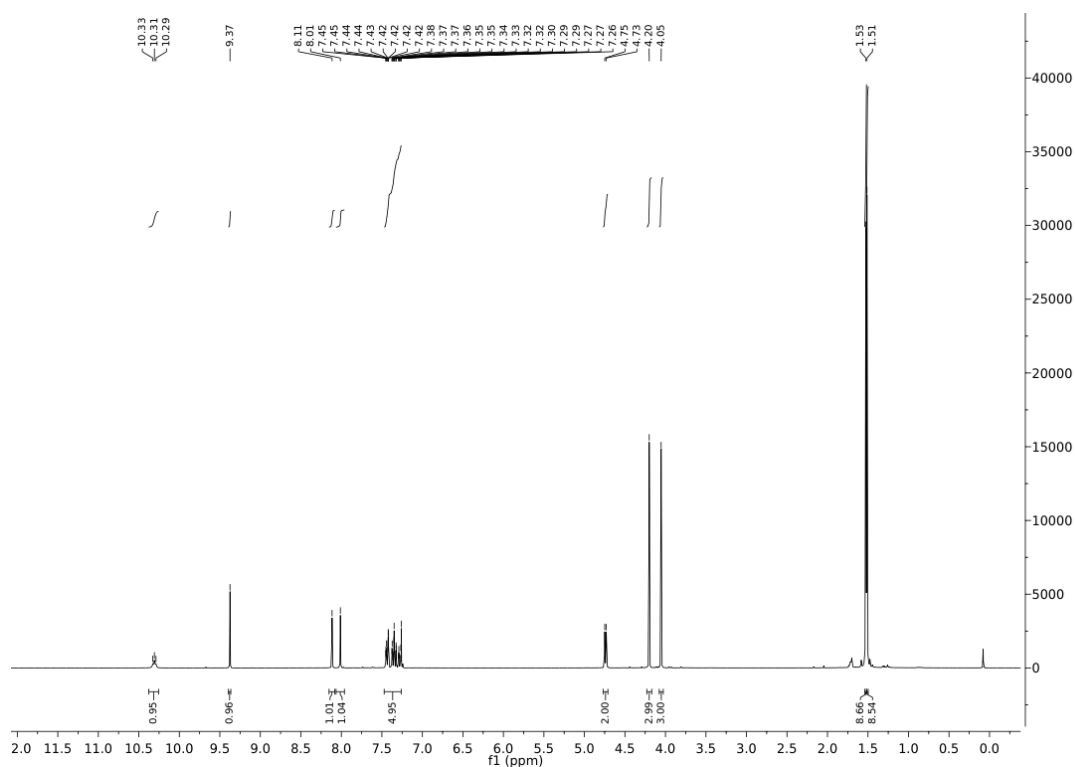
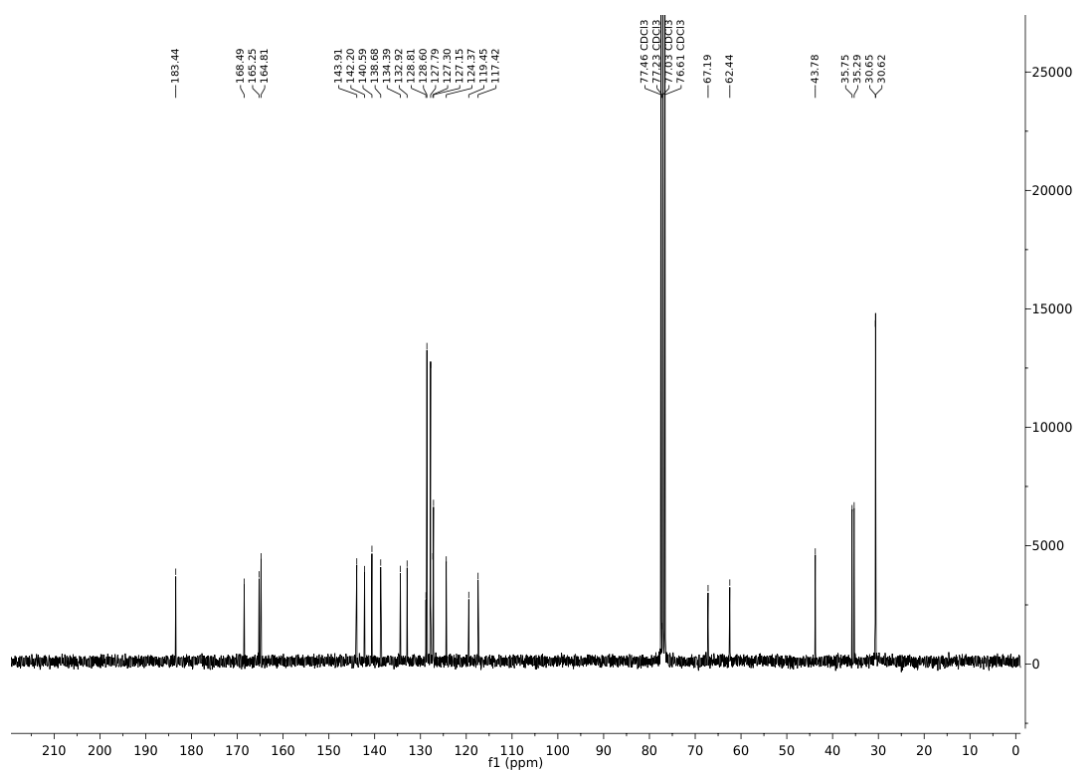
5,8-Di-*tert*-butyl-*N*-((10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methyl)-9-methoxy-3-oxo-3*H*-benzo[*f*]chromen-2-carboxamid (22)



¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **22** (CDCl₃, 300 MHz, 293 K).



¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **22** (CDCl₃, 75 MHz, 293 K).

***N*-Benzyl-5,8-di-*tert*-butyl-4,9-dimethoxy-1-oxo-1*H*-phenalen-2-carboxamid (20a)**¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **20a** (CDCl₃, 300 MHz, 293 K).¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **20a** (CDCl₃, 75 MHz, 293 K).