

Methoden zum Abbau der Chromophore Chlorophyll und Carotin in wässrigen Medien

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

durchgeführt bei

Henkel AG & Co. KGaA

vorgelegt von

Nadia Ledermann, M. Sc.

aus Zürich

Dezember 2022

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

Berichtersteller:

1. Prof. Dr. Thomas J. J. Müller
2. PD Dr. Klaus Schaper

Tag der mündlichen Prüfung: 27.01.2023

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

(Nadia C. Ledermann)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2019 bis Mai 2022 bei der Henkel AG & Co. KgaA unter der Leitung von Dr. Christian Kropf und wissenschaftlichen Betreuung von Prof. Dr. Thomas J. J. Müller der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf angefertigt.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. *Thomas J. J. Müller*, der meine Promotionsarbeit wissenschaftlich betreut hat und PD Dr. *Klaus Schaper* für seine Bereitschaft als Zweitprüfer meine Arbeit zu begutachten.

Ich danke Dr. *Christian Kropf* und Dr. *Sascha Schäfer*, die es mir ermöglicht haben, meine Dissertation in der Abteilung „Future Science – New Chemistry“ bei Henkel durchzuführen und für das spannende Thema, welches ich bearbeiten durfte!

Des Weiteren bedanke ich mich bei Dr. *Kira Neuhaus* für die kleinen Brain-Storming-Sessions während der Kaffee-Pausen und bei unserem tollen Laborteam, bestehend aus *Janice Mahnke*, *Christian Umbreit* und *Silvia Sauf*. Ich danke euch vielmals, dass ihr stets ein offenes Ohr für mich hattet und mich in jeglicher Form bei meiner Arbeit unterstützt habt, auch wenn ich all eure Geräte immer pink eingefärbt habe.

Ein weiterer Dank geht raus an das benachbarte Physikalische-Chemie-Team *Danuta Bedrunka*, *Yvonne Willemsen*, *Ines Baranski*, *Danilo Panzica*, *Bent Rogge*, *Anja von Kathen* Dr. *Till Frey* und Dr. *Mahdis Hesami*, unter der Leitung von Dr. *Peter Schmiedel*. Ich danke euch, dass ich eure Messinstrumente verwenden durfte und ihr mir all meine Fragen immer beantwortet habt.

Ich danke *Verena Schoen*, *Damian Bischoff* sowie *Patric Sielaff* aus dem Analytik-Team von Henkel für die zahlreichen NMR-Spektren, die sie für mich aufgenommen haben und für die Hilfe, wenn eine Probe mal wieder nicht das tat, was sie tun sollte!

Ich bedanke mich bei unserer Pausen-Gruppe, bestehend aus den Promotionsstudenten: *Mariola Pawlak*, *Benjamin Orgis* sowie *Janine Birnbach*, den Dualen Studenten: *Julia Sander*, *Lena Kögel*, *Dagmar Preusser*, *Isabel Kaphahn*, *Alina Grankin*, *Monique Glockmann*, *Michael Monschau*, *Carolin Goj* und *Cara Kohler*, den Praktikanten und Thesis-Studenten: *Mandeta Dupa*, *Alisa Nussbaumer*, *Melanie Slotty*, *Fabian Junglas*, *Samuel Lestrat*, *Joern Optatzi* sowie den Azubis: *Alina Schmitz*, *Viona Weckermann*, *Meike Buescher*. Dank euch waren die Pausen immer sehr lustig und unterhaltsam! Vor allem werde ich unseren Kuchen-Freitag sehr vermissen.

Zum Schluss danke ich meiner Familie sowie meinen Freunden und vor allem meinem Freund *Nicolai Stelzer* für die Unterstützung während meiner gesamten Studienzzeit.

Ohne euch alle wären die letzten Jahre nicht das gewesen, was sie schlussendlich waren. Ihr alle habt mir sehr geholfen, wart immer für mich da und habt mein Leben bereichert.

Abkürzungsverzeichnis	1
1. Zusammenfassung.....	1
1. Abstract.....	5
2. Einleitung und Aufgabenstellung.....	9
2.1 Einleitung.....	9
2.2 Aufgabenstellung	14
3. Allgemeiner Teil.....	16
3.1 Literaturübersicht	16
3.1.1 Die Geschichte des Waschmittels	16
3.1.1.1 Bestandteile	17
3.1.1.2 Bleichverfahren	19
3.1.2 Photochemie	22
3.1.2.1 Aufbau organischer Moleküle.....	23
3.1.2.2 Grundlagen photochemischer Prozesse.....	26
3.1.2.3 Photokatalyse	34
3.1.2.4 Singulett-Sauerstoff.....	36
3.1.3 Photosensibilisatoren	39
3.1.3.1 Photosensibilisatoren in der Natur.....	39
3.1.3.2 Organische Photosensibilisatoren	42
3.2 Ergebnisse und Diskussion	47
3.2.1 Substrate	47
3.2.1.1 Extraktion von Chlorophyll a, Chlorophyll b und β -Carotin aus Spinat.....	47
3.2.1.1.1 Photophysikalische Eigenschaften der Chromophore	49
3.2.1.2 Extraktion von Lycopin aus Tomatenmark.....	50
3.2.1.2.1 Photophysikalische Eigenschaften des Chromophors.....	51
3.2.2 Photochemische Abbaureaktionen	52
3.2.2.1 Screening in Küvetten	54
3.2.2.1.1 Abbau ohne direkte Lichteinwirkung	58
3.2.2.1.2 Variation der Photosensibilisatoren.....	60
3.2.2.1.2.1 Anregungswellenlänge bei 525 nm	60
3.2.2.1.2.2 Anregungswellenlänge bei 450 nm	66
3.2.2.1.3 Reaktionen ohne Sauerstoff	74
3.2.2.2 Screening an Baumwolltextilien	75
3.2.2.2.1 Variation der Photosensibilisatoren.....	78

3.2.2.2.2 Zusatz von Waschmitteln.....	79
3.2.3 Synthese und Charakterisierung amphiphiler Photosensibilisatoren.....	80
3.2.3.1 Neutralrot Derivate.....	82
3.2.3.1.1 Synthese von Neutralrot Derivaten.....	82
3.2.3.1.2 Strukturaufklärung und spektroskopische Charakterisierung.....	84
3.2.3.1.3 Photolyseexperimente mit Neutralrot-Derivaten.....	86
3.2.3.2 Alizarin Derivate.....	91
3.2.3.2.1 Synthese von Alizarin Derivaten.....	91
3.2.3.2.2 Strukturaufklärung und spektroskopische Charakterisierung.....	104
3.2.3.2.3 Photolyseexperimente mit Alizarin-Derivaten.....	107
3.2.3.2.4 Waschexperimente mit Alizarin-Derivaten.....	127
3.2.3.3 Xanthenfarbstoff Derivate.....	133
3.2.3.3.1 Synthese funktionalisierter Alkylketten.....	133
3.2.3.3.2 Synthese von Xanthenfarbstoff Derivaten.....	138
3.2.3.3.3 Strukturaufklärung und spektroskopische Charakterisierung.....	143
3.2.3.3.4 Photolyseexperimente mit Xanthenfarbstoff-Derivaten.....	146
3.2.3.3.5 Waschexperimente mit Xanthenfarbstoff-Derivaten.....	161
3.2.3.4 Photolyseexperimente mit Porphyrinen.....	165
3.2.3.5 Photolyseexperimente modifizierter Photokatalysatoren im Vergleich.....	169
4. Ausblick.....	174
5. Experimenteller Teil.....	178
5.1 Angaben zu allgemeinen Arbeitstechniken und Analytik.....	178
5.2 Isolation der Substrate.....	179
5.2.1 Extraktion aus Spinat.....	179
5.2.1.1 Allgemeine Extaktionsvorschrift AE1.....	179
5.2.1.1.1 Spektroskopische Daten.....	180
5.2.2 Extraktion aus Tomatenmark.....	182
5.2.2.1 Allgemeine Extraktionsvorschrift AE2.....	182
5.2.2.1.1 Spektroskopische Daten.....	182
5.3 Synthese von Produkten.....	183
5.3.1 Neutralrot Derivate.....	183
5.3.1.1 Allgemeine Synthesevorschrift AS1.....	183
5.3.1.1.1 Spektroskopische Daten AS1.....	185
5.3.2 Alizarin Derivate.....	189
5.3.2.1 Allgemeine Synthesevorschrift AS2.....	189

5.3.2.1.1 Eduktsynthese AS2.1	189
5.3.2.1.2 Produktsynthese AS2.2	190
5.3.2.1.3 Spektroskopische Daten AS2	192
5.3.2.2 Allgemeine Synthesevorschrift AS3	199
5.3.2.2.1 Spektroskopische Daten AS3	201
5.3.2.3 Allgemeine Synthesevorschrift AS4	205
5.3.2.3.1 Spektroskopische Daten AS4	206
5.3.2.4 Allgemeine Synthesevorschrift AS5	209
5.3.2.4.1 Spektroskopische Daten AS5	210
5.3.2.5 Allgemeine Synthesevorschrift AS6	212
5.3.2.5.1 Eduktsynthese AS6.1	212
5.3.2.5.2 Eduktsynthese AS6.2	213
5.3.2.5.3 Produktsynthese AS6	213
5.3.2.5.4 Spektroskopische Daten AS6	215
5.3.3. Xanthenfarbstoff-Derivate	221
5.3.3.1 Synthese funktionalisierter Alkylketten	221
5.3.3.1.1 Allgemeine Synthesevorschrift AS1 von N-Alkylphthalimiden	221
5.3.3.1.2 Allgemeine Synthesevorschrift AS2 von funktionalisierten N-Alkylphthalimiden	222
5.3.3.1.3 Allgemeine Synthesevorschrift AS3 von funktionalisierten Aminoalkylketten	224
5.3.3.1.4 Spektroskopische Daten	225
5.3.3.2 Allgemeine Synthesevorschrift AS7	232
5.3.3.2.1 Spektroskopische Daten AS7	236
5.3.3.3 Allgemeine Synthesevorschrift AS8	246
5.3.3.3.1 Spektroskopische Daten AS8	247
5.3.3.4 Allgemeine Synthesevorschrift AS9	248
5.3.3.4.1 Spektroskopische Daten AS9	249
5.3.3.5 Allgemeine Synthesevorschrift AS10	252
5.3.3.5.1 Spektroskopische Daten AS10	252
5.4 Photokatalytischer Abbau der Chromophore	254
5.4.1 Bestrahlung von Proben in der Quarzküvette	254
5.4.1.1 Allgemeine Vorschrift AV1	254
5.4.2 Bestrahlung der angeschmutzten Baumwolltextilien	254
5.4.2.1 Allgemeine Vorschrift AV2	254
6. Molekülverzeichnis	255

7. Anhang	263
7.1 UV/VIS-Spektren.....	263
7.2 Photochemischer Abbau	266
7.2.1 Küvetten	266
7.2.1.1 Variation der Distanz.....	266
7.2.1.2 Variation der LED.....	267
7.2.1.2.1 Intensität.....	267
7.2.1.2.2 450 nm vs 525 nm	267
7.2.1.2.2.1 Chlorophyll b	267
7.2.1.2.2.2 Chlorophyll a	268
7.2.1.2.2.3 β -Carotin.....	268
7.2.1.2.2.4 Lycopin	269
7.2.1.3 Variation der Konzentration.....	269
7.2.1.4 Variation Atmosphäre.....	270
7.2.1.4.1. Chlorophyll a	270
7.2.1.4.2. β -Carotin.....	271
7.2.1.4.3. Lycopin.....	271
7.2.2 Waschversuche	272
7.2.2.1 Ohne direkte Lichteinwirkung	272
7.2.2.2 Variation der LED.....	273
7.2.2.2.1 Chlorophyll b	273
7.2.2.2.2 Chlorophyll a	273
7.2.2.2.3 β -Carotin.....	274
7.2.2.2.4 Lycopin	274
7.2.2.3 Variation des Reaktionsmediums	275
7.2.2.3.1 Chlorophyll b	275
7.2.2.3.2 Chlorophyll a	275
7.2.2.3.3 β -Carotin.....	276
7.2.2.3.4 Lycopin	276
7.2.2.4 Variation der Konzentration.....	277
7.2.2.5 Variation der Distanz.....	277
7.3 NMR-Spektren	278
8. Literatur	316

Abkürzungsverzeichnis

Äq.	Äquivalente
B	Base
ber.	berechnet
c	Konzentration
COSY	Korrelationsspektroskopie (2D-NMR-Experiment)
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
δ	Chemische Verschiebung
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DEPT	Verzerrungsfreie Verstärkung durch Polarisationsübertragung (2D-Experiment)
DMSO	Dimethylsulfoxid
EA	Elementaranalyse
EE	Ethylacetat
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektronensprayionisation
Et	Ethyl (Substituent)
h	Stunde
HMBC	Engl. <i>hetero multiple bond correlation</i> (NMR-Experiment)
HOMO	Engl. <i>highest occupied molecular orbital</i>
HRMS	Hochaufgelöste Massenspektrometrie (engl. high resolution mass spectrometry)
IR	Infrarotspektroskopie
J	Kopplungskonstante in der NMR-Spektroskopie
LUMO	Engl. <i>lowest occupied molecular orbital</i>

Min	Minute
MS	Massenspektrometrie
MW	Mikrowellenbestrahlung
m/z	Masse/Ladungsverhältnis
n	unverzweigt (Präfix)
NIS	<i>N</i> -Iodsuccinimid
NMR	Kernspinresonanz
NOESY	Engl. <i>nuclear Overhauser enhancement spectroscopy</i> (NMR-Experiment)
o	<i>ortho</i>
p	<i>para</i>
pH	pH-Wert (Maß für den sauren oder basischen Charakter einer wässrigen Lösung)
pKs	Säurekonstante
R	Rest
R_f	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur (20 °C)
s	Sekunde
Smp.	Schmelzpunkt
T	Temperatur
t	Zeit
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl (Substituent)
TMSA	Trimethylsilylacetylen
quart.	quartär
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
VIS	sichtbares Licht

1. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung tensidartiger Photo-sensibilisatoren zur Entfernung farbiger Ansammlungen auf Textilien innerhalb flüssiger Waschmittelrezepturen. Der Prozess des Bleichens nimmt in der Waschmittelindustrie eine wichtige Rolle ein und wurde bisher mit Chemikalien gehandhabt, die in situ Wasserstoffperoxid zur Generierung reaktiver Sauerstoffspezies bilden. Dieses System konnte aus formulierungstechnischen Gründen bisher nur in pulverförmigen Waschmitteln integriert werden, weshalb eine neue Lösung für das Problem entwickelt wurde. Diese Lösung basiert auf tensidartigen Photosensibilisatoren, deren amphiphiler Charakter zur Interaktion bzw. Entfernung hydrophober Flecken geeignet ist und gleichzeitig zur Integration in die bereits bestehenden Flüssigwaschmittelrezepturen dient. Photosensibilisatoren sorgen, in Kombination mit sichtbarem Licht, für die Entstehung reaktiver Sauerstoffspezies, die zu einem Abbau farbiger Chromophore führt. Dafür wurden zunächst Photosensibilisatoren in amphiphile Moleküle umfunktionalisiert, indem diese mit verschiedenen Substituenten verknüpft wurden.

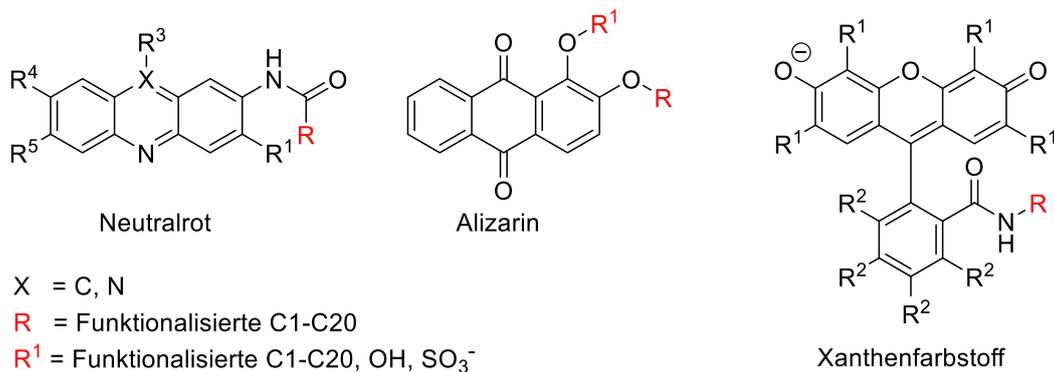


Abbildung 1: Darstellung der Moleküle Neutralrot (links), Alizarin (mitte) und Xanthenfarbstoff (rechts) zur Umfunktionalisierung als amphiphile Photosensibilisatoren.

Aus den dafür verwendeten Molekülklassen Neutralrot, Alizarin und Xanthenfarbstoffen wurden einige Amphiphile über verschiedene Syntheserouten hergestellt. Beispielsweise konnten sechs verschiedene Neutralrot-Derivate hergestellt werden. Dafür wurde das Neutralrot mit einem Säurechlorid unterschiedlicher langer Alkylketten unter basischen Bedingungen zum Amid umgesetzt. Die Kettenlänge wurde zwischen 2-18 C-Atomen variiert.

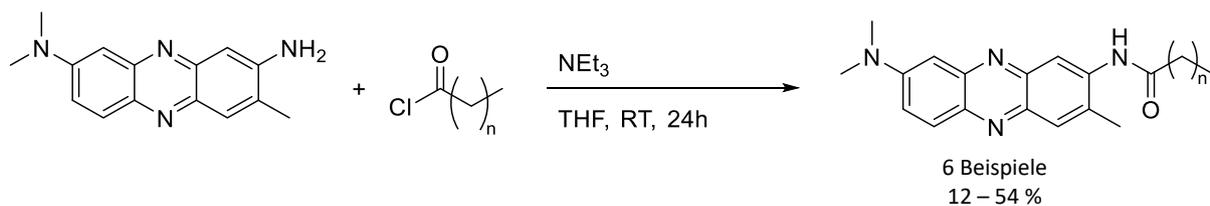


Abbildung 2: Syntheseroute zur Herstellung von Neutralrot-Amiden nach Suzuki et al.^[154]

Ein weiteres Photosensibilisator-System konnte über die Reaktion von Alizarin mit einem Bromalkan generiert werden. Hierbei konnten insgesamt 22 verschiedene Bisether mit unterschiedlich langen Alkylketten und diversen Funktionalitäten isoliert werden.

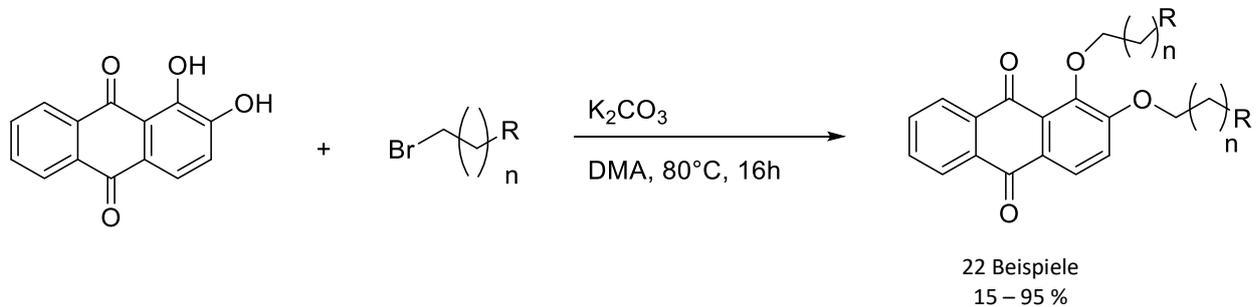


Abbildung 3: Syntheseroute zur Herstellung von Alizarin-Bisether nach *Chen et al.*^[2]

Die letzte zu untersuchende Molekülklasse, die Klasse der Xanthenfarbstoffe, konnte ebenfalls erfolgreich als amphiphile Verbindung über eine Kupplungsreaktion zwischen dem Xanthenfarbstoff und einem primären Amin umfunktionalisiert werden. Die dafür verwendeten Amine wurden über eine Gabriel-Synthese^[3] synthetisiert. Insgesamt wurden mittels dieser Syntheseroute 16 polare und unpolare Amide hergestellt.

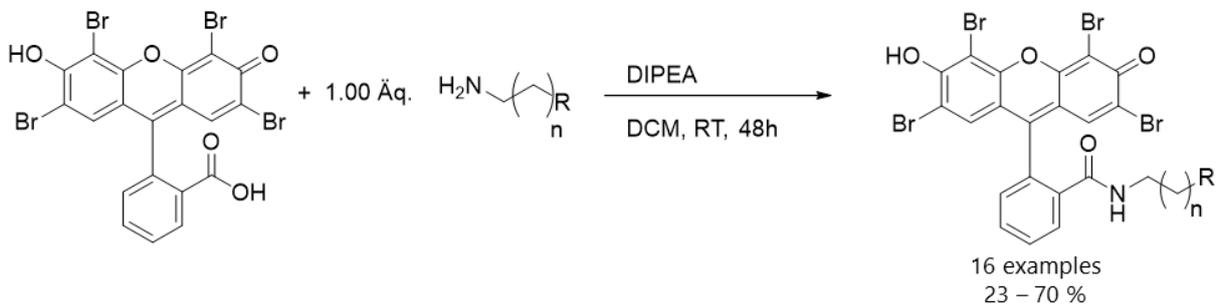


Abbildung 4: Syntheseroute zur Herstellung von Xanthen-Amide nach *Ficht et al.*^[4]

Allen verwendeten Molekülklassen war die Fähigkeit gemein, Singulett-Sauerstoff zu erzeugen, indem diese Moleküle durch sichtbares Licht angeregt wurden. Nach einigen Variationen der Parameter, wie der Konzentration, Distanz oder Lichtquelle, konnten sowohl die Charakterisierungen der Moleküle als auch die Wirkung des Photokatalysator-Systems erforscht werden. Es wurde eine Modellreaktion entwickelt, die den Abbau der Chromophore in kleinem Maßstab darstellt, um alle Proben zu untersuchen. Dabei wurde der Abbau der Chromophore Chlorophyll a und b, sowie der beiden Carotinoide β -Carotin und Lycopin über die Abnahme der Intensität der Absorptionsmaxima im UV/VIS-Spektrum verfolgt. Des Weiteren konnten die Kinetik der Abbauprozesse berechnet und somit die Wirksamkeit der Sensibilisatoren miteinander verglichen werden.

Der dabei generierte Abbau von β -Carotin kann in der nachfolgenden Abbildung 5 anhand des Beispiels einiger Alizarin-Bisether nachverfolgt werden.

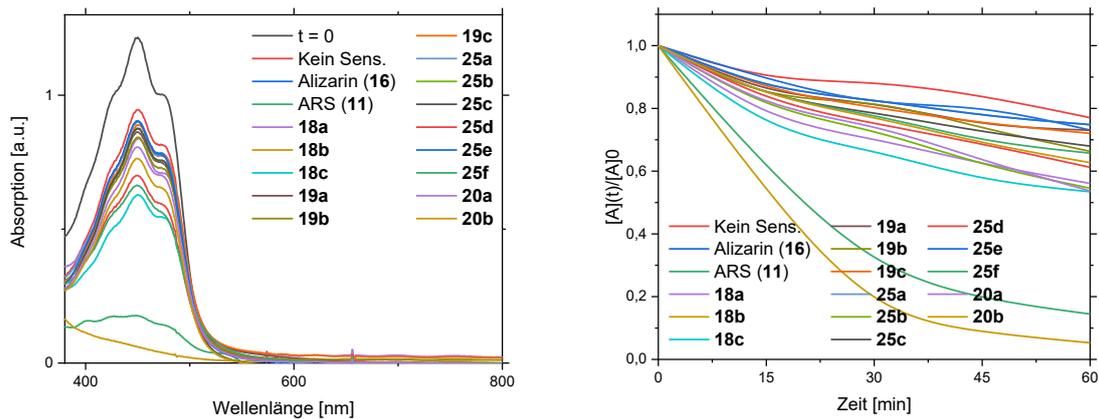


Abbildung 5: Darstellung des UV/VIS-Spektrums zum Abbau des Chromophors β -Carotin mittels amphiphiler Alizarin-Derivate (links) und die dazugehörige Kinetik (rechts) aufgenommen in Ethanol, $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$.

Der Abbau der Farbstoffe konnte nicht nur anhand des UV/VIS-Spektrums beobachtet werden, sondern auch direkt in der in Abbildung 6 dargestellten Reaktionsapparatur.

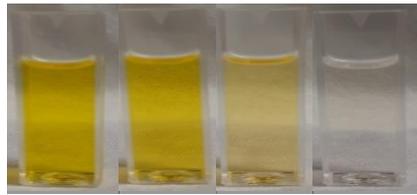


Abbildung 6: Darstellung des Abbaus von β -Carotin innerhalb der Modellreaktion mithilfe eines amphiphilen Alizarin-Bisethers.

Nachdem die Modellreaktionen erforscht und validiert wurden, konnte der Abbau der vier verschiedenen Chromophore ebenfalls auf den Textilien untersucht werden. Dazu wurden weiße Baumwoll-Textilien mit den entsprechenden farbigen Flecken angeschmutzt und Experimente in einer Labor-Waschflotte unter Zugabe der Photosensibilisatoren und Bestrahlung mit einer im sichtbaren Licht emittierenden LED-Lampe durchgeführt.

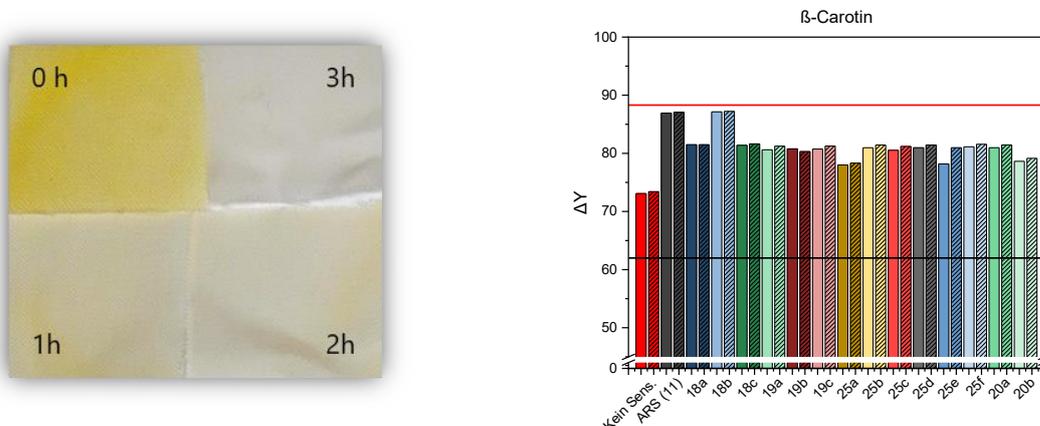


Abbildung 7: Darstellung des Abbaus von β -Carotin nach Anschmutzung eines weißen Textils und nachfolgender Bestrahlungsreaktion unter Verwendung verschiedener amphiphiler Alizarin-Bisether.

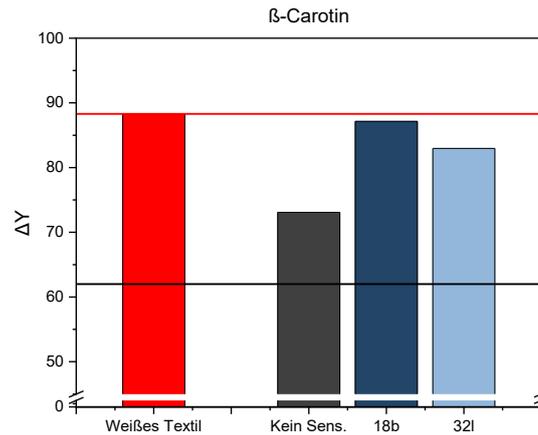


Abbildung 8: Darstellung der Waschleistung der beiden am besten performenden Photosensibilisatoren aus der Klasse der Alizarine und der Xanthenfarbstoffe, mit einer sulfonierten Funktionalität und einer Alkylkette bestehend aus acht Kohlenstoffatomen.

Wie in Abbildung 7 dargestellt, konnte der Abbau der Flecken dabei sowohl mit bloßem Auge beobachtet als auch über das LAB-System festgehalten werden. Die Versuche in der Waschflotte wurden mit wasserlöslichen Alizarin- und Xanthen-Derivaten durchgeführt. Aufgrund ihres amphiphilen Charakters konnten diese in dem Tensidgemisch der flüssigen Waschmittelrezeptur gelöst werden. Anhand einer Oberflächenspannungs-Messung wurden die tensidischen Eigenschaften der Moleküle überprüft und allesamt als oberflächenaktiv eingestuft. Es konnte festgestellt werden, dass die Modellreaktionen in den Küvetten die Ergebnisse aus den Waschversuchen widerspiegeln. In den Versuchsreihen wurden die Leistungen der Photosensibilisatoren miteinander verglichen und Unterschiede zwischen den funktionalisierten Derivaten beobachtet. Bei beiden wasserlöslichen Molekülklassen konnten die besten Bleicheffekte mit sulfonierten Derivaten beobachtet werden. Die Klasse der Alizarine führte zu einem schnelleren Abbau der vier zu untersuchenden Substrate als die Xanthenfarbstoffe. Je nach Substrat wurden unterschiedliche Leistungen im Abbau der Farbintensität beobachtet.

Zusammenfassend präsentiert diese Arbeit den Abbau farbiger Flecken, wie die aus den Grasflecken stammenden Chlorophyllen a und b sowie die in Lebensmitteln enthaltenden Carotinoide β -Carotin und Lycopin. Durch verschiedene Synthesemethoden konnten funktionalisierte Photosensibilisatoren unterschiedlicher Molekülklassen hergestellt werden, deren Aufbau dem eines Tensids ähnlich ist. Aufgrund dieser strukturellen Eigenschaften war es möglich, ein Bleichsystem auch für flüssige Waschmittel zu generieren, sofern eine entsprechende Lichtquelle im Waschprozess zur Verfügung steht. Dabei wurde die Katalysatormenge in Abhängigkeit der Chromophorstruktur ermittelt und in Zusammenhang mit der Oberflächenspannung die für dieses System geeignetste Molekülklasse zur Oxidation der Flecken detektiert.

1. Abstract

The present work deals with the development of surfactant-like photosensitizers for removing colored soils from textiles within liquid detergent formulations. The process of bleaching plays an important role in the detergent industry and has traditionally been handled with chemicals that generate hydrogen peroxide in situ to generate reactive oxygen species. For technical reasons, this system could previously only be integrated into powder detergents, which is why a new solution to the problem was developed. This solution is based on surfactant-like photosensitizers whose amphiphilic character is suitable for interacting with or removing hydrophobic stains and at the same time serves to integrate into existing liquid detergent formulations. The part of the photosensitizers, in combination with visible light, ensures the formation of reactive oxygen species, which leads to the degradation of colored chromophores. For this purpose, photosensitizers were first refunctionalized into amphiphilic molecules by linking them with different substituents.

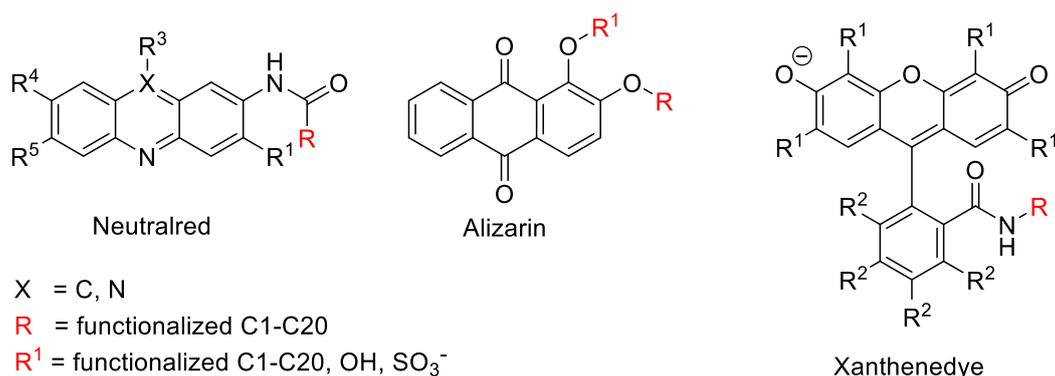


Figure 9: Representation of molecules Neutralred (left), Alizarin (middle) and Xanthenedye (right) for refunctionalization as amphiphilic photosensitizers.

From the molecule classes neutral red, alizarin and xanthene dyes used for this, some examples were prepared using different synthetic routes.

For example, six different neutral red derivatives could be produced. For this purpose, the neutral red amide was synthesized with an acid chloride of different length of alkyl chains under basic conditions. The chain length was varied between two and eighteen carbon atoms.

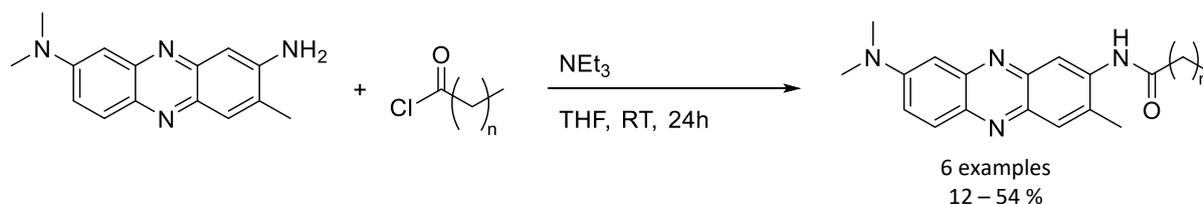


Figure 10: Synthetic route for the preparation of neutral red amides after Suzuki et al.^[154]

Another photosensitizer system could be generated by reacting alizarin with a bromoalkane. A total of 22 different bisethers with alkyl chains of different lengths and various functionalities could be isolated.

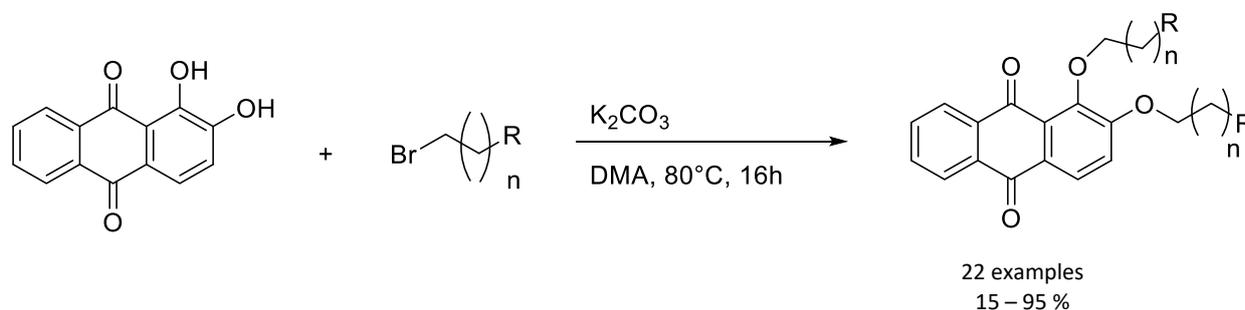


Figure 11: Synthetic route for the preparation of alizarin bisethers after *Chen et al.*^[2]

The last class of molecules to be investigated, the class of xanthene amides, could also be successfully refunctionalized as an amphiphilic compound through a coupling reaction between the xanthene dye and a primary amine. The amines used for this were synthesized via a Gabriel synthesis. A total of 16 polar and nonpolar amides were prepared using this synthetic route.

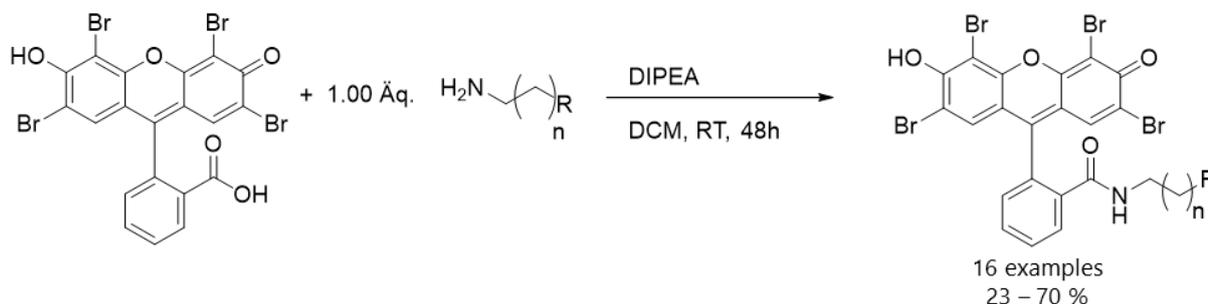


Figure 12: Synthetic route for the preparation of xanthenes amides after *Ficht et al.*^[4]

All classes of molecules used had the ability in common to generate singlet oxygen by exciting these molecules with visible light. After a few variations of the parameters, such as the concentration, distance or light intensity, the characterizations of the molecules as well as the process of the photocatalyst system could be explored. A model reaction representing small-scale degradation of the chromophores was developed to screen all samples. The degradation of the chromophores chlorophyll a and b, as well as the two carotenoids β -carotene and lycopene, was examined via the decrease in intensity of the absorption maxima in the UV/VIS spectrum. Furthermore, the kinetics of the degradation processes could be calculated and thus the effectiveness of the sensitizers could be compared.

The degradation of β -carotene generated in this way is displayed in the figure below using the example of some alizarin derivatives.

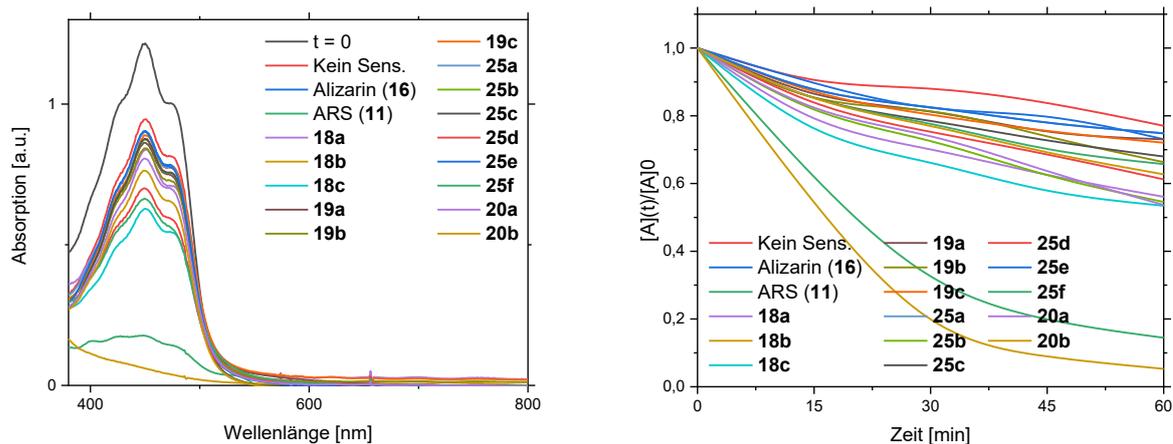


Figure 13: Representation of the UV/VIS spectrum for the degradation of the chromophore β -carotene using surfactant-like alizarin bisethers (left) and the associated kinetics (right).

The degradation of the dyes could not only be observed using the UV/VIS spectrum, but also directly in the reaction apparatus.



Figure 14: Depiction of the degradation of β -carotene within the model reaction using a surfactant-like alizarin derivative.

After the model reactions were researched and validated, the degradation of the four different chromophores could also be observed on textiles. For this purpose, white cotton textiles were soiled with the corresponding-colored stains and some experiments were carried out in a laboratory washing liquor with the addition of the photosensitizers and irradiation with an LED lamp emitting visible light. The degradation of the stains could be observed with the naked eye and recorded using the LAB system.

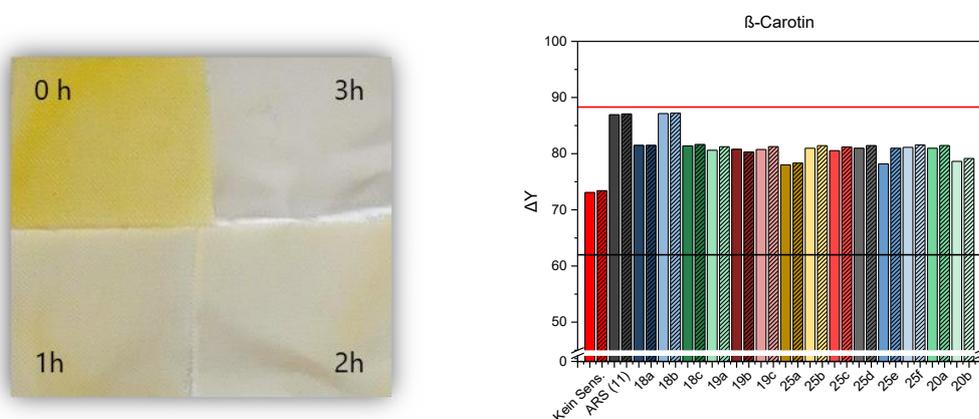


Figure 15: Depiction of the breakdown of β -carotene after soiling a white textile and subsequent radiation reaction.

The tests in the wash liquor were carried out with water-soluble alizarin and xanthene derivatives. Due to their surfactant character, these could be dissolved in the surfactant mixture of the liquid detergent formulation. The surfactant properties of the molecules were checked using a surface tension measurement and all classified as surface-active. It could be determined that the model reactions in the cuvettes reflect the results from the washing experiments. In the test series, the performance of the photosensitizers was compared with one another and differences between the functionalized derivatives were observed. In both classes of molecules, the best bleaching effects were observed with sulfonated derivatives. The class of alizarin bisethers resulted in faster degradation of the four substrates to be studied than the xanthene amides. Depending on the substrate, different performances in reducing the color intensity were observed.

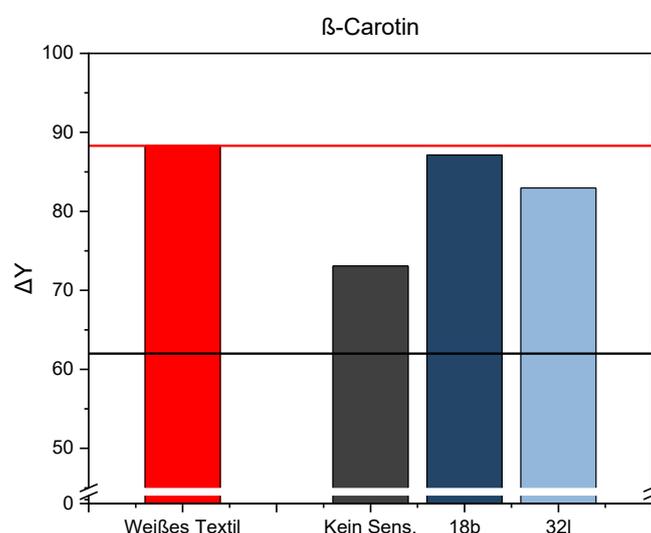


Abbildung 16 Illustration of the washing performance of the two best-performing photosensitizers from the class of alizarins and xanthene amides, with a sulfonated functionality and an alkyl chain consisting of eight carbon atoms.

In summary, this work presents the photocatalytical degradation of colored stains, such as chlorophyll a and b derived from grass stains, and the carotenoids β -carotene and lycopene from several food stains. Using different synthetic methods, functionalized photosensitizers of different molecule classes could be produced, the structure of which is like that of a surfactant. Due to these structural properties, it was possible to generate a bleaching system for liquid detergents as well, if an appropriate light source is available in the washing process. The amount of catalyst was determined as a function of the chromophore structure and, in connection with the surface tension, the most suitable molecule class for this system for the oxidation of the stains was detected.

2. Einleitung und Aufgabenstellung

2.1 Einleitung

Das Interesse, neue Technologien zu entwickeln, um Flecken gezielt und umweltschonend aus Textilien zu entfernen, ist zurzeit im Bereich der Waschmittelindustrie sehr präsent. Dabei steht die Nachhaltigkeitsstrategie bei chemischen Unternehmen im Vordergrund. Es besteht ein großer Bedarf, Flecken bei niedrigen Temperaturen gründlich zu entfernen und das Textil schonend zu behandeln. Wurde früher bei hohen Temperaturen um die 90°C gewaschen, um hartnäckige Flecken aus den Textilien zu beseitigen, veränderte sich der Trend in den letzten Jahren grundlegend. Seit den 1990er Jahren dominiert die Niedrigtemperaturwäsche, bei Temperaturen zwischen 30 °C und 60 °C.^[5] Die Hintergründe für solch eine Umstellung sind sowohl in ökonomischen als auch in ökologischen Motiven zu finden. Der Wandel der Waschttemperaturen führte zu Veränderungen in der Waschmittelindustrie. Die zugrundeliegenden physikalischen Prozesse wie *Zeit*, *Mechanik* und *Temperatur*, als auch die *chemischen Inhaltsstoffe* während des Waschprozesses, mussten an die neue Situation angepasst werden.^[6] Da sowohl Zeit als auch Mechanik Faktoren sind, welche in den haushaltsüblichen Waschmaschinen zu dieser Zeit noch nicht verändert wurden, musste neben den Temperaturen auch an den chemischen Inhaltsstoffen geforscht werden. Um zu begreifen, an welcher Stelle das Problem revidiert werden muss, ist es wichtig, das Grundgerüst des zu entfernenden Flecks zu kennen und diesen gezielt zu behandeln. Dazu gibt es zwei Möglichkeiten, bei denen entweder der Chromophor des Flecks abgebaut und die Wasserlöslichkeit erhöht wird oder indem das Absorptionsmaximum in den nicht sichtbaren Bereich verschoben wird.^[7] In jedem Fall ist zu beachten, dass das erforderliche Katalysatorsystem mit den Inhaltsstoffen der Waschmittel verträglich ist und nicht negativ beeinflusst wird. Die sichtbaren Anschmutzungen auf Textilien werden durch verschiedene natürliche Chromophore mit einem konjugierten π -System hervorgerufen.^[8]

Eine in dieser Arbeit zu behandelnde Verschmutzung basiert auf den schwer zu entfernenden Grasflecken. Ihre Farbigkeit stammt aus dem im Blattgrün enthaltenen Chlorophyll, welches erst Anfang des 19. Jahrhunderts von den französischen Naturstoffchemikern *Pelletier* und *Caventou* isoliert werden konnte. Die Namensgebung des Chlorophylls erfolgte aus den griechischen Wörtern *chlorós* (dt. hellgrün, frisch) und *phýllon* (dt. Blatt).^[9] Die strukturellen Eigenschaften des Chromophors konnten 1940 von *Hans Fischer* aufgeklärt werden, der zuvor an der Synthese und Strukturaufklärung des Blutfarbstoffs Hämin arbeitete und die strukturellen Parallelen der beiden Farbstoffmoleküle erkannte.^[10]

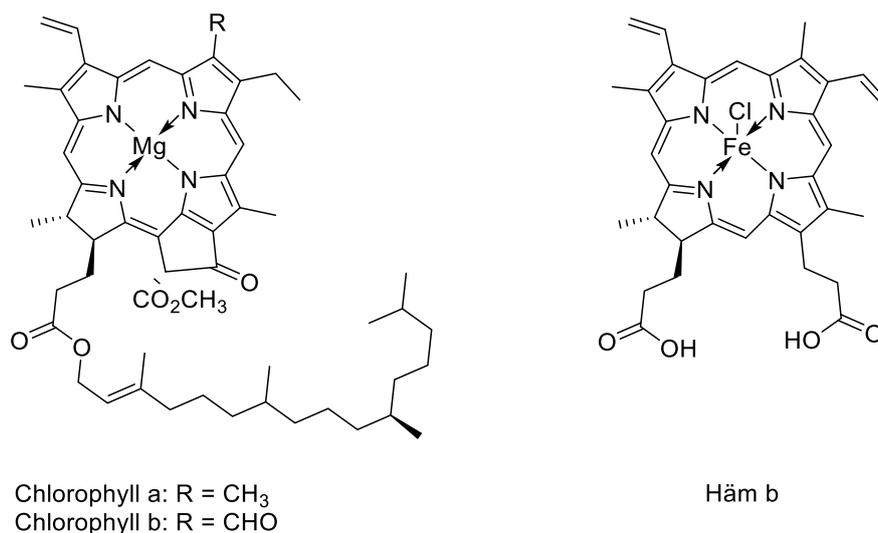


Abbildung 17: Struktur des grünen Farbstoffs Chlorophyll (links) und des roten Farbstoffs Häm (rechts).^[10]

1965 erhielt der Naturstoffsynthetiker *R. B. Woodward* den Chemie Nobelpreis für die Totalsynthese des Chlorophyll a.^[11] Die absoluten Konfigurationen wurden schließlich von *H. Brockmann* im Jahre 1971 aufgeklärt.^[12] Die beiden Chlorophylle a und b sind häufig in einem Verhältnis von 3:1 in Pflanzen wiederzufinden und unterscheiden sich lediglich an der C13-Position, bei der das blaugrüne Chlorophyll a eine Methylgruppe und das gelbgrüne Chlorophyll b eine Methoxy-Gruppe aufweist. Chlorophylle sind Chelat-Komplexe, deren Grundgerüst aus einem vierzähligen, 16-gliedrigen makrocyclischen Liganden aufgebaut ist, bestehend aus derivatisierten Porphyrin-Ringen mit einem Magnesium-Ion als Zentralion. Dieser aromatisch stabilisierte Makrocyclus besitzt ein konjugiertes π -Elektronen-System, das für die Absorption von einigen Teilen des sichtbaren Lichts und somit auch für seine grüne Farbigekeit verantwortlich ist. Aufgrund seiner hydrophob aufgebauten Struktur ist es schwierig, die bisher verwendeten hydrophilen Bleichsysteme wie Wasserstoffperoxid aufgrund der vorherrschenden Polaritätsunterschiede für den Abbau des Chromophors zu verwenden.

Eine weitere Art hydrophober Flecken, die in dieser Arbeit behandelt wird, stellen die Carotinoide dar. In der Natur sind Carotinoide eine sehr weit verbreitete Farbstoffklasse, denen mehr als 700 verschiedene Derivate angehören.^[13] Davon sind einige Verbindungen bekannt, die in der menschlichen Nahrung wiederzufinden sind, wie in Obst oder Gemüse. Aber auch in Blättern sind Carotinoide in kleinen Mengen enthalten, ihre orange-rote Farbigekeit wird dabei jedoch von der intensiven grünen Farbe der Chlorophylle überdeckt. Ihre Struktur besteht aus acht Isopren Einheiten und zählt somit zu den Tetraterpenen. Die Endgruppen der Carotinoide können dabei sowohl cyclisch, als auch linear sein.^[14] Durch ihr konjugiertes π -System absorbiert diese Molekülklasse Licht kurzer, spezifischer Wellenlänge, sodass ihre charakteristische Farbgebung zwischen gelb und rot eingeordnet werden kann. Carotinoide können zwischen Carotinen und Xanthophyllen unterschieden werden. Während erstere aus reinen Kohlenwasserstoffen bestehen, wie β -

Carotin oder Lycopin, weisen Xanthophylle sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen wie Hydroxyl- sowie Epoxy- oder Ketogruppen auf.^[15] Einige Beispiele der Carotinoide werden in der folgenden Abbildung 18 dargestellt.

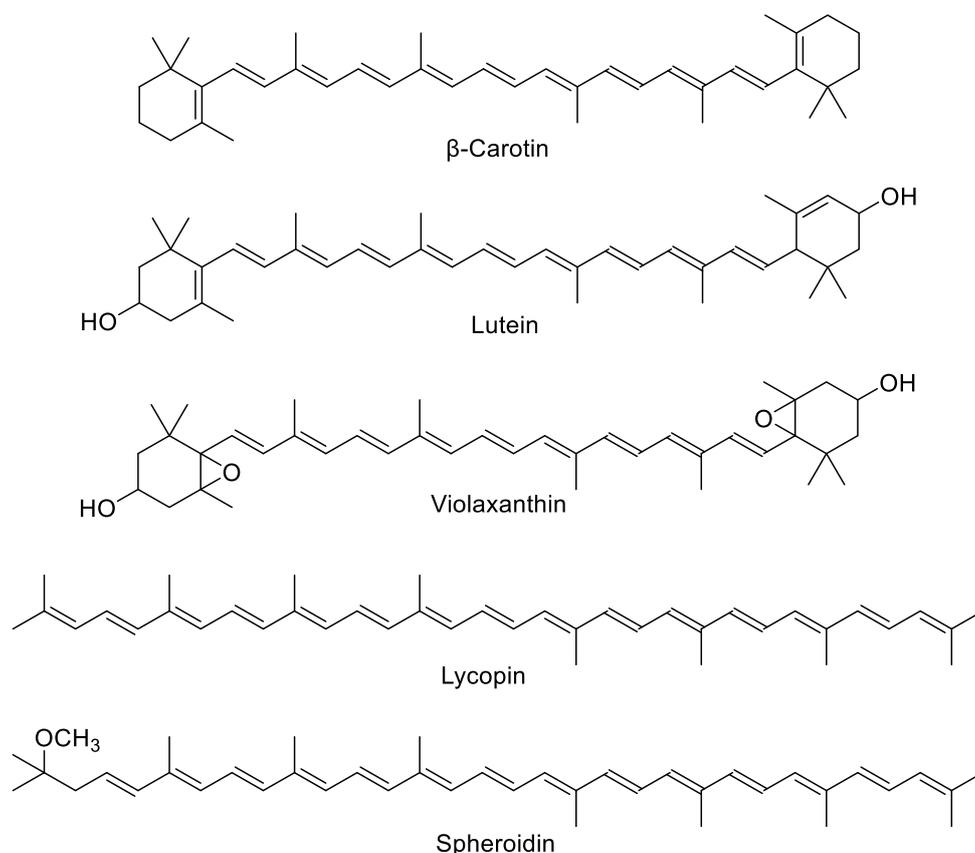


Abbildung 18: Strukturen einiger ausgewählter Carotinoide.^[15]

Dabei kann jede Doppelbindung der Kohlenstoffkette der Carotinoide als (E)- oder (Z)-Isomer vorliegen. Aufgrund ihrer langen Kohlenwasserstoffketten, zählen die Carotinoide zu den unpolaren Verbindungen und sind somit in wässrigen Medien nicht löslich.^[16]

Viele dieser zu behandelnden Verfärbungen bestehen aus wasserunlöslichen Bestandteilen, die sich auf der Textiloberfläche absetzen. In den gängigen Waschmitteln werden deshalb Tenside als Hilfsstoffe verwendet.^[17] Tenside bezeichnen eine Gruppe von Verbindungen, die sich anhand ihrer oberflächenaktiven Eigenschaften auszeichnen. Das Wort „Tensid“ wird aus dem lateinischen *tensio* abgeleitet und bedeutet „Spannung“, was sich auf seine Eigenschaften bezieht, die Oberflächenspannung an der Grenzfläche zwischen Wasser und Luft zu reduzieren.^[18] Tenside sind für den Waschprozess von großer Bedeutung und bestehen aus einer hydrophilen Gruppe mit einer hohen Affinität zu Wasser sowie einer hydrophoben Gruppe mit sehr geringer Affinität zu wässrigen Phasen, weshalb sie im allgemeinen auch als *amphiphil*^[19] bezeichnet werden.^[18b] Durch Adsorption der Tensidmoleküle an Grenzflächen, können die einzelnen Schmutzpartikel auf den Textilien aufgenommen, in Mizellen eingeschlossen und somit gelöst werden.^[6]

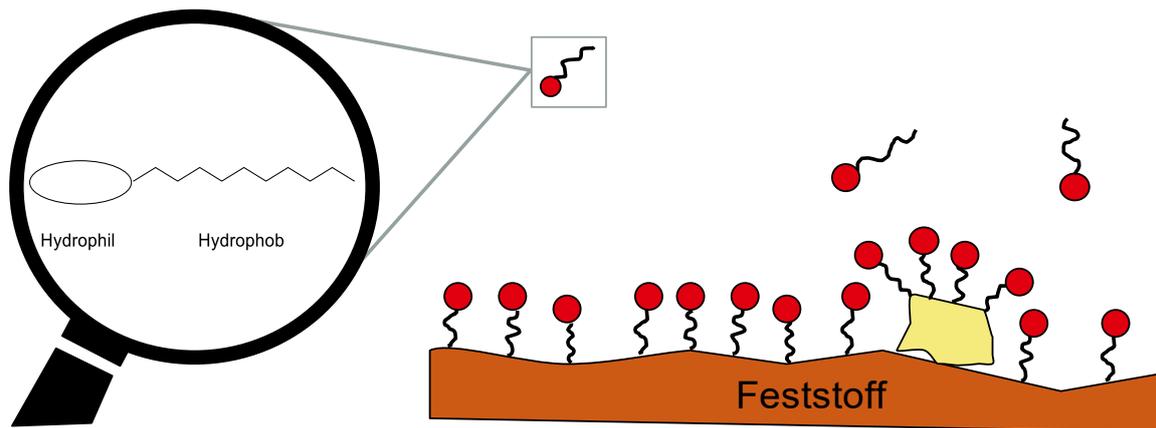


Abbildung 19: Schematische Darstellung von Tensiden und ihre Wirkungsweise an festen Oberflächen.

Ein bisher etabliertes Verfahren, um Flecken zu entfernen, die nicht durch die Verwendung von Tensiden gereinigt werden konnten, besteht im Prozess des Bleichens.^[20] Dieser Prozess umfasst die Freisetzung von Wasserstoffperoxid durch Natriumpercarbonat.^[21] Die dafür notwendige Wascht Temperatur lag lange Zeit bei 90 °C, konnte jedoch durch Zugabe von Aktivatoren auf 40 °C reduziert werden.^[7] Während in pulverförmigen Waschmitteln Peroxide für die Bleiche von farbigen Ansammlungen im Vordergrund stehen, kann dieses System aus formulierungstechnischen Gründen in flüssigen Waschmitteln bisher nicht angewendet werden. Der Trend von festem Waschpulver zu flüssigem Waschmittel steigt, sodass eine Optimierung dieser Systeme für diese Arbeit nicht in Frage kommt. Daher muss an einem neuen Weg gearbeitet werden, der, genau wie im Bleichverfahren, reaktive Sauerstoffspezies generieren kann, bei der eine Oxidation der Verschmutzung gewährleistet wird.

Schon seit einigen Jahrzehnten steht der Ansatz der „Green Chemistry“ im Fokus der Forschung. Hierbei geht es nicht nur um umweltschonende Chemikaliennutzung, sondern um erneuerbare Energien, die Licht als Triebkraft für verschiedene Reaktionen nutzen.^[22] Die Photokatalyse steht dabei im Vordergrund. Anhand organischer Photokatalysatoren kann durch eine bestimmte Anregungswellenlänge Singulett-Sauerstoff erzeugt werden.^[23] Dieses Verfahren wird bereits seit einigen Jahren im medizinischen Bereich angewendet. Die Phototherapie bezeichnet ein Verfahren, bei dem lichtsensibilisierende Substanzen in den Körper eines Menschen eingebracht werden, die daraufhin mit Licht geeigneter Wellenlänge bestrahlt werden. Während bereits 1400 v. Chr. Photosensibilisatoren aus natürlich vorkommenden Rohstoffen für die Repigmentierung der Haut eingesetzt wurde, haben die beiden Forscher *Tappeiner* und *Jesionek* im Jahr 1903 daran geforscht, einen Photosensibilisator für die Behandlung von Hautkrebs einzusetzen.^[24] Zur Behandlung oberflächlicher Tumore wurde unter anderem der Photosensibilisator Porfimer-Natrium (Photofrin®) etabliert.^[24b]

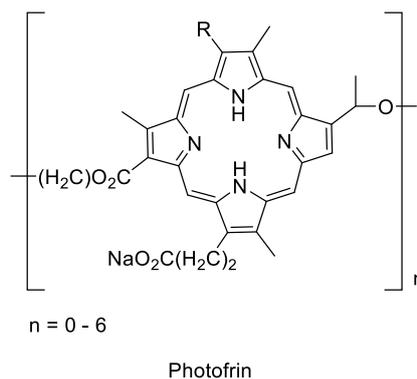


Abbildung 20: Struktur des Photosensibilisators Photofrin® zur Behandlung oberflächlicher Tumore. [24b]

Neben der Behandlung von Tumoren können solche Photosensibilisatoren auch eingesetzt werden, um diverse Krankheitserreger über eine photodynamische Inaktivierung von Mikroorganismen zu behandeln.

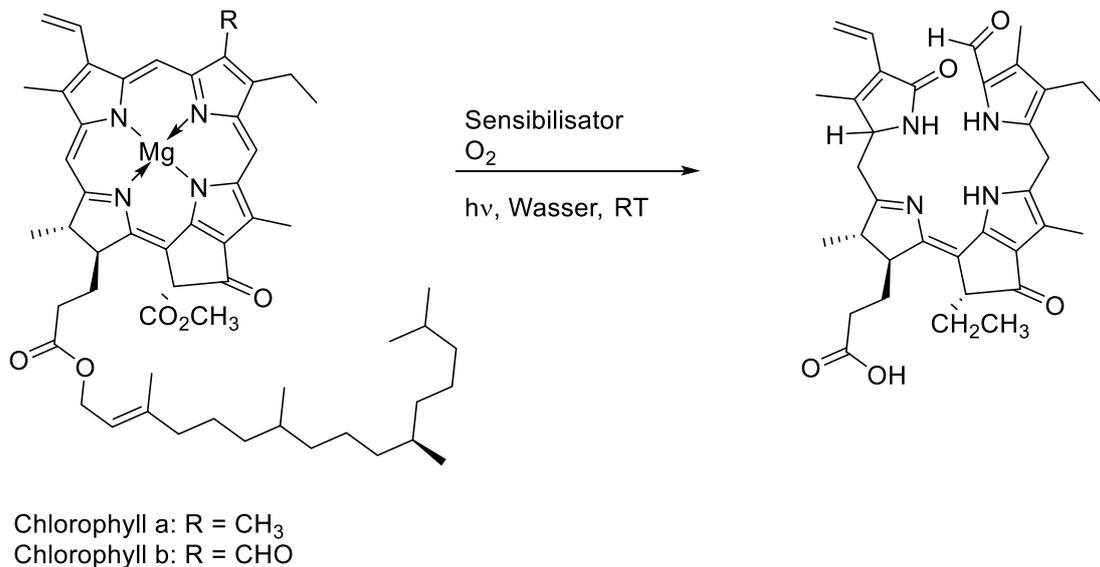
Bei allen Photosensibilisatoren ist es von enormer Bedeutung, dass sie eine ausreichende Menge an Singulett-Sauerstoff erzeugen können, der zu einer grundlegenden chemischen Änderung im System der zu untersuchenden Moleküle führt. Vertreter solcher Photosensibilisatoren sind meist organische Moleküle mit einem konjugierten π -System.

Da in diesem Bereich große Fortschritte erzielt werden konnten, ist das Interesse hoch, das System der photochemischen Bleiche durch die Bestrahlung von Photosensibilisatoren mit Licht geeigneter Wellenlänge ebenfalls auf den Waschprozess anzuwenden. Die Chromophore, die für die Verfärbung der Textilien verantwortlich sind, können durch solche Katalysatorsysteme in Anwesenheit von Luftsauerstoff oxidiert werden und somit das für die Farbigkeit verantwortliche konjugierte π -System durchbrechen. Dieser innovative Ansatz verbindet die Photochemie mit den herkömmlichen Prozessen aus der Waschmittelindustrie. Hier wird der Aspekt interessant, eine Methode zu entwickeln, die sowohl in das Konzept der umweltschonenden Chemie integriert werden kann als auch die bisherigen Verfahren ersetzt, hartnäckige Flecken effektiv abzubauen. Dabei muss im Auge behalten werden, dass die neu implementierte Vorgehensweise mit den üblichen Waschmittelkomponenten harmonisieren. Daher wäre es von großem Interesse, die Bereiche der Waschmittel-komponenten mit denen der Photokatalyse zu vereinen, indem Photosensibilisatoren synthetisiert werden, die in ihrem Aufbau der Struktur eines Tensids entsprechen. Durch Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge können die Verschmutzungen im Waschprozess vollständig entfernt werden, mit gleichzeitiger umweltschonender Behandlung des Textils. Zudem werden innerhalb eines Katalysatorsystems nur minimale Mengen benötigt, um große Effekte zu erzeugen. Da der Trend zu flüssigen Waschmitteln hin verläuft, sowie zu kompaktierten Waschmitteln, ist es sinnvoll ein System zu entwickeln, bei dem schon kleinste Mengen zu einem effizienten Waschvorgang führen.

2.2 Aufgabenstellung

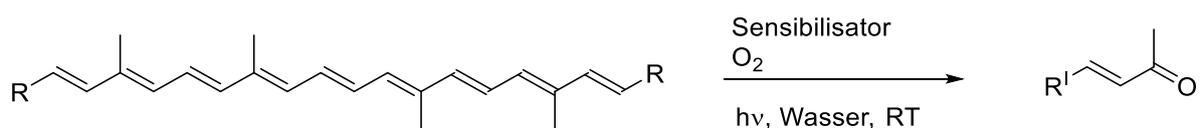
Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem photokatalytischen Abbau verschiedener Chromophore, wie dem in Grasflecken enthaltenen Chlorophyll **1** oder in der Tomate zu findende Carotinoide **2**, in wässrigen Medien. Der Fokus liegt auf einer umweltschonenden Lösung, welche unter anderem bei niedriger Temperatur in einer flüssigen Waschmittelrezeptur funktioniert. Zudem soll die neu entwickelte Methode mit den bisherigen haushaltsüblichen Waschmittelkomponenten harmonisieren und deren Wirkungsweise forcieren.

Hierfür wird zunächst ein Screening mit wasserlöslichen, organischen Photokatalysatoren bei verschiedenen Anregungswellenlängen durchgeführt und die Variation einiger Parameter wie der Konzentration, Distanz oder Lichtintensität untersucht. Die Chromophore werden durch dieses System in Anwesenheit von Luftsauerstoff oxidiert, woraufhin das für die Farbigkeit verantwortliche konjugierte π -System unterbrochen wird.



Schema 1: Photokatalytischer Abbau von Chlorophyll **1**.^[25]

Neben dem in Schema 1 aufgeführten Abbau von Chlorophyll **1** wird ebenfalls der durch Licht angetriebene Abbau an diversen Carotinoiden wie β -Carotin (**2**) oder Lycopin (**3**) untersucht (Schema 2).



Schema 2: Photokatalytischer Abbau von Carotinoiden (**2**, **3**).^[26]

Damit die Photokatalysatoren in die gängige Waschmittelrezeptur eingebaut werden können, werden neuartige Sensibilisatoren synthetisiert, die Tensiden in ihrem Aufbau ähneln. Dabei

können sowohl der Photosensibilisator als auch die Alkylkette, je nach Substitution, hydrophile- oder hydrophobe Charaktereigenschaften aufweisen.

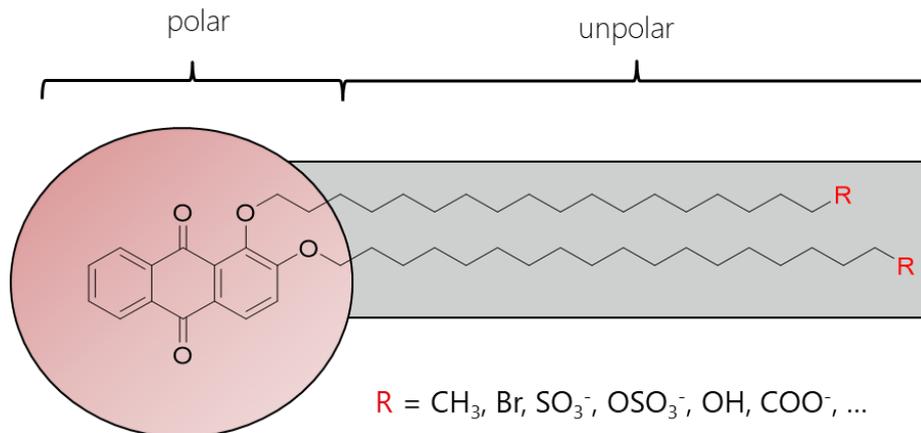


Abbildung 21: Beispiel eines amphiphilen Sensibilisators anhand des Moleküls Alizarin.

Die dafür verwendeten Moleküle werden aufgrund ihrer Fähigkeit Singulett-Sauerstoff zu generieren, chemisch modifizierbar zu sein und nicht-toxische Eigenschaften aufzuweisen, ausgewählt. Die amphiphilen Photosensibilisatoren werden bezüglich ihrer chemischen und photokatalytischen Eigenschaften charakterisiert und näher untersucht. Dabei wird die Katalysatormenge in Abhängigkeit der Chromophorstrukturen ermittelt und Bezug auf die Oberflächenspannung genommen. Anschließend werden die neu entwickelten Sensibilisatoren an angeschmutzten Baumwolltextilien in einer vereinfachten Waschflotte angewandt und auf ihre Wirksamkeit untersucht.

3. Allgemeiner Teil

3.1 Literaturübersicht

3.1.1 Die Geschichte des Waschmittels

Die Verwendung von Waschmitteln lässt sich bis weit in die Antike zurückverfolgen. Durch archäologische Ausgrabungen konnte bewiesen werden, dass Seifen bereits 2800 Jahre v. Chr. hergestellt sowie verwendet wurden.^[27] Das Waschen von Kleidung und Textilien im Allgemeinen ist somit einer der ältesten Recyclingprozesse unserer Zeit.^[28] Denn neben der Schmutzentfernung, kann auch ein besserer hygienischer Zustand der Wäsche erreicht werden, was die Erhaltung des Gebrauchswertes erhöht.^[29] Bereits 2500 v. Chr. stellten die Sumerer eine seifenähnliche Substanz aus Holzasche und Öl her.

Sowohl damals als auch heutzutage spielt Wasser als universelles Lösungsmittel im Waschprozess eine große Rolle.^[30] Die alten Ägypter verwendeten schließlich Soda als Waschzusatz, welches später mit Natriumsilikaten ergänzt wurde, um die Wasserhärte zu reduzieren. Auf Basis dieser Substanzen erschien im Jahre 1878 das erste deutsche „Bleichsoda“ der Firma Henkel.^[31] Anfang des 20. Jahrhunderts wurde das erste Waschmittel in Deutschland eingeführt. 1907 wurde das weltweit bekannte Persil®, dessen Name aus den beiden wichtigsten darin enthaltenen Komponenten des Waschmittels *Perborat* und *Silicat* zusammengesetzt ist, auf dem Markt etabliert. Dabei wurde Natriumperborat als chemisches Bleichmittel verwendet, während das Natriumsilicat hingegen dazu diente, den beim Kochen freierwerdenden Sauerstoff langsam und schonend freizusetzen. Neben der Weiterentwicklung des Waschmittels wurden zudem Maschinen erfunden, die die Handhabung und den Vorgang des Waschens enorm erleichterten, so dass die Wäsche nicht mehr manuell von Hand gereinigt werden musste. Durch die Entwicklung der Waschmaschine bedarf es allerdings auch der Anpassung der Waschmittelkomponenten. Das erste Feinwaschmittel Fewa® wurde im Jahr 1932 auf den Markt gebracht. Hierbei wurden vollsynthetische Tenside entwickelt, die für eine Enthärtung des Wassers zuständig waren. Insgesamt gewann die „Grüne Chemie“ immer mehr an Bedeutung, weshalb der Fokus der damaligen Forschung vermehrt auf biologisch abbaubaren Inhaltsstoffe für Waschmittel lag. Zudem nahm die Eutrophierung in Gewässern aufgrund der im Abwasser enthaltenen Waschmittelreste so stark zu, dass phosphatfreie Waschmittel entwickelt wurden.^[32] Damals wie heute wurde und wird stets an Waschmittelrezepturen geforscht, um sie so umweltschonend und effektiv wie möglich zu gestalten. Dabei gibt es viele Komponenten, die auf den Waschprozess einen Einfluss ausüben, wie den durch die Mechanik und Temperatur gesteuerten Waschvorgang, sowie das Zusammenspiel der chemischen Bestandteile.^[33]

3.1.1.1 Bestandteile

Die Wahl eines Waschmittels richtet sich nach den zu waschenden Textilien und ihrer Beschaffenheit, womit jedes Waschmittel eine andere Zusammensetzung hat. Die wichtigsten Inhaltsstoffe von Vollwaschmitteln sind unter anderem Gerüstsubstanzen, Bleichmittel, Hilfsstoffe sowie andere waschaktive Substanzen. Diese werden im Folgenden näher erläutert.^[30]

Tenside sind für die Reinigungswirkung des Waschmittels einer der wichtigsten Inhaltsstoffe. Hierbei handelt es sich um oberflächenaktive Stoffe, bestehend aus einer hydrophilen sowie hydrophoben Gruppe. Durch den hydrophilen Anteil wird die Löslichkeit in Wasser bestimmt und besteht meist aus polaren funktionellen Gruppen wie Carboxylaten ($-\text{CO}_2^-$), Sulfaten ($-\text{OSO}_3^-$) oder Sulfonaten ($-\text{SO}_3^-$). Der hydrophobe Anteil eines Tensids erfolgt durch die unpolaren Kohlenwasserstoffketten.^[18b] Im Wesentlichen werden Tenside in vier Klassen gegliedert die anionischen, nicht-ionischen, kationischen und amphoteren Tenside, die sich jeweils durch ihre funktionelle Gruppe am hydrophilen Teil des Moleküls unterscheiden. In der Waschmittelbranche sind anionische Tenside weit verbreitet. Ihre funktionellen Gruppen bestehen meist aus einer Carboxylat- ($-\text{COO}^-$), Sulfonat- ($-\text{SO}_3^-$) oder Sulfatgruppe ($-\text{SO}_4^-$). Eines der wichtigsten Tenside stellen lineare Alkylbenzolsulfonate LAS dar.^[34]

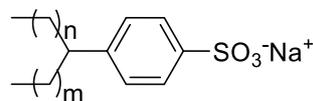


Abbildung 22: Strukturklasse wichtiger Tenside in der Waschmittelbranche. Abgebildet wird ein lineares Alkylbenzolsulfonat (LAS).^[34]

Dieses Tensidmolekül wird breit in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt.^[34] Während bei nicht-ionischen Tensiden zumeist Polyhydroxy-Verbindungen und Polyether für diverse Haushaltsreiniger verwendet werden, können Tenside mit kationischen funktionellen Gruppen unter anderem in Weichspülern verwendet werden. Die verschiedenen geladenen Tenside werden aufgrund ihrer Eigenschaften für unterschiedliche Effekte ausgesucht. Anionische Tenside werden eingesetzt, um das hydrophile Wasser mit den hydrophoben Resten zu binden und somit die Flecken besser abzuwaschen. Kationische Tenside dringen aufgrund ihrer Ladung in die negativ geladene Faser besser ein und verbinden sich, sodass die Wechselwirkungen der elektrostatischen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Cellulosefasern geschwächt werden, die für die Trockenstarre der Textilien verantwortlich ist.^[35] Wasser besitzt eine hohe Oberflächenspannung, welche durch Zugabe eines Tensids verringert werden kann. Wird solch ein Tensid-Molekül in Wasser gelöst, reichert sich das Tensid aufgrund seines amphiphilen Charakters an der Grenzfläche des Lösungsmittels an. Der hydrophile Anteil richtet sich zur wässrigen Phase hin und die hydrophobe Gruppe entsprechend davon weg. Bei Erhöhung der Tensidkonzentration werden Mizellen gebildet,

bei denen die Moleküle so ausgerichtet sind, dass sich die hydrophoben Enden im Inneren der Mizelle ansammeln, während die hydrophilen Anteile nach außen in Richtung der wässrigen Phase gerichtet sind. Bei weiterer Erhöhung der Konzentration, bilden sich die Stabmizellen zu einer Doppelschicht aus, welche auch lamellare Phase genannt wird (Abbildung 23).^[18b]

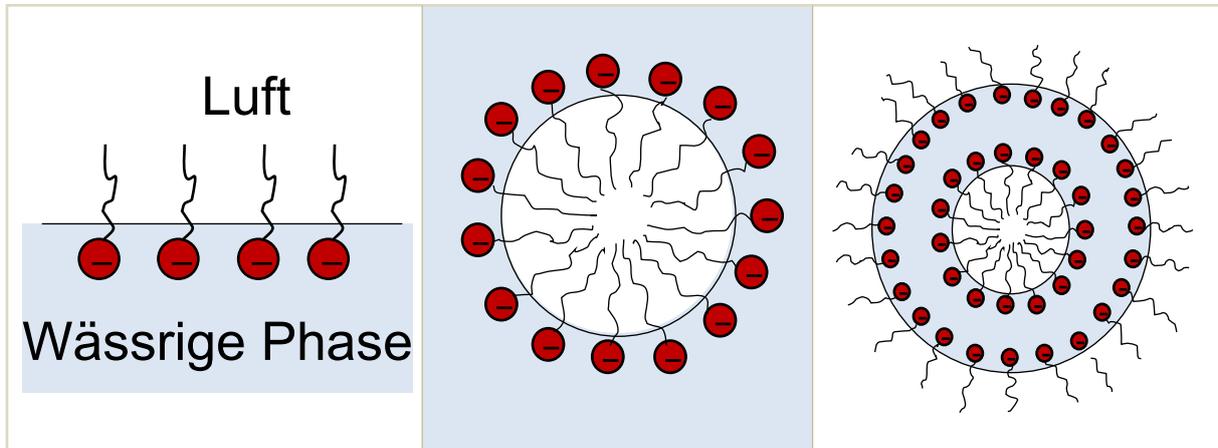


Abbildung 23: Verschiedene Formen der Tensidanordnung in Abhängigkeit ihrer Konzentration. Anlagerung der Tenside an eine Oberfläche (links), Mizellbildung (mitte) sowie die lamellare Phase (rechts).

Tenside werden im allgemeinen nach ihrem hydrophilen Rest klassifiziert und dabei in anionische, nichtionische, kationische oder amphotere Tenside unterteilt.^[36] Jedoch gibt es viele verschiedene Möglichkeiten Tenside zu charakterisieren, da die physikalischen Eigenschaften von Tensidlösungen deutliche Unterschiede aufweisen. In der folgenden Abbildung 24 werden die typischen Kurvenverläufe einiger physikalischer Eigenschaften eines Tensids wie die spezifische elektrische Leitfähigkeit, die Oberflächenspannung, der Trübungskoeffizient, der osmotische Druck sowie die Äquivalentleitfähigkeit in Abhängigkeit der Konzentration dargestellt.

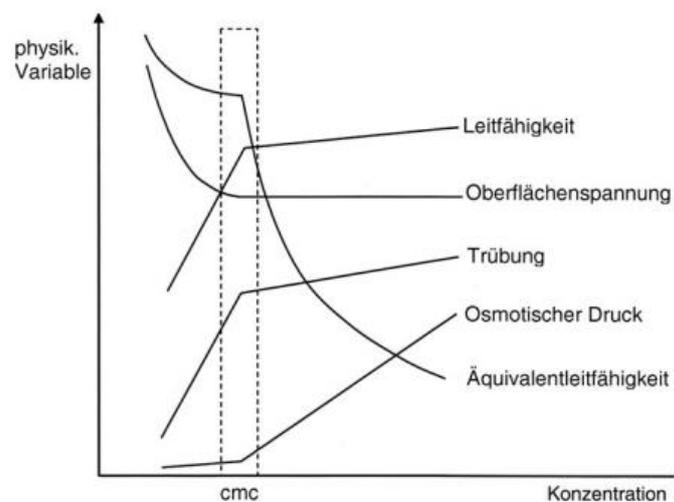


Abbildung 24: Abbildung einiger physikalischer Eigenschaften eines Tensids in Abhängigkeit von der Konzentration.^[37]

Die kritische Mizellbildungskonzentration CMC (engl. *Critical Micelle Concentration*) ist ein wichtiger Faktor für die Charakterisierung eines Tensids. Ab dieser Konzentration werden die physikalischen Eigenschaften eines Tensids drastisch verändert.^[37] Beispielsweise erfolgt mit steigender Konzentration der Tensidlösung ein exponentieller Zerfall der Oberflächenspannung. Ab der kritischen Mizellbildungskonzentration bleiben die physikalischen Charaktereigenschaften jedoch auf einem konstanten Level, wodurch keine erhöhte Waschleistung erwartet wird. Die physikalischen Eigenschaften wie Leitfähigkeit, Trübung, oder der Osmotische Druck steigen nach Erreichung der CMC. Lediglich die Äquivalentenleitfähigkeit sinkt drastisch ab. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Eigenschaften bei Erhöhung der Tensidkonzentration verändert werden und große Auswirkungen auf das System haben.

Weitere Komponenten eines herkömmlichen Waschmittels sind unter anderem Schaumbildner,^[30, 38] Komplexbildner,^[33] optische Aufheller,^[39] Bleichaktivatoren,^[33] Enzyme,^[40] Vergrauungsinhibitoren^[33] sowie Duftstoffe.^[32] Zur Erzielung der besten Waschleistung eines Waschmittels müssen die beschriebenen einzelnen Komponenten miteinander kombiniert werden. Dabei ist es wichtig, dass alle Bestandteile miteinander harmonisieren, ohne ihre Wascheigenschaften gegenseitig aufzuheben. Hierfür ist eine intensive Forschung nötig, um alle Komponenten gleichwertig in die Waschmittelrezeptur zu integrieren. Damit der ökologische Fußabdruck gering bleibt, wird stetig nach neuen Substanzen gesucht, die das Waschmittel auf umweltschonenden Wegen verbessern. Anhand dieses Kapitels wird deutlich, dass bei der Optimierung einer Waschmittelrezeptur viele Faktoren beachtet werden müssen, sodass die neuwertigen Prozesse mit den bereits etablierten Waschmittelkomponenten kompatibel sind und im Idealfall zu einem verbesserten Effekt in der Waschleistung führen.

3.1.1.2 Bleichverfahren

Der Prozess des Bleichens wird schon seit geraumer Zeit in der Waschmittelindustrie untersucht, wobei nach IUPAC der Begriff des Bleichens in der Photochemie mit dem Verlust der Absorptions- und Emissionsintensität beschrieben wird.^[41] Im Grunde beschreibt der Prozess der Bleiche, dass die Remission des sichtbaren Lichts zu Lasten der Absorption erhöht wird. Das bedeutet, dass der zu entfernende Chromophor seine Farbigkeit verliert bestimmte Wellenlängen des Lichts zu absorbieren und somit farblos erscheint.^[30] Schon Mitte des 19. Jahrhunderts wurde dafür die feuchte Wäsche auf dem Rasen ausgelegt und mithilfe der ultravioletten Strahlung der Sonne mittels „Rasenbleiche“^[42] gebleicht. Dieser Prozess war sehr zeitintensiv, weshalb daran geforscht wurde, das Bleichverfahren mithilfe geeigneter Chemikalien zu optimieren. Schon seit geraumer Zeit werden vor allem oxidative Bleichmittel in pulverförmigen Waschmitteln eingesetzt. Es wurden auf dem Prinzip der Bleiche zwei verschiedene Prozesse, die Peroxid- sowie die Hypochlorit-Bleiche angewandt.

Die Hypochlorit-haltige Bleiche wurde aufgrund ihres hohen Oxidationspotentials verwendet, bei der der Vorgang der Bleiche bereits bei tiefen Temperaturen stattfinden kann.^[30] Der Mechanismus beruht hierbei auf der Bildung des reaktiven Singulett-Sauerstoffs, welches als Oxidationsmittel fungiert. Jedoch war die Bleichwirkung so enorm, dass die Textilfasern angegriffen und stark beschädigt wurden. Ein weiterer großer Nachteil war unter anderem die Toxizität der Nebenprodukte, die sowohl für den Menschen als auch für die Umwelt belastend waren. Bei den Nebenprodukten handelte es sich um Chlorgase, die durch Chlorierung von organischen Verbindungen entstanden.^[30] Im Jahre 1907 wurde das erste Waschmittel mit Bleichmittel-Zusätzen von der Firma Henkel zum Verkauf angeboten.^[43] Hierbei handelt es sich um das bekannte Produkt Persil. Der zugrundeliegende Mechanismus beruht auf der Hydrolyse von Natriumperborat, bei der Wasserstoffperoxid im alkalischen Milieu des Waschmittels als Hydroperoxid freigesetzt wird und der zu entfernende Chromophor oxidiert werden kann.^[33] Das dabei entstandene Oxidationsmittel ist thermodynamisch instabil und zerfällt mittels Disproportionierungsreaktion zu Wasser und Sauerstoff.^[44] Für die Peroxid-Bleiche wurde damals noch Natriumperborat verwendet, welches aufgrund seiner umweltschädigenden Eigenschaften und toxischen Abfallprodukte durch borhaltige Substanzen in den 1990er Jahren durch Natriumpercarbonat ersetzt wurde.^[45] Die Lagereigenschaften in pulverförmigen Waschmitteln sind für Percarbonate aufgrund ihrer Stabilität sehr gut. In flüssigen Waschmitteln können diese jedoch hinsichtlich ihrer Instabilität in wässrigen Medien nicht verwendet werden, weshalb diese nur in festen Waschmittelrezepturen Verwendung findet. Der Bleich-Effekt ist abhängig von der Konzentration des Bleichmittels, Zeit, Temperatur, Faserart und Art des Schmutzes. Da die Bleichaktivität erst bei hohen Temperaturen oberhalb von 60 °C ihre volle Wirkung erzielt, wurden Bleich-Aktivatoren hinzugefügt, die bei Temperaturen <60 °C eine Bleichleistung ermöglichen.^[46] ^[47] Die mechanistischen Aspekte des oxidativen Bleichens wurden bereits in mehreren diversen Studien näher betrachtet. Im wässrigen Medium zerfällt Natriumpercarbonat zu Natriumhydrogencarbonat und Wasserstoffperoxid. Das dabei *in situ* gebildete Wasserstoffperoxid reagiert anschließend im alkalischen Milieu zu den Perhydroxyl-Ionen, aus denen die reaktive Sauerstoffspezies generiert werden kann, die als eigentliches Oxidationsmittel fungiert. Durch die Bleichaktivatoren kann das ganze System aktiviert werden.^[33] In Europa ist TAED der am meisten genutzte Bleichaktivator, da dieser bei Waschttemperaturen zwischen 40 °C und 60 °C gegen hydrophile Flecken wie Tee, Rotwein oder Kaffee effektiv eingesetzt werden kann. In den USA oder asiatischen Bereiche werden eher langkettige Bleichaktivatoren wie NOBS oder DOBA verwendet, deren Wirksamkeit zur Entfernung hydrophober Flecken, wie Ketchup oder Curry, geeignet sind (Siehe Abbildung 25).^[48]

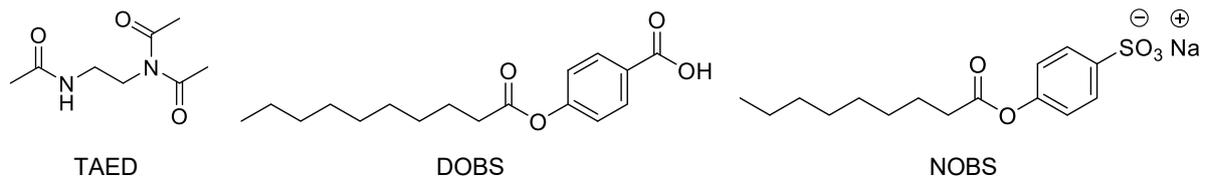


Abbildung 25: Übersicht der kommerziell erwerblicher Bleichaktivatoren TAED, DOBS und NOBS.^[48]

Die Wahl des Bleichmittels ist von der Fleckenart abhängig. Wasserlösliche Chromophore wie Anthocyane sind Farbstoffe vieler Blüten sowie Früchte und aufgrund ihrer strukturellen Eigenschaften gut kompatibel mit hydrophilen Bleichmittelsystemen. Hydrophobe, wasserunlösliche Farbstoffe hingegen können mit solchen Systemen nicht gut oxidiert und somit abgebaut werden. Aufgrund der großen Polaritätsunterschiede zwischen dem hydrophilen Wasserstoffperoxid-System und dem hydrophoben Fleck können diese nicht entfernt werden. Chlorophylle **1** und langkettige Carotinoide **2** zählen unter anderem zu den hydrophoben Systemen und kommen als Grasfleck bzw. Möhrenfleck häufig auf der Haushaltswäsche vor.

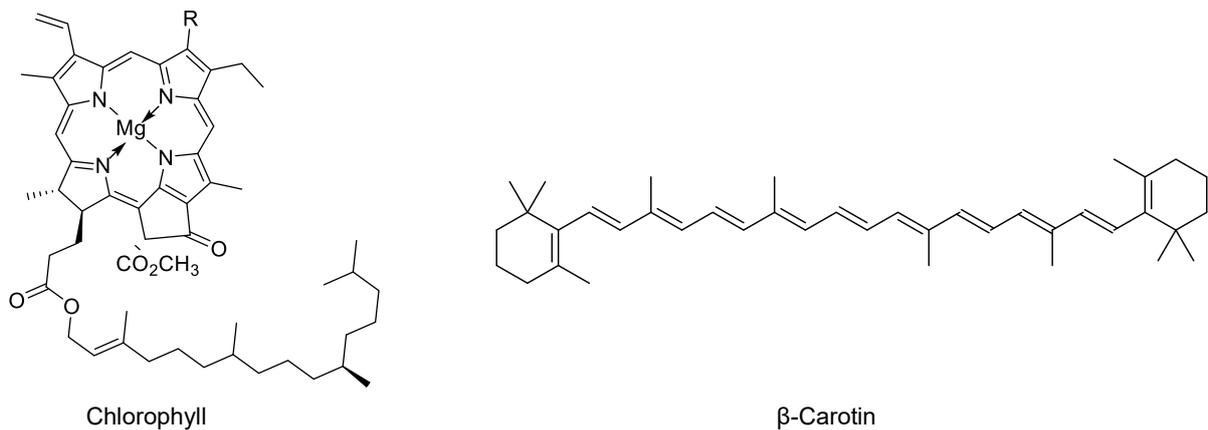


Abbildung 26: Darstellung der hydrophoben Flecke Chlorophyll (links) und β-Carotin (rechts).

Der Fokus dieser Forschung liegt daher auf der Entwicklung eines neuen Prozesses für die Entfernung dieser Fleckenarten über photokatalytische Oxidationen.^[49] Damit auch diese Flecken erfolgreich entfernt werden können, werden im Rahmen dieser Arbeit Verfahren angewandt, die das Bleichen mit Luftsauerstoff unter Einwirkung von Licht nutzt. Bei dieser Art der Reinigung werden die verschiedenen Farbstoffe auf den Textilien entfernt, indem deren Chromophore durch das Bleichverfahren chemisch so verändert werden, dass diese nicht kein Licht absorbieren können. Damit die Bildung einer reaktiven Sauerstoffspezies, die den zu behandelnden Chromophor oxidativ und irreversibel zerstört, sichergestellt werden kann, werden in den folgenden Kapiteln zunächst die photochemischen Grundlagen von Chromophoren und reaktiven Sauerstoffspezies näher erläutert.

3.1.2 Photochemie

Nach IUPAC wird der Begriff der Photochemie als eine chemische Auswirkung von ultravioletter, sichtbarer oder infraroter Strahlung definiert. Dabei handelt es sich bei einer photochemischen Reaktion um eine Reaktion, die mittels Absorption dieser Strahlungen beeinflusst wird.^[41, 50] Die Photochemie ist in jedem Lebensbereich zu finden und von größter Bedeutung. Ein bekanntes Beispiel stellt die Photosynthese dar. Mithilfe von Lichtenergie kann der in den Pflanzen enthaltene Farbstoff Chlorophyll **1** Licht absorbieren und in chemische Energie umwandeln, die wiederum für die Bildung von Sauerstoff benötigt wird.^[51] Bei der Photochemie handelt es sich in den meisten Fällen um eine lichtinitiierte Reaktion, bei der ein Molekül Licht absorbiert und in einen angeregten Zustand übergeführt wird. Bei der Absorption von ultravioletter- oder sichtbarer Strahlung werden schließlich die Elektronen eines Moleküls unter Erhalt von zwei ungepaarten Elektronen aus dem Grundzustand in energetisch höher liegende Zustände angeregt. In der nachfolgenden Tabelle 1 werden die charakteristischen Eigenschaften der UV/VIS-Strahlungen aufgelistet.

Tabelle 1: Charakteristische Eigenschaften von UV/VIS-Strahlungen.^[52]

Farbe	Wellenlänge λ [nm]	Wellenzahl $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Energie E [eV]	Energie E [kcal]	Energie E [kJ · mol ⁻¹]
UVC	250	40000	4.96	114.4	478.6
UVB	300	33333	4.13	95.2	398.5
UVA	350	28572	3.54	81.6	341.6
Violett	400	25000	3.10	71.5	299.1
Blau	450	22222	2.76	63.6	266.3
Grün	500	20000	2.48	57.2	239.3
Gelb	550	18182	2.25	51.9	217.1
Orange	600	16667	2.07	47.7	199.7
Rot	650	15385	1.91	44.0	184.3
Rot	700	14286	1.77	40.8	170.8

Aus der Tabelle 1 ist zu entnehmen, dass mit steigender Wellenlänge die Energie sinkt. Demnach sind Systeme im ultravioletten Bereich kurzweilig und daher energiereicher als sichtbare Farben, deren Wellenlängen zwischen 400 und 750 nm liegen.

Die Prozesse der Absorption eines Photons und deren Folgen sind in der Chemie von wichtiger Bedeutung. Die Frage, die es zu beantworten gilt, ist, inwieweit die Anregung eines Moleküls

für eine chemische Reaktion verwendet werden kann. Um diese Frage ausreichend zu erfassen, wird im folgenden Abschnitt zunächst der Aufbau organischer Moleküle diskutiert. Im Anschluss darauf werden die verschiedenen Übergänge näher erläutert, die in einem chemischen Prozess stattfinden und wie diese mit der Photokatalyse eines Photosensibilisators zusammenhängen.

3.1.2.1 Aufbau organischer Moleküle

In der Organischen Chemie ist es wichtig Reaktionsbedingungen zu wählen, die mild und umweltschonend verlaufen. Licht spielt bei dieser Art von Reaktionen eine große Rolle, da es sich hierbei um eine reichlich vorhandene und erneuerbare Energiequelle handelt.

Damit organische Moleküle mit den im Folgenden dargestellten photochemischen Methoden interagieren können, müssen sie bestimmte Merkmale und Kriterien erfüllen. Denn durch die Aufnahme oder Abgabe von Energie ändern sich auch die charakteristischen Eigenschaften eines Moleküls. Eine Photokatalyse kann nur dann stattfinden, wenn die verwendeten Moleküle Lichtenergie im ultravioletten oder sichtbaren Wellenlängenbereich aufnehmen können.^[53] Bei den Molekülen, die diesen Kriterien gerecht werden, handelt es sich um Farbstoffmoleküle.

Farbstoffmoleküle sind Organische Moleküle, die sichtbares Licht absorbieren können und die Fähigkeit besitzen, vom elektronischen Grundzustand in einen angeregten elektronischen Zustand überzugehen. Dabei entspricht die Elektronenanregungsenergie der Differenz der Energien der beiden Zustände. Das daraus resultierende Lichtabsorptions-spektrum besteht aus sich überlagernden Banden unterschiedlicher Intensität, die die Elektronenübergänge widerspiegeln. Für die Farbigkeit sind vor allem die Übergänge zwischen den verschiedenen Zuständen der Elektronen verantwortlich.^[8a]

Gemäß der Planckschen Formel^[54], sowie der Energieäquivalenz gegenüber der Wellenlänge, kann berechnet werden, mit welcher Lichtwellenlänge ein Molekül angeregt werden kann. Dabei muss das eingestrahelte Licht genug Energie zur Verfügung stellen, sodass in dem Molekül Elektronen angeregt und von dem bindenden in das energiereichere antibindende Energieniveau angehoben werden können. Die Formel, mit der die bei der Anregung aufgenommene Energie berechnet werden kann, lautet wie folgt:

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

Gl. 1

Es gilt, dass je niedriger die Anregungsenergie ist, desto längerwellig ist auch die Absorption. Besitzt ein Molekül eine durchgehende Konjugation in seinem Mehrfachbindungssystem, wird dieses als Chromophor bezeichnet. Nimmt die π -Konjugation zu, so steigt auch der spektrale Absorptionsquerschnitt des Farbstoffmoleküls an. Durch verschiedene funktionelle Gruppen kann das Absorptionsmaximum eines Moleküls verschoben werden. Eine

Verschiebung zu längeren Wellenlängen wird auch als bathochromer, eine Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen als hypsochromer Effekt beschrieben.^[55]

Aus diesen Übergängen resultiert die Farbgebung eines Moleküls. Chromophore absorbieren weißes Licht in einem bestimmten Spektralbereich. Der Rest des Spektrums wird entweder durchgelassen oder reflektiert. Bei der Farbe, die durch das Auge wahrgenommen werden kann, handelt es sich um die Komplementärfarbe.^[56] In der nachfolgenden Tabelle 2 werden die Wellenlängenbereiche aufgezählt und die dazugehörige Farbe, sowie Komplementärfarbe dargestellt.^[57]

Tabelle 2: Spektralbereich und Farbigkeit eines Moleküls und deren vom Auge wahrgenommene Komplementärfarbe.^[57]

Wellenlängenbereich ν [nm]	Farbigkeit	Komplementärfarbe
380 – 430	Violett	Gelbgrün
430 – 480	Blau	Gelb
480 – 490	Grünblau	Orange
490 – 500	Blaugrün	Rot
500 – 560	Grün	Purpur
560 – 580	Gelbgrün	Violett
580 – 595	Gelb	Blau
595 – 605	Orange	Grünblau
605 – 750	Rot	Blaugrün
750 – 770	Purpur	Grün

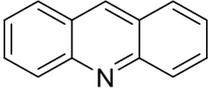
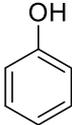
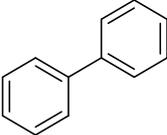
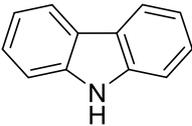
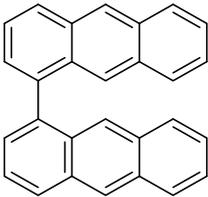
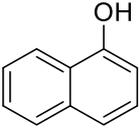
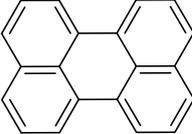
Die Informationen, inwiefern ein Molekül Licht aufnehmen kann und bei welcher elektromagnetischen Strahlung die Absorption stattfindet, können anhand einiger Experimente via UV/VIS-Spektroskopie festgestellt werden. Die daraus resultierenden Ergebnisse können anhand des Lambert-Beerschen Gesetz definiert werden. Die dafür benötigte Formel lautet wie folgt:

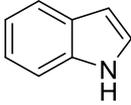
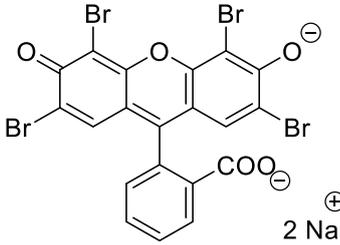
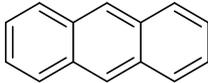
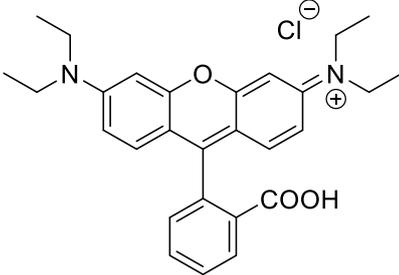
$$A(\lambda) = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot d \quad \text{Gl. 2}$$

Aus dieser Formel geht hervor, dass die Absorbanz (A) in Abhängigkeit der Wellenlänge (λ) gleich dem natürlichen Logarithmus (\log_{10}) aus dem Verhältnis eingestrahelter (I_0) und

transmittierter (I) Strahlleistung ist. Die Absorbanz kann zudem aus der Multiplikation des Absorptionskoeffizienten ($\epsilon(\lambda)$ [$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]), Konzentration (c [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$]) der Probe und Schichtdicke (d ^[58]) berechnet werden.^[50] Aus dieser Gleichung wird deutlich, dass zwischen der Absorbanz und der Konzentration der Probe ein linearer Zusammenhang besteht. Ist die Konzentration zu hoch, kann es zu Aggregationseffekten kommen, die wiederum zu Fehlern in den Messungen führen. Damit ein elektronischer Übergang wahrscheinlich ist, muss der Absorptionskoeffizient hoch sein. Bei niedrigen Werten ist der Übergang schwach (z.B. $n \rightarrow \pi^*$) und ist aufgrund der Symmetrieregeln verboten, während starke Übergänge quantenmechanisch (z.B. $\pi \rightarrow \pi^*$) erlaubt sind.^[59]

Tabelle 3: Auflistung verschiedener Verbindungen und deren Absorptionskoeffizienten.^[59a]

Verbindung	Absorptionskoeffizient ϵ [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]	Verbindung	Absorptionskoeffizient ϵ [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
 Benzol	≈ 200	 Acridin	≈ 12000
 Phenol	≈ 2000	 Biphenyl	≈ 16000
 Carbazol	≈ 4200	 Bianthryl	≈ 24000
 1-Naphthol	≈ 5400	 Perylen	≈ 34000

Verbindung	Absorptionskoeffizient ϵ [l · mol ⁻¹ · cm ⁻¹]	Verbindung	Absorptionskoeffizient ϵ [l · mol ⁻¹ · cm ⁻¹]
 Indol	≈ 5500	 Eosin Y	≈ 90000
 Anthracen	≈ 10000	 Rhodamin B	≈ 105000

Aus Tabelle 3 geht hervor, dass mit steigender π -Konjugation auch der Wert des Absorptionskoeffizienten steigt. Je nach Aufbau und funktioneller Gruppe eines Moleküls ändern sich die photophysikalischen Eigenschaften.

Nachdem nun der Aufbau organischer Farbstoffe diskutiert wurde, werden im nachfolgenden Kapitel die photochemischen Prozesse erläutert, die ein Chromophor unter bestimmten Bedingungen eingehen kann.

3.1.2.2 Grundlagen photochemischer Prozesse

Die Photochemie beschreibt chemische Reaktionen, die durch Einwirkung ultravioletter oder sichtbarer elektromagnetischer Strahlung, sowie Infrarotstrahlung initiiert werden können. Die Voraussetzung für photochemische Reaktionen besteht darin, dass, wie bereits beschrieben, ein Molekül in der Lage ist, Strahlung zu absorbieren. Wie im vorherigen Kapitel bereits erläutert, kann durch die Anregung einer passenden Wellenlänge ein Molekül aus dem Grundzustand in einen elektronisch angeregten Zustand übergeführt werden. Dieser Übergang erfolgt im Allgemeinen innerhalb von 10^{-15} Sekunden.^[60]

Dabei kann eine Aussage über die Wahrscheinlichkeit der Übergänge mit Hilfe des Franck-Condon-Prinzips gestellt werden. Dieses Prinzip besagt, dass die wahrscheinlichsten Übergänge dann stattfinden, wenn die Kernkonfiguration und das Schwingungsverhalten ähnlich sind.^[61]

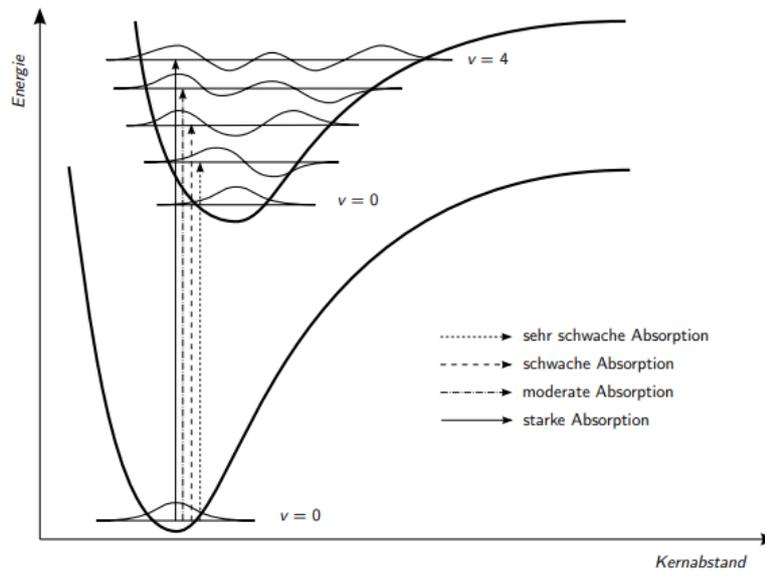


Abbildung 27: Franck-Condon-Prinzip.^[61] Dargestellt werden zwei elektronische Zustände eines Moleküls und deren Übergänge. Unten wird der Grundzustand abgebildet, während der angeregte Zustand im oberen Bereich dargestellt wird.

In Abbildung 27 sind zwei verschiedene elektronische Zustände dargestellt, zum einen der Grundzustand und zum anderen der energetisch höher gelegene elektronisch angeregte Zustand. Die Zustände werden unterteilt in verschiedene Vibrationszustände, die mit v gekennzeichnet werden.^[62] Anhand der Pfeile wird die Absorption aus dem Grundzustand in den angeregten Zustand gezeigt. Dabei wird deutlich, dass die Intensität der Absorption unterschiedlich ist, je nachdem in welchen Vibrationszustand übergegangen wird. Die dargestellten Übergänge werden im Folgenden näher erläutert und können durch das Jablonski-Diagramm veranschaulicht werden. Hierbei werden die Prozesse der Fluoreszenz und Phosphoreszenz und deren Rolle in der UV/VIS-Spektroskopie dargestellt.

Das Jablonski-Diagramm stellt die Energiezustände eines Moleküls in einem Termschema zusammen. Der Energiegehalt eines Moleküls wird durch die Translations-, Rotations-, Schwingungs- sowie der Elektronenenergie beschrieben. Für die Überschaubarkeit des Diagramms wurden die Rotationsniveaus nicht dargestellt. Zwischen den einzelnen Zuständen können Übergänge stattfinden. Die verschiedenen Übergänge der Elektronen werden durch unterschiedlich gestaltete Pfeile dargestellt. Gerade Pfeile (\longrightarrow) kennzeichnen die Absorption oder Emission von Photonen, während strahlungslose Prozesse durch gewellte Pfeile (\rightsquigarrow) visualisiert werden. In Abbildung 28 werden diese Energiezustände auf der Ordinate des Jablonski-Diagramms abgebildet, während der Abszisse keine physikalische Bedeutung zugutekommt. Die Elektronenniveaus werden unterteilt in Singulett-Zustände wie S_0 und S_1 sowie Triplett-Zustände wie T_1 . S_0 ist der Grundzustand und S_1 sowie T_1 die angeregten Zustände im Termschema.

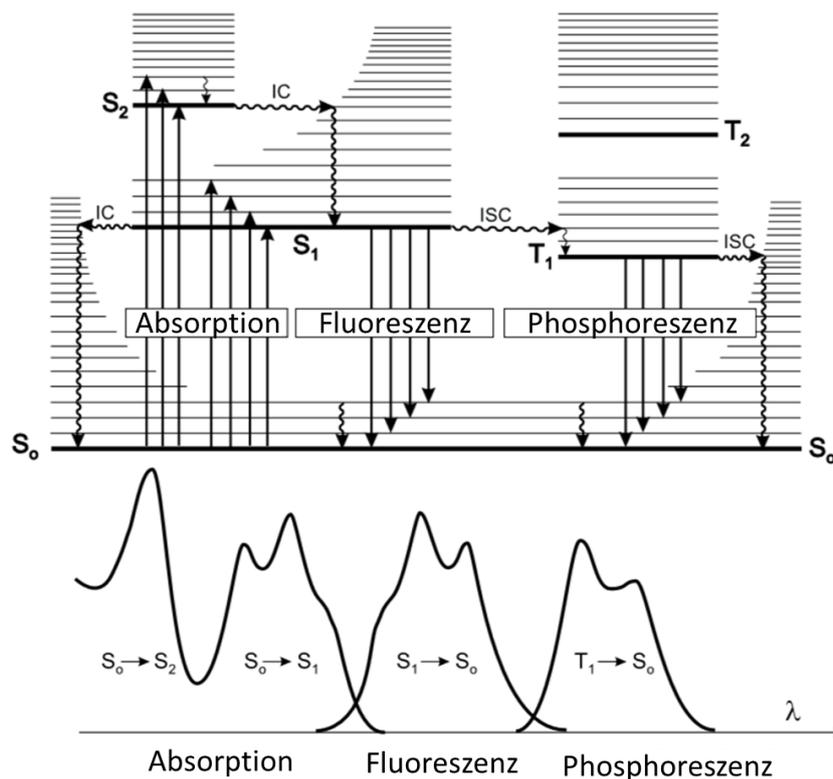


Abbildung 28: Jablonski-Diagramm^[59a]. Gezeigt sind die Singulett-, sowie Triplett-Niveaus; Die Absorption durch Licht, das Intersystemcrossing ISC, die Fluoreszenz und Phosphoreszenz.

Singulett-Zustände besitzen antiparallel ausgerichtete Spins mit einem Gesamt-Spin-Moment von Null, während bei einem Triplett-Zustand die Spins antiparallel zueinander ausgerichtet sind und somit ein Spin-Moment von Eins ergeben.^[63] Zunächst erfolgt eine Absorption, bei der das Molekül Strahlungsenergie aufnimmt, wobei eine Anregung vom Grundzustand S_0 in den Schwingungszustand des angeregten Elektronen-Zustands S_1 stattfindet. Hierbei steht die Intensität des Schwingungsspektrums in Abhängigkeit des Franck-Condon-Prinzips und ist häufig charakteristisch für bestimmte Organische Moleküle. Der angeregte Zustand S_1 dient als Ausgangspunkt für weiterführende Prozesse. Ein möglicher Ablauf stellt die Emission von Energie dar, die in Form von Fluoreszenz auftritt. Das angeregte Molekül im Zustand S_1 kann seine Energie an seine Umgebung abgeben, bis der Schwingungsgrundzustand S_0 erreicht wird. Hierbei bleibt der Spin erhalten. Des Weiteren kann ein Elektron aus dem untersten Zustand S_1 in den höheren Schwingungszustand des Grundzustands S_0 übergehen, ohne dabei Strahlung abzugeben, die Multiplizität ändert sich hierbei nicht. Dies wird als innere Umwandlung bezeichnet. Die Energie wird in Form von Wärme abgegeben, bis das unterste Niveau des Schwingungsgrundzustandes erreicht wird, weshalb es sich hierbei um eine thermische Äquilibriumierung handelt.^[63-64] Neben der Absorption und Emission von Licht zwischen den Singulett-Zuständen S_1 und S_0 kann eine Interkombination in und aus dem Triplett-Zustand T_1 unter Änderung der Multiplizität erfolgen. Der Zustand T_1 kann durch eine Anregung aus

dem Schwingungs-grundzustand S_0 in den Zustand S_1 mit anschließendem *Intersystem Crossing* erreicht werden. Die bei der Interkombination stattfindende Umkehr der Elektronenspins erfordert aufgrund der Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment des Spins und dem dazugehörigen Orbital eine hohe Spin-Bahn-Kopplung der Moleküle. Die Interkombination findet auf einer Zeitskala zwischen 10^{-10} bis 10^{-8} Sekunden statt.^[59a] Die übliche Zeitskala der photophysikalischen Prozesse ist in der nachfolgenden Abbildung 29 zusammengefasst.^[65]

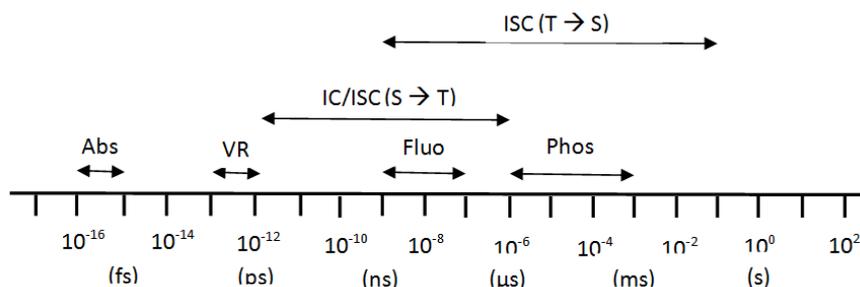


Abbildung 29: Zeitskala photophysikalischer Prozesse. ^[65]

Ein direkter Übergang aus dem Singulett-Grundzustand in den Triplett-Zustand findet nach den Auswahlregeln für elektronische Übergänge nicht statt. Eine Desaktivierung kann aber sowohl aus den angeregten Singulett- oder Triplett-Zuständen stattfinden. Da die Desaktivierung von T_1 nach S_0 Spin-verboten ist, ist die Lebensdauer von Triplett-Zuständen länger als bei Singulett-Zuständen. Das System kann trotzdem mit deutlich längerer Halbwertszeit und unter freierwerdender Energie in Form eines Photons vom Triplett-Zustand in den Singulett-Grundzustand desaktiviert werden. Dieser Vorgang wird als Phosphoreszenz bezeichnet.^[59a] Die aus der Phosphoreszenz und Fluoreszenz gewonnene Energie des zuvor absorbierten Photons entspricht jedoch nicht der Energie des emittierten Photons, da Teile dieser Energie in Form von Schwingungsenergie abgegeben werden. Die dabei entstehende Rotverschiebung bei der Fluoreszenz wird als „Stokes-Shift“ bezeichnet (Siehe Abbildung 30).

[72]

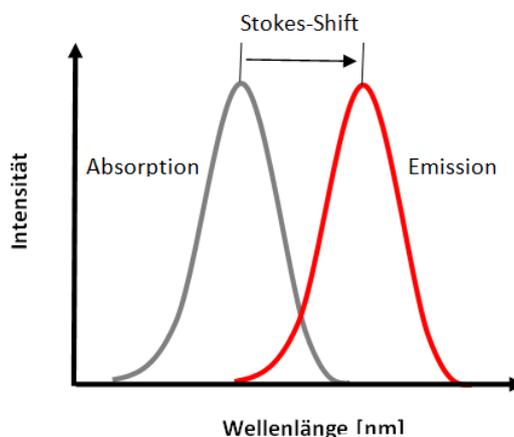


Abbildung 30: Darstellung des Stokes-Shift. Abgebildet sind Absorption und Emission eines Moleküls und deren zugehöriger Stokes-Shift. ^[72]

Die Stokes-Verschiebung entsteht dadurch, dass nach der Absorption eine strahlungslose Relaxation aus dem angeregten elektronischen Zustand in den Schwingungsgrundzustand erfolgt.^[64] Prozesse aus dem Triplett-Zustand sind aufgrund der Spinumkehr 10^6 -mal langsamer und weisen dadurch eine mittlere Lebensdauer auf. Neben den monomolekularen Reaktionen, bei denen die Reaktionen für angeregte Singulett-Zustände meist zu kurz sind, können auch bimolekulare Reaktionen zwischen zwei Teilchen durchgeführt werden. Die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs ist dabei abhängig von der Geschwindigkeitskonstante.^[1] Insgesamt gibt es dabei drei Reaktionsklassen, in denen angeregte Zustände deaktiviert werden können: Energietransferreaktion, Elektronentransferreaktion und Exciplex-Bildung.^[1]

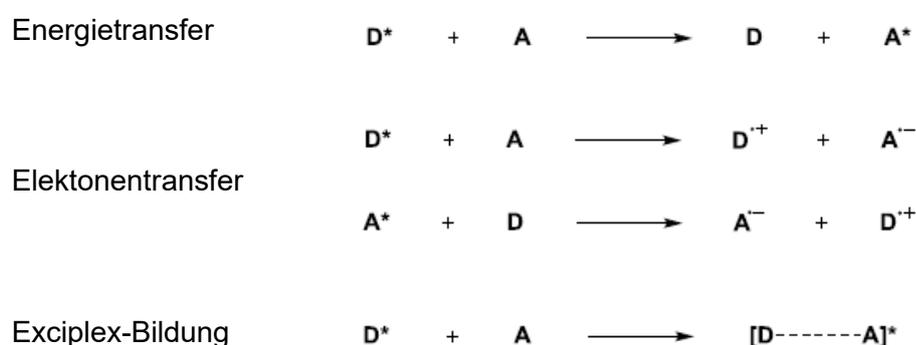


Abbildung 31: Reaktionsklassen zur Desaktivierung angeregter Zustände. ^[1]

Im Grundzustand kann ein angeregter Donor D^* deaktiviert werden, indem die Energie an einen Akzeptor A abgegeben wird. Dieser wird dadurch in einen angeregten Zustand A^* überführt. Bei dieser Energieübertragungsreaktion finden zwei elementare Elektronentransfermechanismen statt, welche auf unterschiedlichen intermolekularen Kopplungen basieren. Zum einen handelt es sich hierbei um den Förster-Resonanzenergietransfer^[66] und zum anderen um den Dexter-Energietransfer.^[67] Bei strahlenden Kopplungen wird davon ausgegangen, dass ein Organisches Molekül Licht aus dem angeregten Zustand emittiert, welches im Anschluss darauf wieder von einem zweiten Molekül absorbiert wird. Neben diesen Systemen sind auch die nichtstrahlenden Prozesse für die Photochemie von Interesse.^[68] Hierbei wird Energie aus optisch aktiven Molekülen auf optisch nicht aktive Moleküle übertragen, was als Photosensibilisierung bezeichnet wird. Bei dem Prozess des nichtstrahlenden Energietransfers handelt es sich um eine Interaktion zwischen einem Donor- und einem Akzeptormolekül. Idealerweise liegen die Energieniveaus der beiden Moleküle so vor, dass aus dem vibronischen Grundzustand des angeregten Donors ein isoenergetischer Transfer in einen höheren vibronischen Zustand des Akzeptors stattfinden kann.^[59a] Die beiden Energietransfermechanismen werden in den folgenden Abschnitten näher erläutert.

Der Dexter-Prozess beschreibt die Energieübertragung zwischen zwei Molekülen, basierend auf dem Austausch von Elektronen und stellt den dominierenden Triplett-Triplett-

Energietransfer dar. Die Gesamtladung der beteiligten Moleküle bleibt dabei unverändert. Der Elektronenaustausch erfolgt durch die räumliche Überlappung der Molekülorbitale von Donor und Akzeptor.^[61]

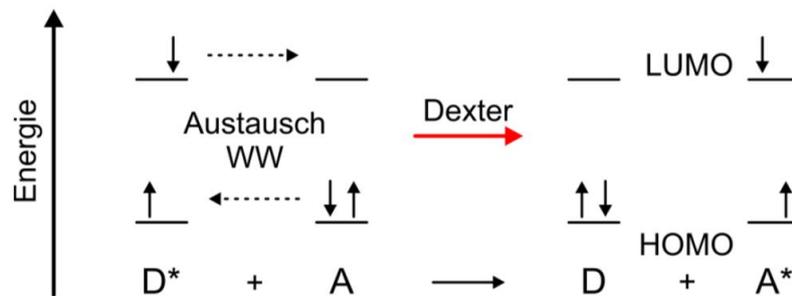


Abbildung 32: Dexter-Energietransfer.^[61] Dargestellt sind die Molekülorbitale von Donor D und Akzeptor A, die durch eine Überlappung unter Austausch von Elektronen zwischen D* und A miteinander interagieren können.

Daraus resultiert, dass die Stärke des Dexter-Energietransfers mit zunehmendem Abstand r zwischen Donor und Akzeptor exponentiell verringert wird.

$$k_{ET} = K \cdot J \cdot e^{-\frac{2r}{L}}$$

Gl. 3

In der abgebildeten Formel wird die Rate des Energietransfers durch k_{ET} dargestellt, während die spezifische Wechselwirkung der Orbitale durch K gekennzeichnet wird. Die Konstante J beschreibt das Integral der sich überlappenden Spektren des Donors und des Akzeptors. L ist die Eindringtiefe der Wellenfunktion in die Umgebung, was auch als Van-der-Waals-Radius bezeichnet wird.^[61]

Der Förster-Resonanzenergietransfer, im Weiteren als FRET bezeichnet, ist ein physikalischer Prozess, der den nichtstrahlenden Übergang von elektronischer Energie zwischen zwei Molekülen beschreibt. Der Mechanismus verläuft über die Dipol-Dipol-Wechselwirkung, auch Coulomb-Wechselwirkung genannt. Die Abgabe der Energie des angeregten Donors D* erfolgt nicht in Form eines Photons, sondern wird strahlungslos auf den Akzeptor A übertragen. Während das Donormolekül D* in seinen Grundzustand D rekombiniert, wird das Akzeptormolekül A in seinen angeregten Zustand A* übergeführt.^[61]

Die Rate des Energietransfers k_{ET} wird in der nachfolgend gezeigten Formel dargestellt.

$$k_{ET} = \frac{1}{\tau_D} \cdot \left(\frac{r_0}{r}\right)^6$$

Gl. 4

Hierbei entspricht τ_D der Lebensdauer des Donors, r_0 der Transferrate und r dem Abstand zwischen dem angeregten Donor D* und dem sich im Grundzustand befindlichen Akzeptor A. Wie aus der Formel zu entnehmen ist, nimmt die Effizienz des Energietransfers mit r^{-6} ab.^[61, 68] Für den Förster-Resonanzenergietransfer besteht prinzipiell die quantenmechanische Eigenschaft, dass der Spin des Donors, als auch der des Akzeptors erhalten

bleibt. Dadurch wird deutlich, dass es sich beim Förster-Mechanismus um einen Singulett-Singulett-Transfer handelt.

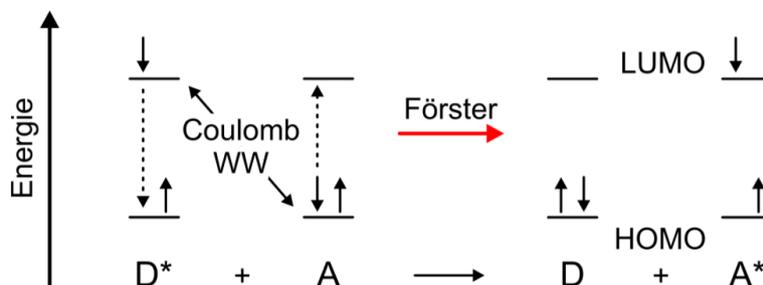


Abbildung 33: Förster-Resonanzenergietransfer (FRET).^[61] Ein angeregter Donor D^* interagiert mit einem Akzeptor A über eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Der angeregte Donator rekombiniert in seinen Grundzustand D , während ein Akzeptor in seinen angeregten Zustand A^* überführt wird.

Die Energieübertragung findet durch einen Überlapp der Wellenlängen statt. Das abgebildete Spektrum in Abbildung 34 skizziert die dafür erforderliche Nähe von Absorption und Emission des Donors, sowie des Akzeptors.^[69]

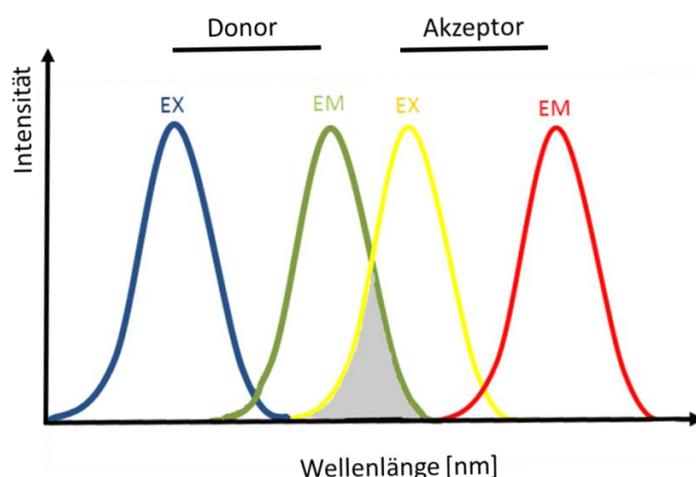


Abbildung 34: Spektrum des Donor-, und Akzeptormoleküls für die Voraussetzung von FRET.^[69]

Damit der Akzeptor die Energie des Donors aufnehmen kann, muss die zu transferierende Energiemenge dem Bereich der Energieaufnahme des Akzeptors entsprechen. Dies ist in der dargestellten Abbildung grau unterlegt und bildet sich aus der Überlappung der Emission des Donors und der Extinktion des Akzeptors.^[69] Neben den Energietransfermechanismen gibt es noch zwei weitere Reaktionsklassen zur Desaktivierung, die im Folgenden erläutert werden.

Bei einem Elektronentransfermechanismus werden Elektronen aus angeregten Zuständen übertragen. Dieser Mechanismus wird auch als photoinduzierter Elektronentransfer, kurz PET, betitelt. Wird ein Elektron vom HOMO in das LUMO angeregt, so werden dadurch insgesamt zwei einfach besetzte MO gebildet, die auch als SOMO (engl. *Single occupied*

molecular orbital) definiert werden. Im Grundzustand findet keine Übertragung zwischen Donor und Akzeptor statt, während nach der Anregung des Donors ein angeregtes Elektron aus dem

energetisch höher liegenden SOMO in das LUMO des Akzeptors übertragen werden kann. Nach Anregung des Akzeptors wiederum kann ein Elektron aus dem HOMO des Donors in das Elektronenloch des angeregten Akzeptors übertragen werden.

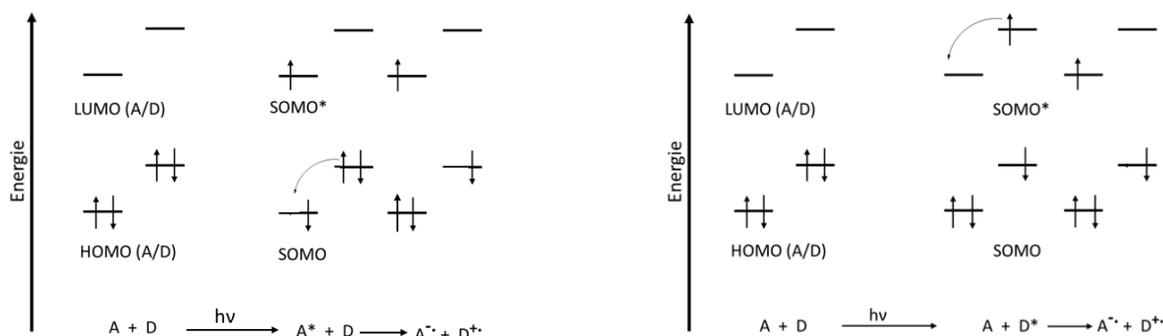


Abbildung 35: Darstellung photoinduzierten Elektronentransfers aus angeregten Zuständen.^[1]

Bei der lichtinduzierten Elektronenübertragung wird elektromagnetische Energie in Coulombenergie umgewandelt, bei der die Kraft zwischen zwei Punktladungen beschrieben wird.

Bei der Exciplexbildung (engl. *Excited Complex*) handelt es sich um einen bimolekularen Prozess, bei der eine angeregte Spezies via Coulombanziehungskräfte mit einem anderen Molekül, welches sich im Grundzustand befindet, einen Komplex bildet. Sind beide Spezies ungleich, so wird von einem Exciplex gesprochen, während es sich bei gleichartigen Spezies um ein Excimer (engl. *Excited Dimer*) handelt.

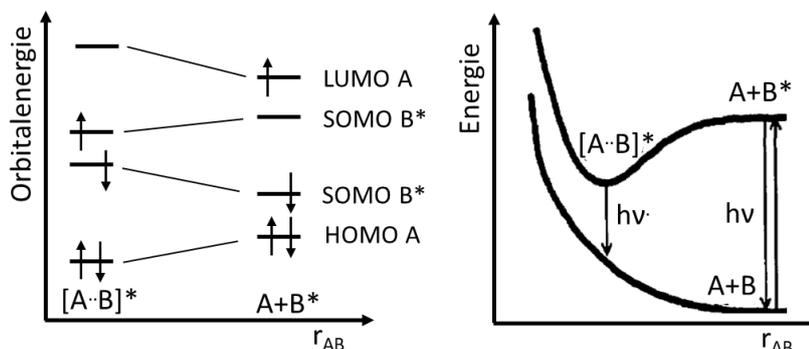


Abbildung 36: Darstellung der Exciplexbildung in einem Energieschema.^[1]

Die Komplexbildung findet dabei nur im angeregten Zustand statt, bei der ein partieller Ladungstransfer zwischen Donor und Akzeptor zustande kommt. Nach Ausbildung einer chemischen Bindung existiert ein Minimum der ortsabhängigen Energie beim Gleichgewichtsabstand der Teilchen, bei der die Anregung nicht mehr nur einem Molekül, sondern dem Exciplex zugeordnet wird.^[1, 70]

3.1.2.3 Photokatalyse

Nachdem der Aufbau organischer Moleküle und die dahinterliegenden photophysikalischen Prozesse näher erläutert wurden, werden nun der Zusammenhang und die Auswirkung der chemischen und physikalischen Komponenten diskutiert. Die Prozesse der Absorption eines Photons und deren Folgen sind in der Chemie von wichtiger Bedeutung. Um zu verstehen, inwieweit die Anregung eines Moleküls für eine chemische Reaktion verwendet werden kann, wird zunächst tiefgründiger auf das Prinzip der Photokatalyse eingegangen. Schon seit über 100 Jahren wird daran geforscht, sichtbares Licht für chemische Reaktionen zu verwenden.^[71]

Dabei kann zwischen photoaktivierbaren katalytischen Prozessen, katalysierten photochemischen Reaktionen sowie photoaktiven Katalysatoren unterschieden werden.^[72]

Das Substrat S wird durch Absorption von Licht in den angeregten Zustand S* überführt. In diesem Zustand ist die Aktivierungsenergie so hoch, dass das Gleichgewicht der chemischen Reaktion schnell auf Seiten des Produktes übergeht.

Wenn Licht als ein zusätzliches Reagenz angesehen wird, muss es demnach auch eine Rückreaktion geben. Diese würde wie folgt aussehen:

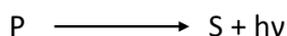


Abbildung 37: Rückreaktion des Produktes P in ein Substrat S bei Annahme, dass Licht (hv) als Reagenz fungiert.

Da bei dieser Reaktion davon ausgegangen werden müsste, dass die gleiche Menge an Energie wieder zurück generiert werden würde, ist solch eine Rückreaktion sehr unrealistisch. Demnach können also mehrere Möglichkeiten bestehen, wie eine Photokatalyse vonstattengeht. Eine Variante wäre aus den Begrifflichkeiten der Chemie zur Katalyse über den Ansatz einer thermischen Reaktion, zur Photokatalyse überzugehen, oder die Reaktionen der Photochemie zu berücksichtigen, die dann zur Photokatalyse führen.^[73] Die heutige Definition der IUPAC beschreibt die Photokatalyse als einen Prozess, bei dem eine Photoreaktion durch einen Katalysator beschleunigt wird. Dies geschieht entweder in seinem Grund- oder in seinem angeregten Zustand und in Wechselwirkung mit dem Initiator oder Katalysator. Die Substanz, die solch einer photosensibilisierten Reaktion beigefügt wird, wird auch als Photokatalysator beschrieben.^[23] Wird Licht als eines der Reagenzien betrachtet, so handelt es sich demnach bei allen angeregten Zuständen der Katalysatoren um Zwischenprodukte. Der elektronisch angeregte Zustand des Katalysator-Reagenz' interagiert mit den verbleibenden Ausgangsstoffen und bildet zunächst Intermediate, bevor schließlich das Produkt generiert werden kann. Der Photokatalysator wird dabei nicht verbraucht, sondern gelangt wieder in seinen Grundzustand, von wo aus dieser wieder als Katalysator für den nächsten Zyklus fungieren kann.

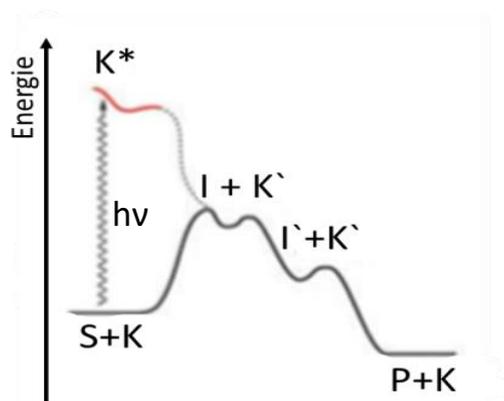


Abbildung 38: Darstellung einer photokatalysierten Reaktion eines Substrats S mit einem Katalysator K (chemisch verändert als K') zu einem Produkt P über Bildung verschiedener Intermediate I.^[74]

Bei photokatalytischen Reaktionen handelt es sich zusammengefasst um Elektronenübertragungsreaktionen, die auch als Photoredox-Reaktionen klassifiziert werden können. Dabei bezieht sich das „Photo-“ auf die Reaktionen mit Licht, während „-redox“ auf die chemischen Prozesse zwischen Donor und Akzeptor hinweisen. Bei einer klassischen Redox-Reaktion interagieren ein Reduktionsmittel (Donor D) sowie ein Oxidationsmittel (Akzeptor A) miteinander. Im ersten Schritt einer Photoredox-Reaktion wird unter Lichteinwirkung ein Photon durch den Photokatalysator PK absorbiert und somit in den angeregten Zustand versetzt. Das dadurch angeregte Photokatalysator-Teilchen PK^* überträgt anschließend ein Elektron auf den Akzeptor A, sodass dieses zur reduzierten Form A^- umgewandelt wird. Der Photokatalysator liegt indes in seiner oxidierten Form PK^+ vor. Daraufhin erfolgt eine weitere Elektronenübertragung durch den Donor D auf den Photokatalysator PK^+ , wobei der Donor D oxidiert wird (D^+) und der Katalysator wieder in seine Ursprungsform gelangt. Dieser Prozess wird in der folgenden Abbildung visualisiert.

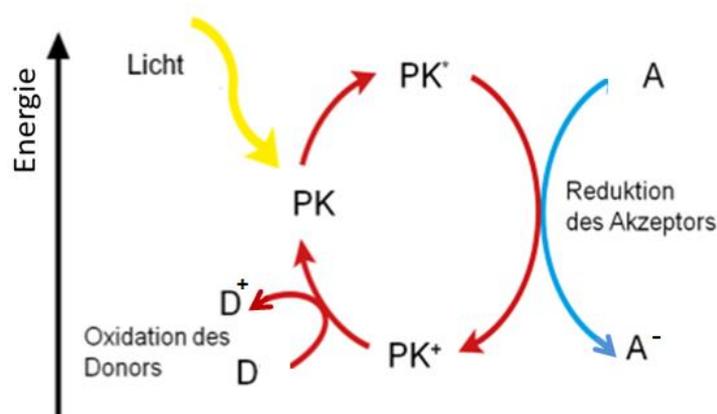


Abbildung 39: Mechanismus einer photokatalysierten Redoxreaktion.

Das zu behandelnde Thema in dieser Dissertation basiert auf solch einer Reaktion, wobei der Fokus auf einer Photooxidation durch Sauerstoff beruht. Um dies näher erläutern zu können,

muss zunächst im folgenden Kapitel auf das Sauerstoff-Atom an sich und die Ausweitung zu einer reaktiven Sauerstoffspezies ROS eingegangen werden.

3.1.2.4 Singulett-Sauerstoff

Sauerstoff ist auf der Erde das häufigste vorkommende Element und kommt in der Natur mit drei Sauerstoff-Isotopen vor: ^{16}O (99,759 %), ^{17}O (0,037 %), ^{18}O (0,204 %).^[75] Die Eigenschaften von Sauerstoff sind auf seine elektronische Struktur zurückzuführen. Es befindet sich im Periodensystem in der sechsten Hauptgruppe und gehört somit den Chalkogenen an. Im Gegensatz zu anderen Molekülen, hat Sauerstoff einen Triplett- als auch einen Grundzustand.^[76] Der Aufbau elementaren Sauerstoffs besteht aus einer gefüllten s-Schale, sowie sechs weiteren Elektronen in der äußeren Valenzschale. Damit die Valenzschale maximal gefüllt ist und somit einen stabilen Zustand erreicht, verbindet sich das Sauerstoff-Atom mit einem weiteren O-Atom mittels Doppelbindung zum O_2 -Molekül. Dieses Molekül kann durch eine Linearkombination der Atomorbitale näher betrachtet werden, wobei die Elektronen des O_2 -Sauerstoffmoleküls in das Energieschema eingetragen werden. Zunächst werden hierbei die zwölf Valenzelektronen nach der Hundschen Regel^[77] und dem Pauli-Prinzip^[78] verteilt. Die 2s-Orbitale σ und σ^* werden mit insgesamt vier Elektronen gefüllt, während die restlichen Elektronen nach der niedrigsten potentiellen Energie auf die 2p-Orbitale verteilt werden. Insgesamt werden vier bindende, sowie drei antibindende Molekülorbitale besetzt. Werden diese Regeln befolgt, so besitzt das Di-Sauerstoffmolekül zwei ungepaarte Elektronen parallelverlaufenden Spins. Somit wird deutlich, dass der Grundzustand des Di-Sauerstoffmoleküls ein Triplett-Zustand ist und somit als $^3\text{O}_2$ gekennzeichnet wird. Durch diesen Zustand kann der diradikalische Charakter des Sauerstoffs verdeutlicht werden, was die Reaktionsfähigkeit dieses Moleküls verringert.^[79]

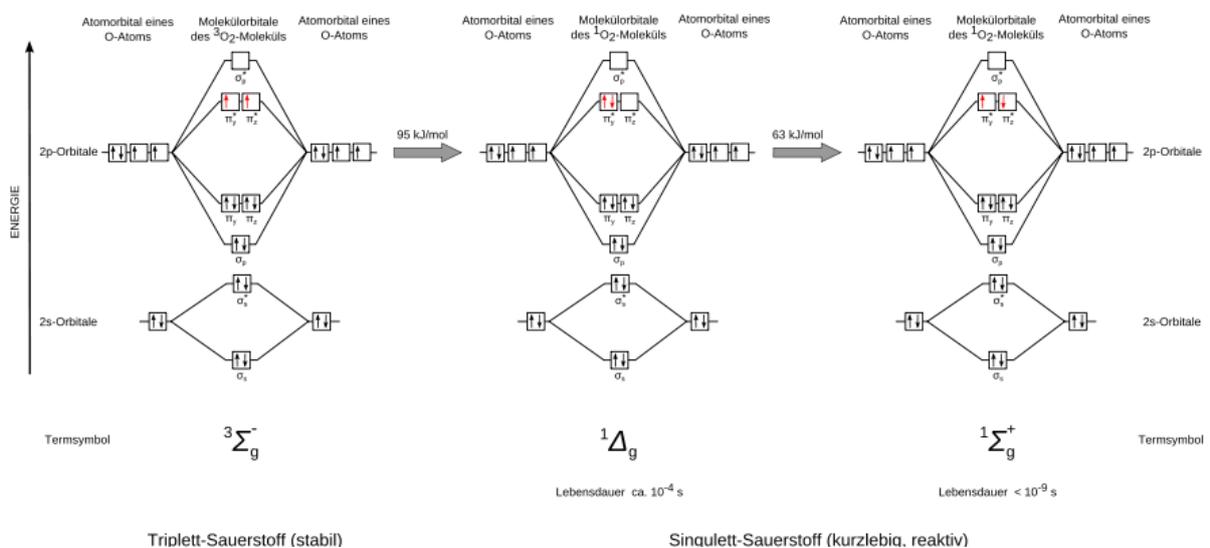


Abbildung 40: Darstellung der Energieschema von Sauerstoff in seinem Triplett (links) und Singulett-Zustand (rechts).^[79]

Deutlich reaktiver sind hingegen Singulett-Sauerstoff-Spezies $^1\text{O}_2$ ^[50], die sich im Allgemeinen nur von der Anordnung ihrer Elektronen in den antibindenden π^* -Orbitalen vom Di-Sauerstoffmolekül unterscheiden. Dabei weisen diese Zustände eine deutlich höhere Energie als im Grundzustand auf. Sauerstoff besitzt zwei verschiedene angeregte Zustände, deren Elektronen entgegen der Hundschen Regel antiparallel ausgerichtet werden. Die beiden angeregten Zustände unterscheiden sich durch ihre Lage der beiden Elektronen. Zum einen befinden sich die Valenzelektronen in jeweils einem (Termsymbol $^1\Delta_g$), oder in beiden (Termsymbol: $^1\Sigma_g$) π^* -Orbitalen. Dabei ist zu beachten, dass der Zustand, bei dem beide Elektronen in beiden π^* -Orbitalen verteilt sind, energetisch ungünstig ist. Somit wird dieser schnell in die energetisch stabilere Variante umgewandelt, bei dem die Elektronen den $^1\Delta_g$ -Zustand erreichen.^[80] Aufgrund seiner hohen Reaktivität und Kurzlebigkeit, wird Singulett-Sauerstoff für den synthetischen Gebrauch auf verschiedene Weisen *in situ* hergestellt. Insgesamt gibt es hierbei zwei relevante Wege, die als Typ I sowie Typ II klassifiziert werden.^[81] Bei der Typ I Reaktion handelt es sich um eine photodynamische Reaktion, bei der molekularer Sauerstoff mit lichtinduzierten Radikalen interagieren. Die für die Reaktion benötigten Radikale können unter anderem durch Elektronenübertragung eines angeregten Farbstoffmoleküls auf ein Substrat erzeugt werden. Die so erzeugten Radikale bilden zusammen mit Sauerstoff eine reaktive Sauerstoff-Spezies (ROS), wie Peroxidradikale ($\text{ROO}\cdot$), Hydroperoxide (ROOH) oder Superoxidanionen (O^{-2}), aus denen schließlich Singulett-Sauerstoff erzeugt werden kann.^[82] Bei der Typ II Reaktion handelt es sich um einen Prozess, bei dem eine direkte Energieübertragung vom angeregten Photosensibilisator auf das Sauerstoff-Molekül stattfindet. Dadurch findet eine Relaxation des Sensibilisators aus dem angeregten T_1 -Zustand in den Grundzustand S_0 statt, während das Sauerstoff-Molekül elektronisch angeregt wird und somit der Singulett-Sauerstoff generiert wird.^[83]

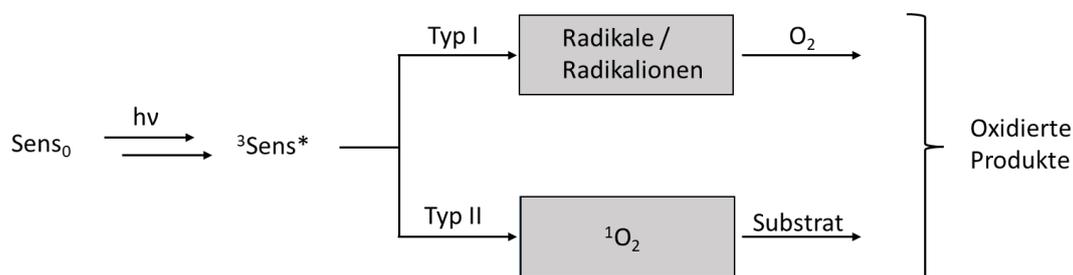


Abbildung 41: Darstellung der beiden möglichen Wege Typ I und Typ II zur Bildung von Singulett-Sauerstoff und anschließender Oxidation.^[83]

Dabei kann die Anregung über einen Ladungsaustausch zwischen dem angeregten Farbstoff und dem im Grundzustand vorliegenden Sauerstoffmolekül als auch über eine direkte Energieübertragung ohne Ladungsaustausch erfolgen.^[84] Die Voraussetzung für die Bildung des Singulett-Sauerstoffs liegt an der Absorption adäquater Strahlung durch den

anzuregenden Photosensibilisator. Dieser wird durch Absorption eines Photons in einen angeregten Singulett-Zustand versetzt.

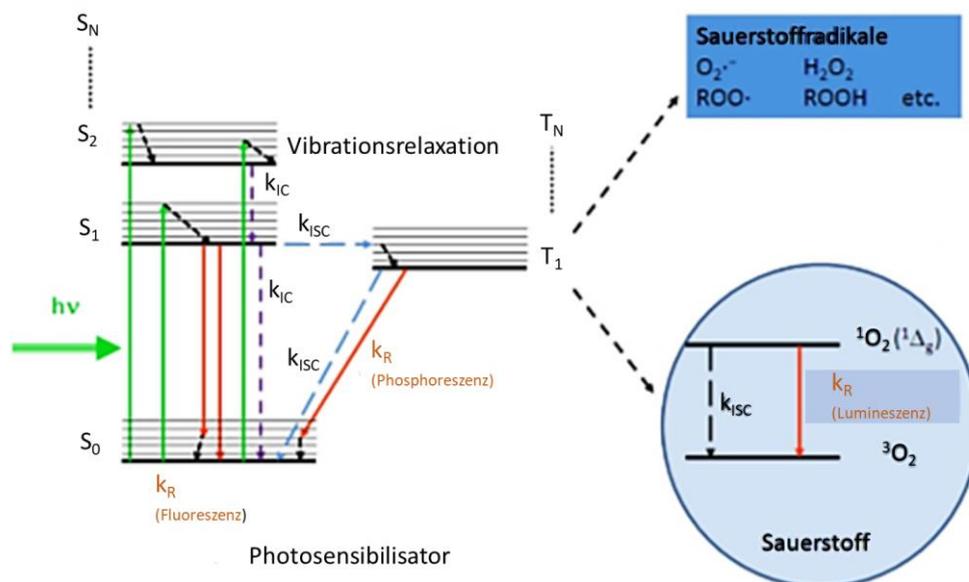


Abbildung 42: Darstellung zur Bildung von Singulett-Sauerstoff durch Bestrahlung des anzuregenden Photosensibilisators. [80, 83]

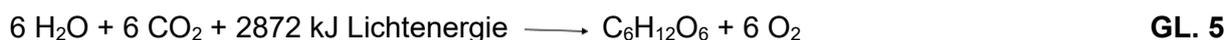
Wurde Singulett-Sauerstoff erzeugt, so gibt es verschiedene Möglichkeiten, diesen von seinem angeregten-, wieder in seinen Grundzustand zu überführen. Die lange Lebensdauer von 1O_2 ist darauf zurückzuführen, dass der Übergang von 1O_2 zu 3O_2 als elektrischer Dipolübergang Spin-verboten ist.^[80] In Lösung sieht dies anders aus, da dort Singulett-Sauerstoff auch nicht-strahlend relaxieren kann, indem Energie über einen Dexter- oder Försterprozess abgegeben werden kann. Dabei kann zwischen einem physikalischen- und chemischen Löschen unterschieden werden. Bei ersterem kollidiert Singulett-Sauerstoff mit einem weiteren Molekül unter Abgabe seiner Energie, wobei 1O_2 in den 3O_2 -Zustand relaxiert. Hierbei wird weder das Sauerstoffmolekül verbraucht noch ein weiteres Photoprodukt gebildet. Es wird zudem zwischen dem Eigenlöschen oder auch der Eigenlöschung, bei dem 1O_2 seine Energie an ein weiteres Sauerstoffmolekül im 3O_2 -Zustand abgibt, sowie dem Fremdlöschen, bei dem die Energie des Singulett-Sauerstoffs an ein anderes Molekül abgegeben wird, unterschieden.

Bei einem chemischen Löschen reagiert 1O_2 mit einem Molekül unter Ausbildung eines neuen Produktmoleküls.^[85] Da in diesem Fall Sauerstoff verbraucht wird und somit ein weiteres Produkt gebildet wird, handelt es sich beim chemischen Löschen um einen irreversiblen Prozess. Es werden reaktive Sauerstoffspezies gebildet.

3.1.3 Photosensibilisatoren

3.1.3.1 Photosensibilisatoren in der Natur

Wie in den vorherigen Kapiteln bereits erläutert, handelt es sich bei einem Photokatalysator um einen Stoff, der durch Anregung geeigneter Wellenlänge Lichtenergie auf ein weiteres Molekül übertragen kann, sodass eine Reaktion katalytisch aktiviert wird. Dabei überträgt der Photosensibilisator Energie auf ein Substrat, welches selbst nicht dazu in der Lage ist Licht zu absorbieren. Durch die Kombination von synthetischem Licht, wie den LEDs, und einem Katalysatorsystem sind viele Möglichkeiten geschaffen worden eine chemische Reaktion in Gang zu bringen. In der Natur kommen solche photochemischen Prozesse häufig vor. Das bekannteste Beispiel hierfür stellt die Photosynthese über den Chromophor Chlorophyll **1** dar. Durch den Prozess der Photosynthese ist es möglich, aus energiereichen Stoffen, mittels Lichtenergie, energiearme Substanzen zu erzeugen und lebensnotwendigen Sauerstoff zu generieren. Durch die Assimilation von Kohlendioxid in den Chloroplasten werden Kohlenhydrate mit folgender Bruttogleichung erzeugt:



Bei dieser Redoxreaktion wird Kohlendioxid zu Kohlenhydraten reduziert, der Energiequelle einer Zelle, während der im Wasser enthaltene Sauerstoff zu elementarem Sauerstoff oxidiert wird.^[86] Die Photosynthese wird durch das Einfangen von Licht in Gang gesetzt und wird in zwei Teilschritten unterteilt, der Photosynthese I und II. Das Photosystem I beschreibt hierbei eine Lichtreaktion, bei der eine elektromagnetische Strahlungsenergie von Chromophoren absorbiert wird, mit anschließender Umwandlung dieser Strahlungsenergie in chemische Energie. Dabei absorbiert beispielsweise der grüne Chromophor Chlorophyll **1** Licht, wobei ein Elektron des Polyen-Systems vom Grundzustand in den angeregten Zustand versetzt wird. Dieser Zustand ist normalerweise nur von kurzer Dauer. Aufgrund eines weiteren Chlorophyllmoleküls **1**, welches das Elektron wiederum aufnimmt, bleibt der angeregte Zustand jedoch länger bestehen. Das Chlorophyllmolekül **1**, welches das Licht zu Beginn absorbierte, ist positiv geladen, während das zweite Molekül, aufgrund des Elektrons, negativ geladen ist. Diese Ladungstrennung erfolgt hierbei innerhalb von zehn Picosekunden. Das Photosystem II ist ein Prozess, bei dem die erzeugte, chemische Energie für die Biosynthese organischer Stoffe verwendet wird. Diese dienen als Energielieferanten und Baumaterialien für die Organismen.^[87] In der Photosynthese sind neben den Chlorophyllmolekülen **1**, auch andere Hilfspigmente enthalten, wie den Carotinoiden (**2**, **3**). Diese werden auch als Lichtsammelkomplexe bezeichnet. Dadurch kann gewährleistet werden, dass ein breiteres Spektrums des Sonnenlichts eingefangen und umgesetzt werden kann.^[87b] Die Aufgaben des Chlorophylls **1** deuten darauf hin, dass es sich hierbei um einen Photosensibilisator handelt. Dies wurde bereits 1871 von dem russischen Botaniker *C. Timiriazeff* postuliert.^[87a]

In den Herbstmonaten wird der Prozess sichtbar, bei denen sich die grünen Blätter erst rot und dann braun verfärben. Es handelt sich hierbei um den Abbau von Chlorophyll **1**. Schätzungsweise werden jährlich um 1.000 Millionen Tonnen Chlorophyll **1**, sowohl auf dem Land, als auch in den Ozeanen zunächst gebildet und anschließend wieder abgebaut.^[88] Welcher Prozess dabei stattfindet und wohin der grüne Farbstoff entschwindet war lange Zeit unklar und konnte erst durch die Strukturaufklärung farbloser Chlorophyll-Kataboliten (NCCs) aufgeklärt werden.^[89] Bei diesen Molekülen handelt es sich um farblose, nicht-fluoreszierende, lineare Tetrapyrrole, die bei seneszenten, also vergilbenden Blättern auftauchen.^[89a, 90] In einem seneszenten Blatt konnten ca. 15 konstitutionell verschiedene NCCs gefunden werden, deren Gemeinsamkeit in dem Tetrapyrrol-Grundgerüst liegen.^[91] Bei dem schrittweisen Abbau von Chlorophyll **1** sind einige Enzyme beteiligt. In frisch vergilbten Blättern werden innerhalb der Chloroplasten zunächst in vivo die Magnesiumionen der Chlorophylle a (**1a**) und b (**1b**) über die Magnesium-Dechelatase entfernt. Das dabei entstandene Phäophorbid a wird im Anschluss durch die Phäo-a-Oxygenase zum roten Abbau-Zwischenprodukt, dem Roten-Chlorophyll-Katabolit (RCC) überführt. Das RCC hat einen geöffneten Chlorinmakroring und ein Sauerstoffatom spezifisch in die neue Formylgruppe eingeführt. Durch die RCC-Reduktase entsteht schließlich der primäre fluoreszente Chlorophyll-Katabolit (pFCC), eine Vorstufe der farblosen NCCs (Siehe Abbildung 43).^[25]

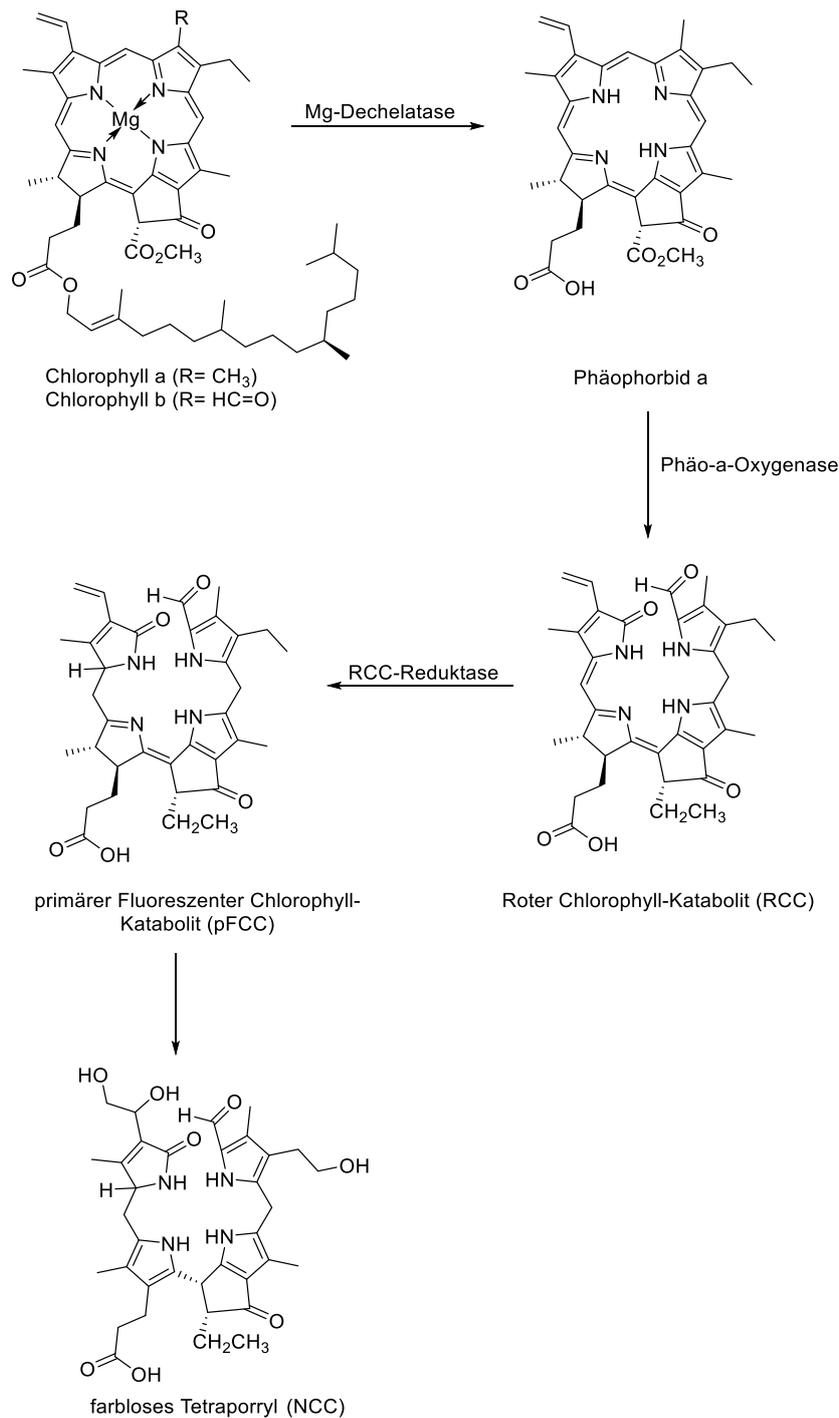


Abbildung 43: In seneszenten Blättern ablaufender Chlorophyll-Abbau. [25]

Diese NCCs wurden von Forschern nicht in den Chloroplasten, sondern in den Vakuolen der Zellen gefunden.^[92] Der Aufenthalt der Zwischenstufen des Chlorophylls in den Zellen wird in der nachfolgenden Abbildung 44 deutlich. Die Chromophore Chlorophyll a (**1a**) und b (**1b**) haben ihren Ursprung im Chloroplasten des Blattes. Der Abbau zu den Molekülen Phäo a, RCC, sowie pFCC findet vermutlich ebenfalls in den Chloroplasten statt. Die diversen Stufen der modifizierten mFCCs sind im Zytosol wiederzufinden und werden in die Vakuolen der Zellen transportiert, wo sie schließlich zu den NCCs isomerisieren (Siehe Abbildung 44).^[25, 93]

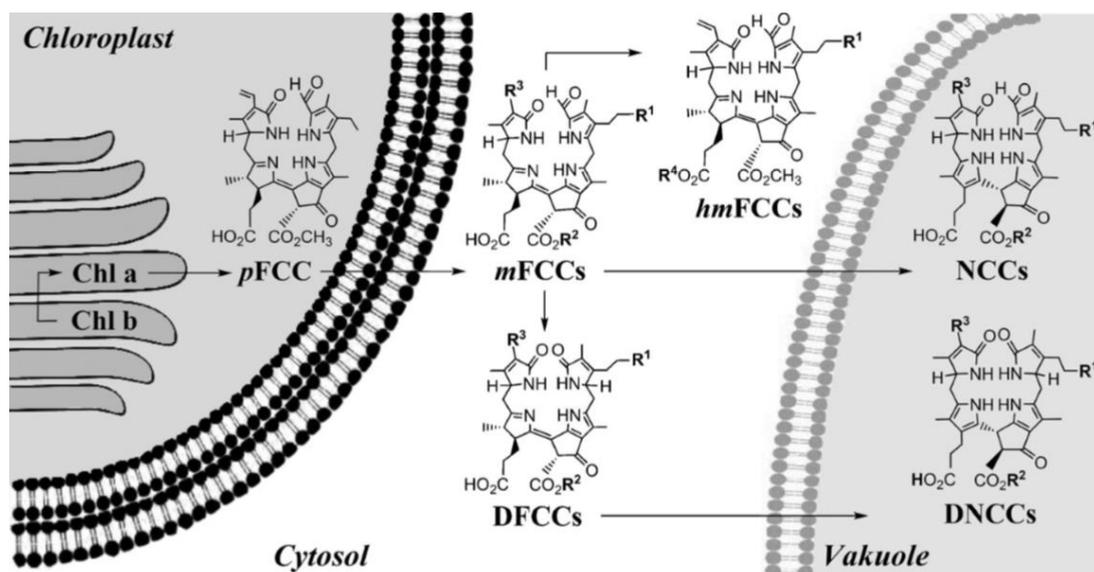


Abbildung 44: Darstellung des Aufenthalts der diversen Stufen der Chromophore in einer Zelle.^[25]

In den letzten Jahren wurde herausgefunden, dass die Zwischenstufen RCC sowie FCC des Abbaus von Chlorophyll sehr gute Photosensibilisatoren darstellen, da sie effizient Singulett-Sauerstoff generieren können.^[89b, 94] Die Bildung von $^1\text{O}_2$ spielt auch für einige Pflanzen eine physiologische Rolle und ist vor allem für immergrüne Pflanzen wichtig, bei denen diese Zwischenstufen bevorzugt vorgefunden wurden.^[95]

3.1.3.2 Organische Photosensibilisatoren

Seit Beginn des 21. Jahrhunderts wird bereits das Gebiet der Photokatalyse näher untersucht.^[96] In der Industrie wurde in den letzten Jahren viel an Photosensibilisatoren geforscht, die mithilfe von sichtbarem Licht chemische Reaktionen katalysieren können.^[97] Wie bereits im vorherigen Kapitel beschrieben, werden solche Reaktionen häufig in der Natur verwendet, weshalb eine Nachahmung solcher Systeme erstrebenswert ist.^[98] Zu den organischen Photokatalysatoren gehören neben den organischen Farbstoffen auch Metallorganische Gerüstverbindungen MOF (engl. *Metal Organic Framework*). MOFs sind kristalline, poröse Materialien, bestehend aus einem Übergangmetall-Knoten und organischen Linkern. Sie können Licht anhand ihrer organischen Komponente oder Metalloxid-Knoten aufnehmen und somit als Photosensibilisatoren fungieren. Aufgrund ihrer großen Oberfläche, einstellbaren Porosität und chemischen Zusammensetzung werden MOFs häufig im Bereich der Katalyse eingesetzt.^[99] Dabei stehen Übergangmetallkomplexe wie Iridium-, als auch Ruthenium-Komplexe im Vordergrund.^[100]

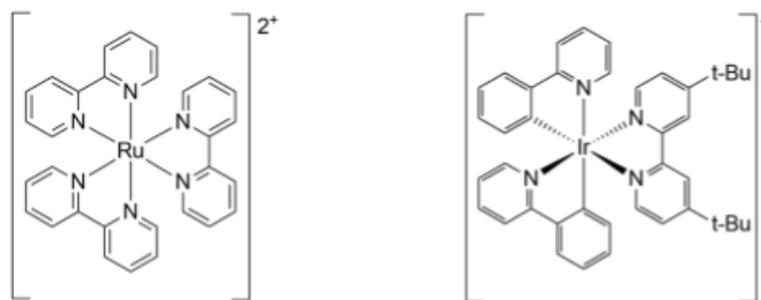
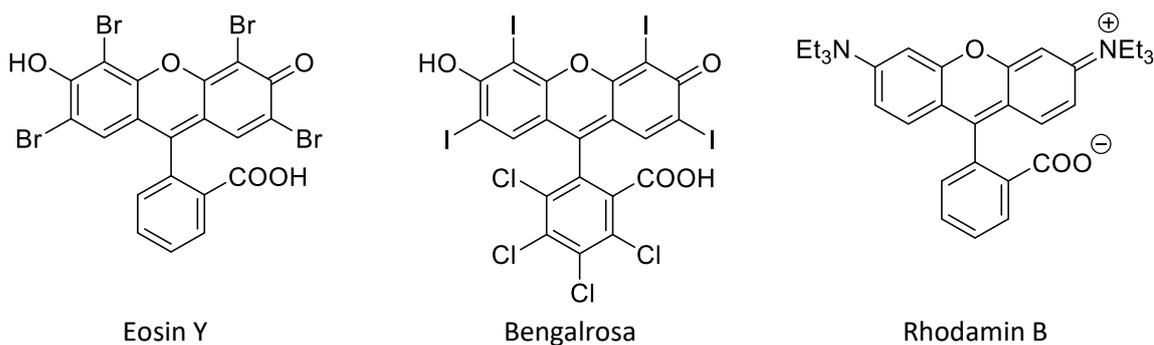


Abbildung 45: Darstellung zweier Übergangsmetallkomplexe als organische Photokatalysatoren. ^[100]

Die beiden Übergangsmetallkomplexe wurden aufgrund ihrer positiv getesteten Eigenschaften für organische Synthesen verwendet. Die beiden Komplexe sind sehr stabile und langlebige Verbindungen, die durch Variation der Liganden an die jeweiligen Synthesen angepasst werden können. Des Weiteren besitzen sie ein Absorptionsmaximum im sichtbaren Bereich und weisen ein für chemische Reaktionen geeignetes Redoxpotential auf. Im Grundzustand handelt es sich bei diesen Komplexen zwar um eher schlechte Einelektronenoxidations- und Reduktionsmittel, in ihrem angeregten Zustand hingegen sind sie sehr wirksam.^[58] Zudem weisen diese Systeme zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten, wie Wasserspaltung, Speicherung von Sonnenenergie, Photovoltaikzellen sowie chemischen Reaktionen auf.^[101] Aufgrund ihrer Übergangsmetalle, sind solche Komplexe jedoch toxisch sowie sehr kostspielig und somit in vielen Bereichen der Industrie nicht einsetzbar. Daher ist es von hohem Interesse, geeignete Photosensibilisatoren zu entwickeln, die nicht auf Metallen, sondern auf organischen Farbstoffmolekülen basieren. Diese sind sowohl günstig in ihrer Anschaffung, als auch dem Konzept der „Grünen Chemie“ gerecht.^[102] Diese Photo-Systeme sollen nicht nur in organischen Lösungsmitteln, sondern auch in Wasser sehr wirksam agieren. Wasser ist sowohl aus ökologischer, als auch aus ökonomischer Sicht ideal für sämtliche Reaktionen.^[103] Seit einigen Jahren werden daher einige verschiedene wasserlösliche Farbstoffklassen auf ihre photochemischen Eigenschaften getestet. In der heutigen Forschung konnten sich schon einige Farbstoffe, wie Xanthenfarbstoffe^[104], Acridinfarbstoffe^[105], Phenazine^[106] oder Anthrachinone durchsetzen.^[107] Einige Beispiele werden in der folgenden Abbildung 46 dargestellt.



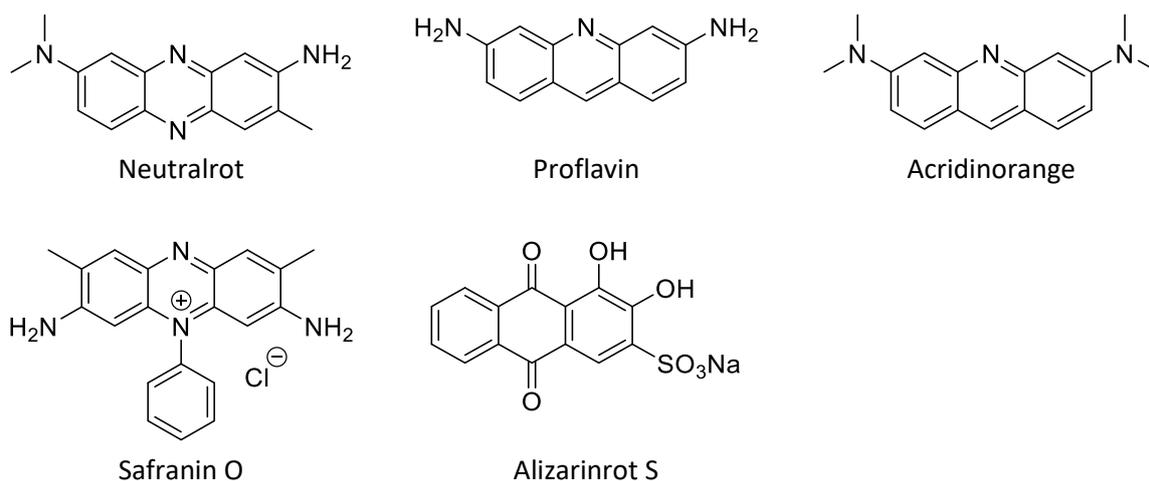


Abbildung 46: Darstellung einiger organischer Photosensibilisatoren und ihre photochemischen Eigenschaften.

Aus diesen organischen Photokatalysatoren kann durch Anregung mit Licht geeigneter Wellenlänge Singulett-Sauerstoff generiert werden, welcher wiederum als Oxidationsmittel für eine chemische Reaktion dienen kann. Die genauen Prozesse wurden bereits in den vorherigen Kapiteln näher erläutert. Aufgrund der modifizierbaren Eigenschaften dieser Sensibilisatoren, waren sie im Fokus der Forschung. Die Photokatalysatoren wurden durch molekulares Designen so geschaffen, dass sowohl ihr physikalischer als auch optischer Charakter verändert und somit den jeweiligen Problemstellungen angepasst werden konnte. Beispielsweise konnten die synthetisierten heterogenen Photokatalysatoren verwendet werden, um molekularen Sauerstoff zu aktivieren^[108], aromatische Boronsäuren zu hydroxylieren^[109], sowie für diverse Dehalogenierungen^[110] oder Photoinitiierungen von radikalischen Polymerisationen zu starten^[111]. Zudem konnten durch diese Systeme Wasserstoff durch Wasserspaltung erzeugt werden.^[112] C(sp²)-C(sp²)-Bindungen wurden üblicherweise durch diverse Übergangsmetalle wie Palladium oder Nickel unter den klassischen Bedingungen wie bei einer *Stille*^[113]-, *Kumada*^[114]-, *Negishi*^[115]-, oder *Suzuki*^[116]-Kupplung katalysiert. Für diese Kreuzkupplungen konnte in den letzten Jahren ein alternativer Weg über die Photochemie etabliert werden. Im Gegensatz zu den klassischen Methoden wurden diese Reaktionen schon bei Raumtemperatur erfolgreich katalysiert, bei denen diverse kostengünstige Farbstoffe als Photokatalysatoren verwendet werden konnten. *König et al.*^[117] präsentierte eine C-H-Arylierung von Heteroatomen mit Aryldiazoniumsalzen unter der Verwendung des Photokatalysators Eosin Y.

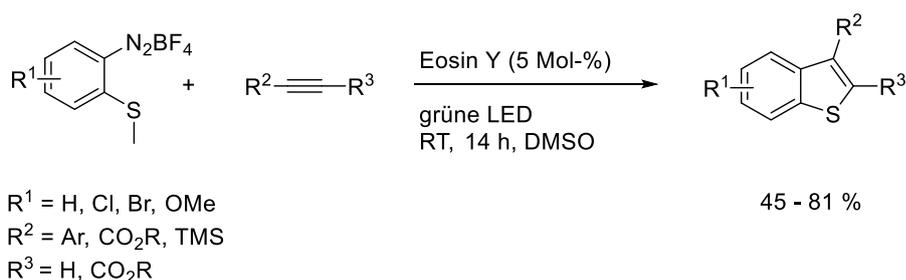


Abbildung 47: Photochemisch katalysierte Reaktion nach *König et al.*^[117]

Das Reaktionsgemisch wurde dabei mit grünem Licht bestrahlt, um den Farbstoff von seinem Grundzustand in den angeregten Zustand zu überführen und die dabei generierte Energie auf ein weiteres Substrat zu übertragen.^[117] In diesem Beispiel wurden Benzothiophene synthetisiert, deren Bedeutung, aufgrund ihrer breiten Anwendung, sowohl in den Bereichen der Biologie^[118], Pharmazie^[119] als auch in der Katalyse^[120] wiederzufinden sind. Durch diese Reaktionen können Arylierungen von Alkenen als auch Alkinen in guten Ausbeuten generiert werden. Die Arbeitsgruppe fand im Jahr 2014 heraus, dass Arylhalogenide durch einen con-PET-Prozess (engl. *consecutive Photoinduced Electron Transfer*) reduziert werden können. Bei diesem Prozess absorbiert der Photosensibilisator bei Bestrahlung mit Licht ein Photon, wobei dieser in den angeregten Zustand versetzt wird. Nimmt dieser ein Elektron von einem Opferelektronendonator auf, so wird ein Radikalanion des Photokatalysators gebildet, der das Elektron auf ein Substrat überträgt. Der Photokatalysator selbst kehrt dabei wieder in seinen Grundzustand zurück. Das gebildete Radikalanion ist unter anderem dazu in der Lage ein weiteres Photon zu

absorbieren und somit einen neuen angeregten Zustand höherer Energie zu erreichen. Durch diesen Prozess wird die Reduktion von Arylhalogeniden schließlich ermöglicht.^[121]

Zur Bildung stabiler Radikalanionen wurde unter anderem der Farbstoff Rhodamin 6G verwendet. Durch Bestrahlung mit grünem Licht, bildet sich ein stabiles Radikalanion im Grundzustand, welches wiederum ein weiteres Photon absorbieren kann, wobei der Xanthenfarbstoff in den angeregten Zustand übergeführt wird. Die Unterschiede in der Reduktionskraft im Grundzustand und angeregten Zustand sind dabei sehr hoch. Die Reaktivität des Katalysators konnte durch Variation der Lichtfarbe beeinflusst und die Produktbildung bei den Reaktionen selektiv gebildet werden. Bei Bestrahlung mit grünem Licht konnten aus den Substraten monosubstituierte C-H-arylierte Produkte gebildet werden, während durch Bestrahlung mit energiereicherem, blauem Licht die disubstituierten Derivate erhalten werden konnten.^[122]

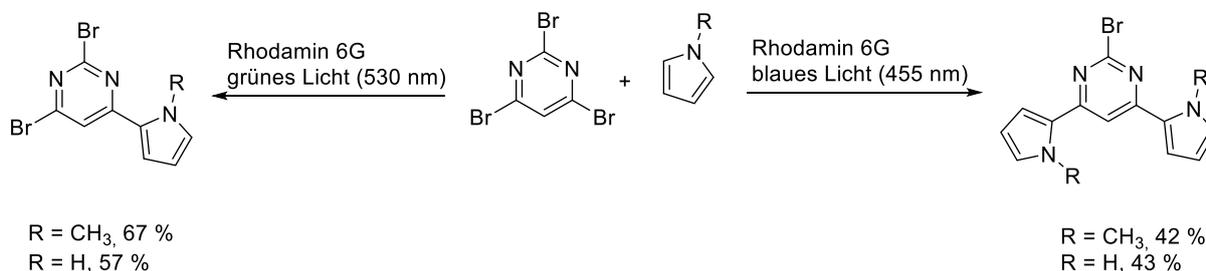


Abbildung 48: Photochemisch katalysierte Reaktionen in Abhängigkeit des sichtbaren Lichts nach König et al.^[122] Ein weiterer Bereich der metallfreien organischen Photosensibilisatoren stellt die Singulett-Sauerstoff vermittelte Oxygenierungsreaktion dar, die 2004 von Albin et al.^[123] durchgeführt wurde. Hierbei wurden Sulfide unter Verwendung von Bengalrosa als Photosensibilisator einer Redoxreaktion unterzogen.^[123]

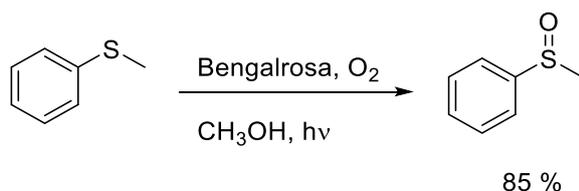


Abbildung 49: Photochemisch katalysierte Reaktion nach *Albini et al.*^[123]

Durch eine selektive aerobe Oxidation eines Sulfids konnte über die lichtinduzierte O₂-Sensibilisierung das entsprechende Sulfoxid synthetisiert werden.

Nachdem dieser Mechanismus veröffentlicht wurde, folgten einige Forscher diesem Beispiel und untersuchten viele Reaktionen, die über solch einen Prozess ablaufen. Aufgrund der milden Bedingungen und nachhaltigen Oxidationsmittel sind solche Syntheserouten sehr bedeutsam.^[124]

Im Jahr 2018 wurde Bengalrosa ebenfalls von den Forschern *Yan et al.*^[125] verwendet. Sie fanden heraus, dass sie diverse Tryptanthrine über die Energietransferroute synthetisieren können. Die Energie des angeregten Photosensibilisators konnte dabei auf das Substrat übertragen werden, sodass das gewünschte Produkt gebildet werden konnte.^[125]

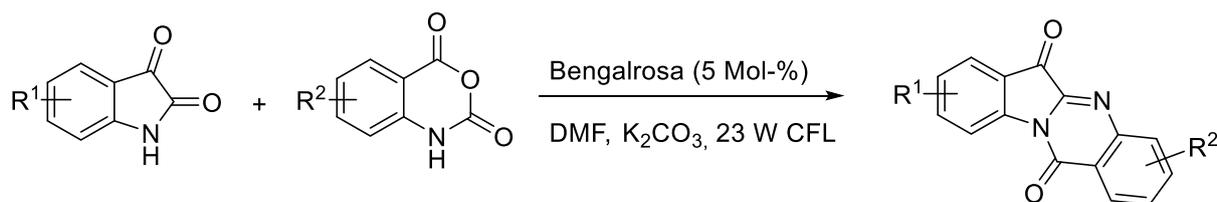


Abbildung 50: Photochemisch katalysierte Reaktion nach *Yan et al.*^[125]

Wie bereits in der Aufgabenstellung erläutert, beschäftigt sich diese Arbeit mit dem photochemischen Abbau von Chlorophyllen **1** und Carotinoiden **2**. In den vorherigen Kapiteln wurden die photophysikalischen Grundlagen, die bei einer photochemischen Reaktion zugrunde liegen näher erläutert, sodass der dahinterliegende Mechanismus einer photokatalysierten Reaktion deutlich wurde. Bereits seit vielen Jahren wurde an dem Thema der organischen Photokatalyse geforscht, weshalb es interessant wäre, diesen Part auf den Bereich der Waschmittelindustrie auszuweiten und die Reaktionen auf die Fleckentfernung anzuwenden. Welche organischen Farbstoffmoleküle im Rahmen dieser Forschungsarbeit verwendet wurden und weshalb, wird in den nachfolgenden Kapiteln dargestellt.

3.2 Ergebnisse und Diskussion

3.2.1 Substrate

3.2.1.1 Extraktion von Chlorophyll a, Chlorophyll b und β -Carotin aus Spinat

Grasflecken gehören zu den hartnäckigsten Flecken im Haushalt und sind bis heute schwierig unter umwelt- und textilschonenden Bedingungen zu entfernen. Ihre grüne Farbe resultiert aus den Chromophoren Chlorophyll a und b **1**. Auch β -Carotin (**2**) ist ein Bestandteil der grünen Pflanzen, auch wenn die orange Farbe durch die intensivere Farbigkeit des Chlorophylls überlagert wird.^[126] Die genannten Chromophore lassen sich in diversen grünen Pflanzenarten und Gemüsesorten wiederfinden und sind somit in einer Vielzahl von Flecken vorhanden. Die Isolierung der Chromophore Chlorophyll a (**1a**), Chlorophyll b (**1b**) und β -Carotin (**2**) erfolgte in dieser Arbeit aus der Extraktion von Spinat.^[127] Dieses grüne Gemüse wurde aufgrund seines vergleichsweise hohen Chlorophyllgehalts ausgewählt. Eine Menge von 100 g Spinat enthält 95.0 mg Chlorophyll a (**1a**) und 20.0 mg Chlorophyll b (**1b**), sowie 3.00 mg β -Carotin (**2**).^[128] Aufgrund der starken Farbigkeit der Chromophore war die Auftrennung der Produkte durch eine Dünnschichtchromatographie bereits mit bloßem Auge gut zu erkennen.

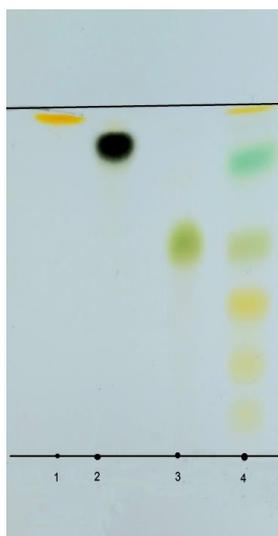
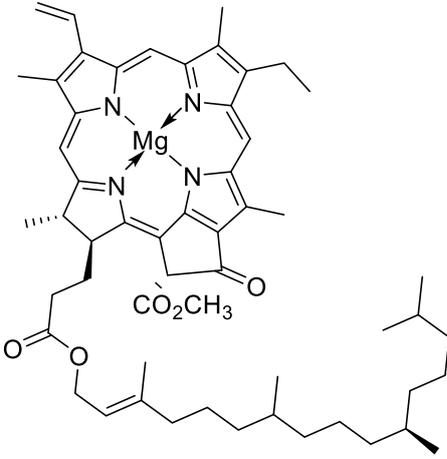
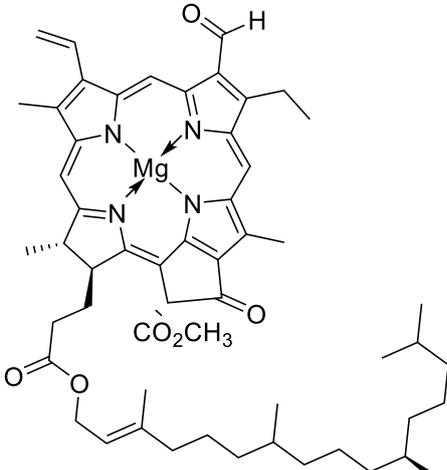
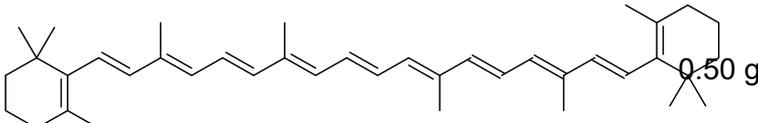


Abbildung 51: Dünnschichtchromatographie aus Spinat-Extrakten. 1) β -Carotin (**2**), 2) Chlorophyll a (**1a**), 3) Chlorophyll b (**1b**), 4) Referenz aus Spinat. Laufmittel: Petrolether/Dioxan, 7:3.

Chlorophyll b (**1b**) wurde als grüner-, Chlorophyll a (**1a**) als blau-grüner-, und β -Carotin (**2**) als oranger Feststoff erhalten.

Tabelle 4: Aus Spinat isolierte Chromophore.

Eintrag	Name	Strukturformel	Ausbeute
1	Chlorophyll a (1a)		0.55 g
2	Chlorophyll b (1b)		0.20 g
3	β -Carotin (2)		0.50 g

Wie in der Dünnschichtchromatographie aus Abbildung 51 abgebildet, sind neben Chlorophyll a (**1a**), Chlorophyll b (**1b**) und β -Carotin (**2**) noch drei zusätzliche Spots zu erkennen. Bei diesen Aufspaltungen handelt es sich um die orange-farbigen Carotinoide *Lutein*, *Violaxanthin* und *Neoxanthin*. Sie gehören zu der Gruppe der *Xanthophylle* und sind neben den *Carotinen* eine weitere wichtige Gruppe der Carotinoide. Ihre Form weist ebenfalls eine terpenartige Struktur auf, besitzen jedoch im Unterschied zu den Carotinen Sauerstoffhaltige Funktionalitäten.^[129] Die Strukturformeln der drei Carotinoid-Derivate sind in der folgenden Abbildung 52 dargestellt.^[15]

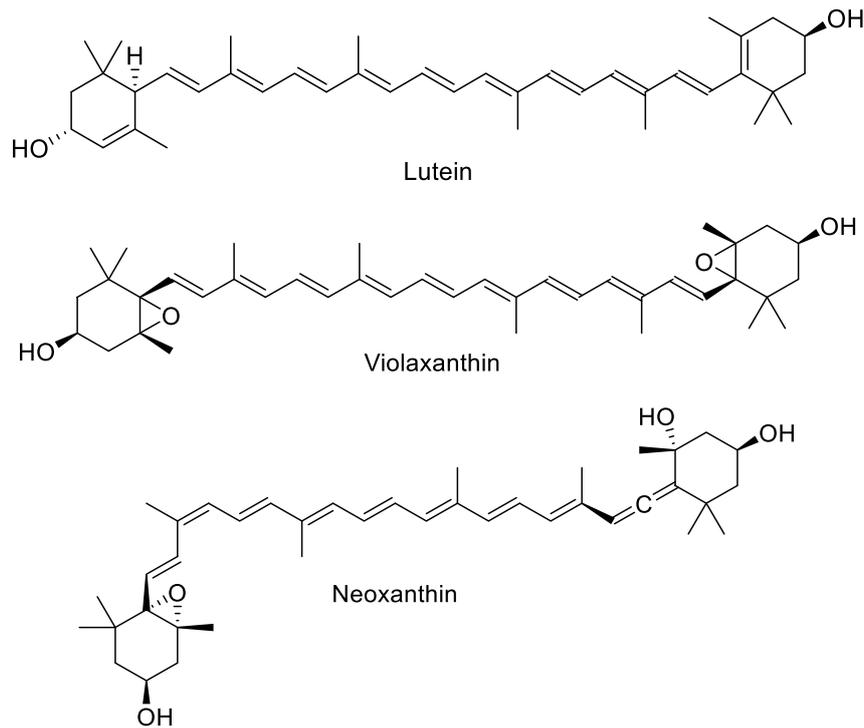


Abbildung 52: Strukturformeln der drei auf der DC sichtbaren Carotinoide Lutein, Violaxanthin und Neoxanthin.

3.2.1.1 Photophysikalische Eigenschaften der Chromophore

Die isolierten Produkte wurden mittels UV/VIS-Spektroskopie untersucht, wobei die dabei erhaltenen Absorptionsspektren die charakteristischen Formen der Substanzen aufweisen. Bei den Chlorophyll-Derivaten **1** werden in den nachfolgenden Absorptionsspektren in Abbildung 53 je ein Absorptionsmaximum sowohl im blauen als auch im roten Spektralbereich ersichtlich. Zwischen diesen Banden liegt die Grünlücke, bei der keine Absorption stattfindet.^[87a] Da im Bereich der Grünlücke kein Licht absorbiert wird, kann diese Farbe durch das menschliche Auge wahrgenommen werden. Obwohl Chlorophyll a (**1a**) und Chlorophyll b (**1b**) sich in ihrer Struktur sehr ähneln, sind die Absorptionsmaxima der beiden Produkte in den UV/VIS-Spektren verschieden.

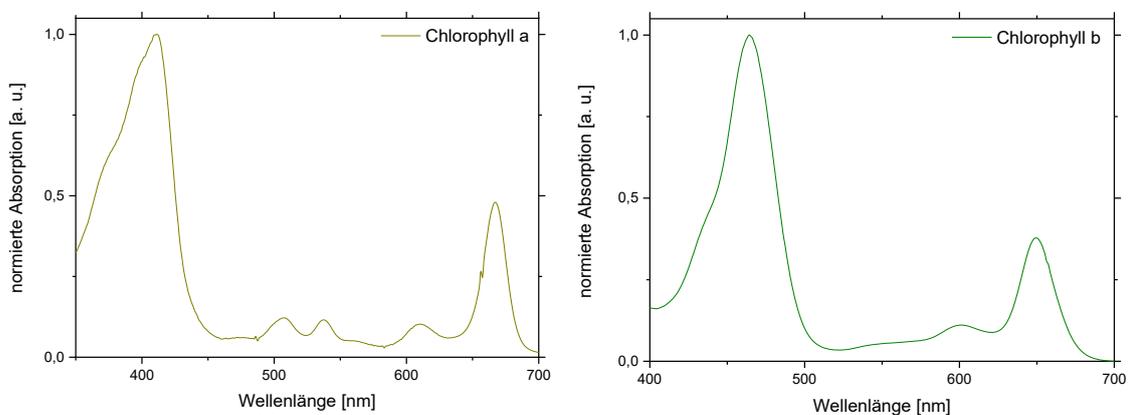


Abbildung 53: UV/VIS-Spektren von Chlorophyll a (**1a**) (links) und Chlorophyll b (**1b**) (rechts). Aufgenommen in Ethanol, $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$.

Das Spektrum von Chlorophyll a (**1a**) besitzt im blauen Bereich ein Absorptionsmaximum bei 402 nm und im roten Bereich ein Maximum bei 664 nm. Im Spektrum von Chlorophyll b (**1b**) sind die Absorptionsmaxima bei 445 nm und 649 nm wiederzufinden. Chlorophylle sind Chelat-Komplexe mit einem Magnesiumion als Zentralion. Das Grundgerüst der Chlorophylle besteht aus einem derivatisierten Porphyrinring mit einer Phytol-Seitenkette. Der Unterschied der beiden Strukturen liegt an den Substituenten des ringförmigen Porphyrins. Chlorophyll a (**1a**) besitzt an der C7-Position eine Methylgruppe, während Chlorophyll b (**1b**) an dieser Position eine Aldehydgruppe aufweist. Diese Variation der funktionellen Gruppe ist für die Verschiebung der Spektren der beiden Chlorophyll-Derivate verantwortlich.

Auch β -Carotin (**2**) weist sein für ein Carotinoid (**2**, **3**) charakteristisches UV/VIS-Spektrum mit einem Absorptionsmaximum im blauen Bereich bei 450 nm und zwei weiteren nicht stark ausgeprägten Neben-Maxima bei 427 und 492 nm auf.

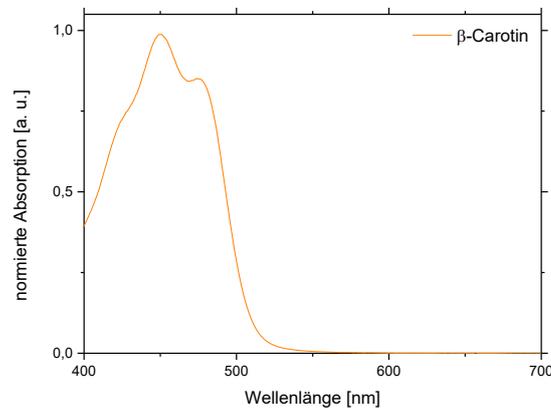


Abbildung 54: UV/VIS-Spektrum von β -Carotin (**2**). Aufgenommen in Ethanol, $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$.

Das UV/VIS-Spektrum erhält seine Form durch die tetraterpenartige Struktur des β -Carotins (**2**). Die orange Farbe dieses Chromophors resultiert aus der Fähigkeit, blaues Licht zu absorbieren. Die Komplementärfarbe von blau ist orange, weshalb β -Carotin (**2**) als orange vom menschlichen Auge wahrgenommen wird.

3.2.1.2 Extraktion von Lycopin aus Tomatenmark

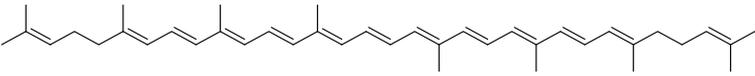
Neben den im vorherigen Abschnitt erläuterten isolierten Substraten, sollte auch der Farbstoff Lycopin (**3**) für diese Arbeit isoliert werden. Als dominierender Farbstoff der Tomate, ist es für die Waschmittelindustrie von großem Interesse, dass dieser Chromophor näher untersucht und textilschonend entfernt wird. Der Anteil an Lycopin (**3**) in der Tomate liegt bei ca. 2.00 mg pro 100 g Frucht und ist je nach Tomatenart und Reifungsprozess variabel.^[130]

Die Isolierung von Lycopin (**3**) erfolgte aus der Extraktion von Tomatenmark, da dies eine große und konzentrierte Menge an Tomaten beinhaltet. Die Dünnschichtchromatographie von Lycopin (**3**) ist in der nachfolgenden Abbildung 55 dargestellt.



Abbildung 55: Dünnschichtchromatographie von Lycopin (**3**). Laufmittel: Petrolether/Dichlormethan, 9:1.

Tabelle 5: Aus Tomatenmark isoliertes Lycopin (**3**).

Eintrag	Name	Strukturformel	Ausbeute
1	Lycopin (3)		1.40 g

Bei dem Molekül Lycopin (**3**) handelt es sich um eine symmetrische, lineare und ungesättigte Kohlenwasserstoffverbindung, bestehend aus 40 Kohlenwasserstoffen sowie 13 Doppelbindungen. Die Strukturformel wurde im Jahr 1932 von *Karree*^[131] beschrieben. Aufgrund der Doppelbindungen im Molekül ist die freie Drehbarkeit der Substituenten um die C-C-Bindung eingeschränkt. Dies führt zu dem Phänomen der *cis-trans*-Isomerisierung, bei der die Polyenkette an den Doppelbindungen jeweils durch eine 180°-Rotation in den beiden Konfigurationen *cis* oder *trans* vorliegen kann. Aufgrund der sterischen Hinderung ist das *trans*-Isomer thermodynamisch stabiler als die *cis*-Form.^[131] Je nach Pflanzenart, liegt Lycopin nicht nur in seiner all-*trans*-Isomerie vor. In der Tomate gibt es beispielsweise auch einen Teil des Lycopins, der in der tetra-*cis*-Form dargestellt wird.^[132]

Die photophysikalischen Eigenschaften des Chromophors werden im nächsten Abschnitt gezeigt.

3.2.1.2.1 Photophysikalische Eigenschaften des Chromophors

Wie alle Carotinoide (**2**, **3**) hat auch das Lycopin (**3**) ein charakteristisches UV/VIS-Spektrum mit drei ausgeprägten Spitzen, die durch mehrere Faktoren bestimmt werden, wie der Anzahl der konjugierten Doppelbindungen oder der Endgruppe der Kohlenstoffkette. Das Haupt-Absorptionsmaximum liegt bei 467 nm.

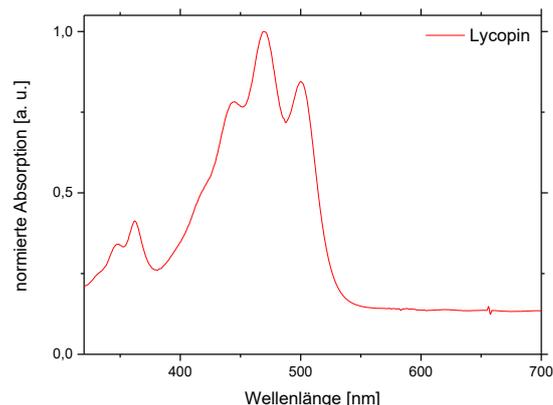


Abbildung 56: UV/VIS-Spektrum von Lycopin (**3**). Aufgenommen in Ethanol, $T = 293\text{ K}$, $c = 10^{-5}\text{ M}$.

In dem abgebildeten Spektrum aus Abbildung 56 wird ersichtlich, dass es sich zum größten Teil um das *all-trans*-Lycopin (**3**) handelt. Aufgrund seines konjugierten Polyen-Systems ist Lycopin (**3**) unter Bedingungen wie Licht- oder Sauerstoffexposition sowie bei erhöhten Temperaturen, oxidationsanfällig.^[133] Die dabei stattfindende Isomerisierung des *all-trans*-Isomers zu seiner *cis*-Form ist unter anderem anhand der Abnahme der Farbintensität oder Verschiebung des Absorptionsmaximums zu erkennen. Das *cis*-Isomer weist im Spektrum ein Absorptionsmaximum bei 357 nm auf. Da Lycopin Licht im blau-grünen Spektralbereich aufnimmt, wird der Chromophor in roter Farbe wahrgenommen.

3.2.2 Photochemische Abbaureaktionen

Nach der Isolation und photophysikalischen Charakterisierung der Chromophore, wurde im nächsten Schritt der Abbau dieser Farbstoffe näher untersucht. Der Abbau fand dabei unter einer photosensibilisierten Reaktion statt. Anhand verschiedener analytischer Studien konnte der Abbau der Farbstoffe Chlorophyll b (**1b**) und β -Carotin (**2**) detektiert werden. Die Oxidation der Substrate sind Literaturbekannt.^{[12] [134]} Daher wurde anhand von UV/VIS-Versuchen zunächst festgestellt, dass die vorher farbigen Chromophore nach den Bestrahlungsreaktionen farblos werden. Die rote Linie des Graphen aus Abbildung 57 zeigt den grünen Chromophor Chlorophyll b (**1b**), während die grüne Linie den oxidierten und somit farblosen Farbstoff, ohne Absorptionsmaximum, darstellt. Die nebenstehende Fotografie repräsentiert die Farbigkeit des Substrats vor und nach der Bestrahlung. Um festzustellen, welches Produkt sich nach der Bestrahlungsreaktion gebildet hat, wurden verschiedene analytische Methoden verwendet. Anhand eines NMR-Spektrums war es schwierig, die genaue Struktur des oxidierten Chlorophylls b (**1b**) zu identifizieren und für eine ESI-Messung war das Produkt zu polar. Daher wurde eine GC-MS-Messung durchgeführt, bei der der Abbau des Phytyl-Rests erkannt werden konnte.

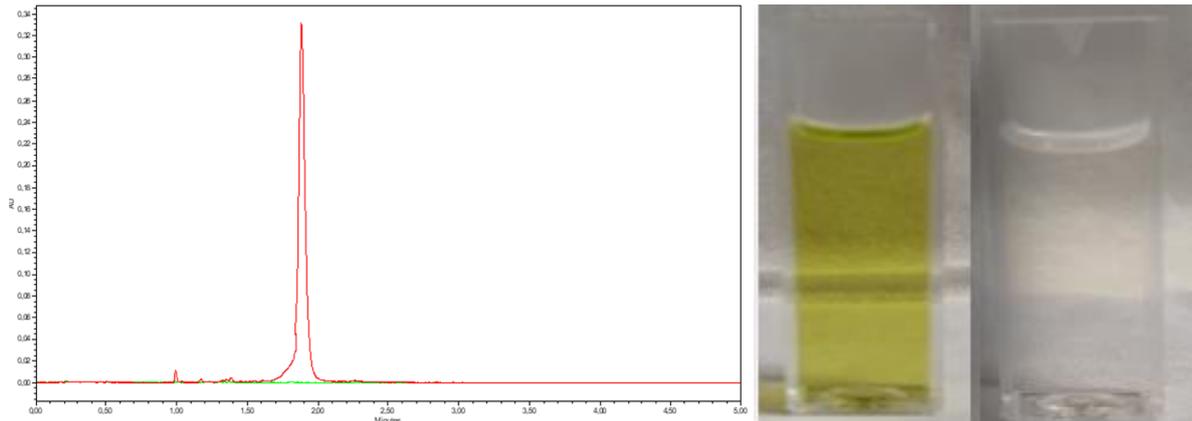
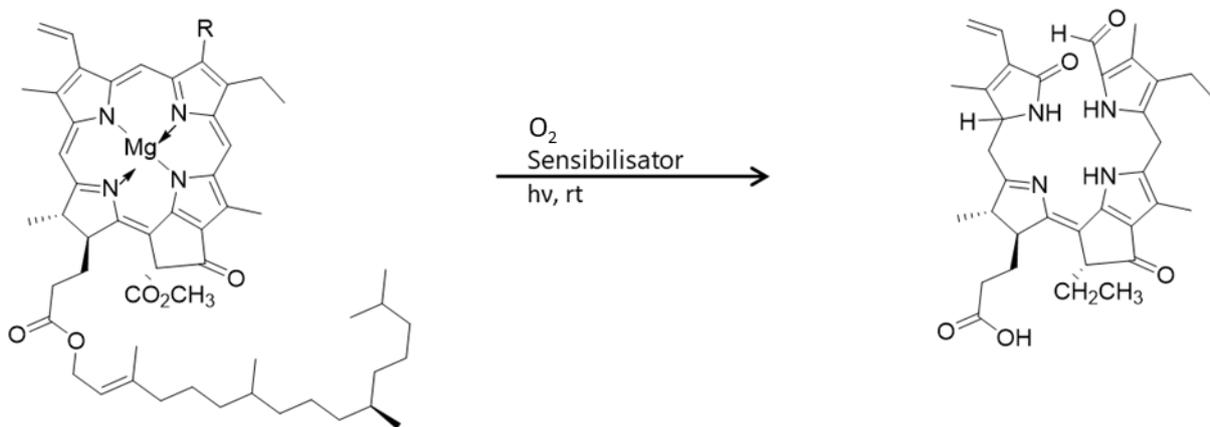


Abbildung 57: Darstellung des Chlorophyll b (**1b**) -Abbaus anhand einer HPLC-UV/VIS-Messung, aufgenommen in Ethanol, $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$.

Bereits 1985 wurde von dem Züricher Botaniker *Philippe Matile* nachgewiesen, dass Chlorophyll **1** in vergilbenden Blättern nicht zu einer farbigen, sondern einer farblosen Verbindung abgebaut wird.^[135] Die Reaktion und das dabei entstandene oxidierte Produkt wird in dem nachfolgenden Schema 3 gezeigt.^[93]



Chlorophyll b R = CHO
Chlorophyll a R = CH₃

Schema 3: Darstellung des Chlorophyll b (**1b**) Abbaus via Bestrahlungsreaktion.^[93]

Nach *Kräutler et al* konnte herausgefunden werden, dass der farblose Ableger des Chlorophylls b (**1b**) aufgrund seiner linearen Tetrapyrrol-Struktur und der daraus folgenden dekonjugierten Pyrroleinheiten als farblos erscheint. Während der Bestrahlung mit Licht öffnet sich der Makroring oxygenolytisch an der oberen meso-Position.^[93]

Die gleichen analytischen Methoden wurden ebenfalls anhand des Chromophors β -Carotin (**2**) vorgenommen. Anhand des gekoppelten HPLC-UV/VIS-Geräts konnte ein Spektrum vor und nach Bestrahlungsreaktion aufgenommen werden. Dies wird in der nachfolgenden Abbildung 58 deutlich.

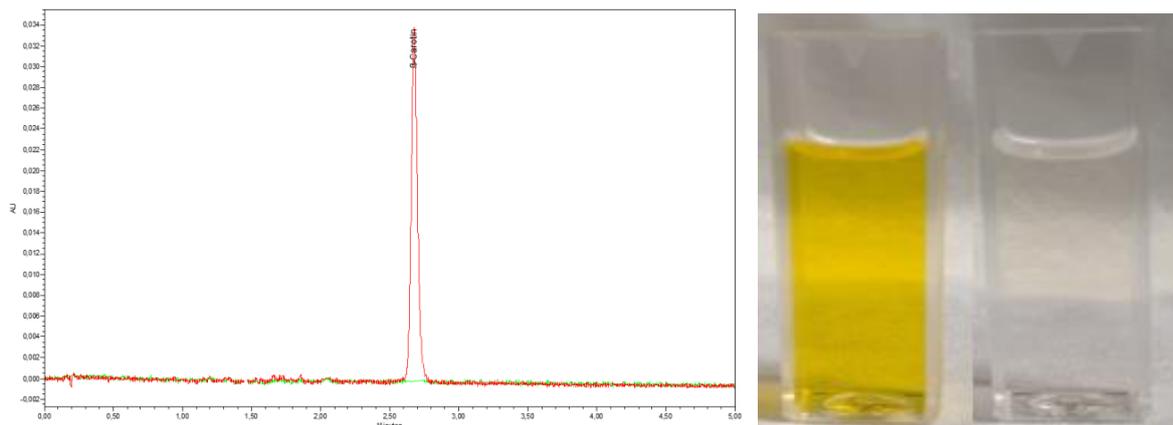
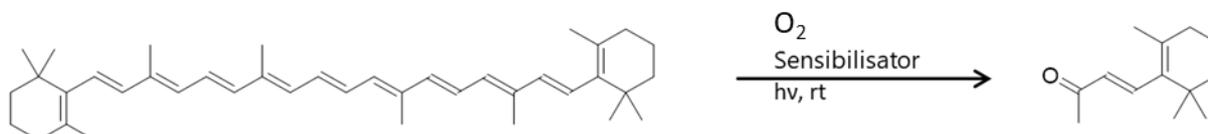


Abbildung 58: Darstellung des β -Carotin (**2**) Abbaus anhand einer HPLC-UV/VIS-Messung aufgenommen in Ethanol, $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$.

Die rote Linie beschreibt hierbei den Zustand des β -Carotins (**2**) vor und die grüne Linie nach der Bestrahlung. Dieses Ergebnis zeigt sich auch in der danebenstehenden Abbildung, bei der der zuvor gelbe Chromophor nach Bestrahlung mit Licht seine Farbigkeit verliert. Nach Durchführung einer GC-MS konnte eine Damascon-ähnliche Verbindung detektiert werden, die auf die β -Ionon-Struktur zurückzuführen ist. Anhand von literarischen Daten kann auf die nachfolgende Reaktion aus Schema 4 geschlossen werden.^[134]



Schema 4: Darstellung des Chlorophyll b (**1b**) Abbaus via Bestrahlungsreaktion.^[134]

Ein wichtiger Parameter für die potenzielle Anwendung der Photokatalysatoren auf Gras- bzw. Tomatenflecken in der Waschmittelindustrie ist die schnelle und effiziente Wirksamkeit. Im Rahmen dieser Arbeit wurden somit verschiedene Photosensibilisatoren auf ihre Wirksamkeit überprüft. Dabei wurden diverse Parameter wie Lichtintensität, Distanz sowie Katalysatormenge variiert und anhand eines Screenings miteinander verglichen, um die geeignetsten Bedingungen herauszufiltern. Die dabei generierten Ergebnisse werden in den nachfolgenden Kapiteln näher erläutert.

3.2.2.1 Screening in Küvetten

Der Abbau der Chromophore Chlorophyll a (**1a**), Chlorophyll b (**1b**), β -Carotin (**2**) sowie Lycopin (**3**) erfolgte auf photochemischem Wege. Hierbei wurden verschiedene Photokatalysatoren ausgewählt und auf ihre Wirkung hinsichtlich der zu untersuchenden farbigen Flecken überprüft. Die Auswahl der Photosensibilisatoren erfolgte aus drei wichtigen Anhaltspunkten, wie der Wasserlöslichkeit, dem Absorptionsmaximum und der Freisetzung

von Singulett-Sauerstoff. Da die Reaktionen in wässrigen Medien stattfinden sollten, um den Waschprozess simulieren zu können, mussten die Photokatalysatoren auf ihre Wasserlöslichkeit hin überprüft und ausgewählt werden. Das zweite Kriterium stellte das Absorptionsmaximum dar. Da der photochemische Abbau bei einer definierten Anregungswellenlänge stattfinden sollte, musste das Absorptionsmaximum der Sensibilisatoren im Einklang mit dem Emissionsmaximum der LED-Leuchten stehen, um eine möglichst effiziente Anregung des Farbstoffmoleküls zu gewährleisten. Erst durch diese Anregung ist es möglich, dass Singulett-Sauerstoff generiert wird, welcher für die Oxidation der Substrate verantwortlich ist. Hierbei wurden zwei verschiedene Versuchsreihen durchgeführt, mit einer blau oder grün emittierenden LED-Lampe. In der ersten Versuchsreihe wurde eine grüne LED-Lampe mit einer Anregungswellenlänge bei 525 nm verwendet. Da in diesem Bereich keine Absorption von Licht der zu untersuchenden Substrate stattfindet, kann die alleinige Anregung der Photosensibilisatoren gewährleistet werden und die daraus resultierende Wirkung untersucht werden. Die direkte Anregung der Substrate wurde damit unterbunden. Die Absorptionsspektren der vier Chromophore sowie das Emissionsspektrum der grünen LED-Lampe werden in der nachfolgenden Abbildung 59 dargestellt.

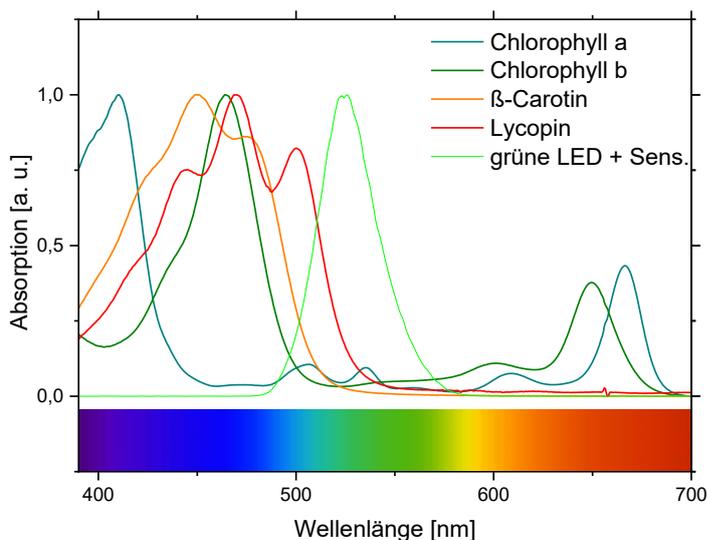


Abbildung 59: UV/VIS-Spektren der Chromophore Chlorophyll a (**1a**), Chlorophyll b (**1b**), β -Carotin (**2**), Lycopin (**3**) sowie das Emissionsspektrum einer grünen LED-Lampe mit einem Maximum bei 525 nm, aufgenommen in Ethanol, $T = 293\text{ K}$, $c = 10^{-5}\text{ M}$.

Durch die Auswahl dieser Reaktionsbedingungen konnte festgestellt werden, dass das Emissionsmaximum der LED-Lampe nicht mit dem Absorptionsmaximum des zu entfernenden Flecks, sondern des Photosensibilisators übereinstimmen musste, um diesen effizient abzubauen. In einer weiteren Versuchsreihe wurde eine blaue LED-Lampe mit einem Emissionsmaximum bei 450 nm verwendet. Hierbei wurde festgestellt, dass die direkte Bestrahlung an den Absorptionsmaxima der Substrate eine erhöhte Wirkung erzielt und dass die Photosensibilisatoren eine wichtige Rolle in diesem Katalysator-System einnehmen. Je

kürzer die Wellenlänge, desto höher die Frequenz und somit auch die Energie. Die UV/VIS-Spektren werden in der nachfolgenden Abbildung 60 dargestellt.

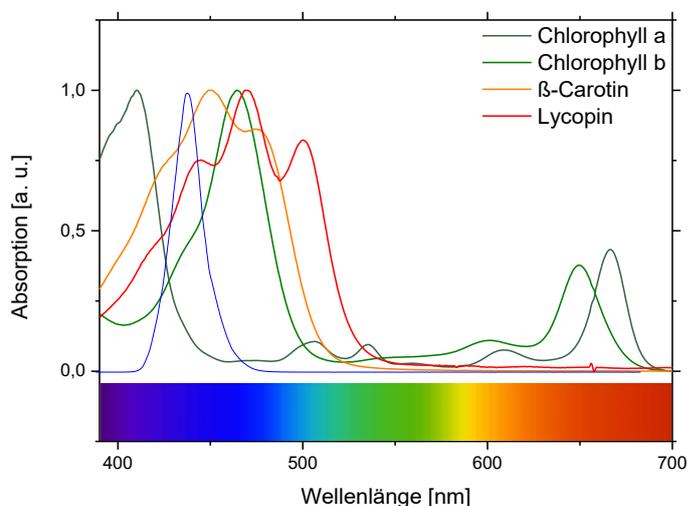


Abbildung 60: UV/VIS-Spektren der Chromophore Chlorophyll a (**1a**), Chlorophyll b (**1b**), β -Carotin (**2**), Lycopin (**3**), sowie das Emissionsspektrum einer blauen LED-Lampe mit einem Maximum bei 450 nm, aufgenommen in Ethanol, $T = 293\text{ K}$, $c = 10^{-5}\text{ M}$.

Der dritte wichtige Punkt stellte die Fähigkeit dar, Singulett-Sauerstoff freisetzen zu können, um die zu entfernenden Chromophore zu oxidieren, das konjugierte π -System zu durchbrechen und somit den Substraten die Farbigkeit zu entziehen. Hierfür wurden Photosensibilisatoren mit einem konjugierten π -System ausgewählt und literaturbekannte Beispiele von Molekülen mit einer hohen Singulett-Sauerstoff-Quantenausbeute verwendet. Die Effektivität, bei der ein durch Absorption angeregter Photosensibilisator Singulett-Sauerstoff generiert, wird durch die $^1\text{O}_2$ -Quantenausbeute definiert. Dabei muss beachtet werden, dass die $^1\text{O}_2$ -Quantenausbeute zunimmt, je höher die Sauerstoff-Konzentration ist.^[136]

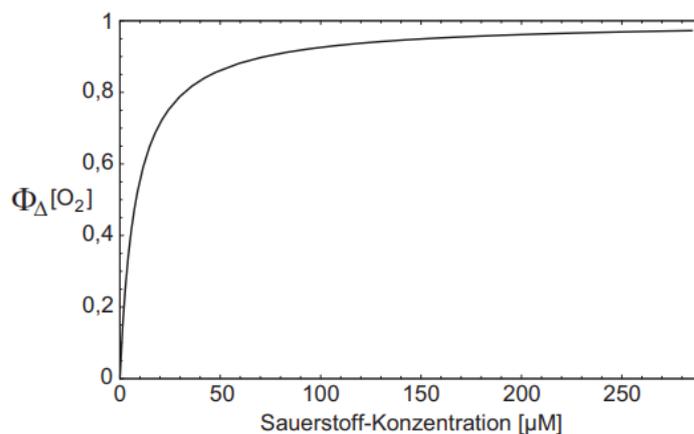


Abbildung 61: Darstellung der Singulett-Sauerstoff-Quantenausbeute Φ_{Δ} gegen die Sauerstoff-Konzentration^[136].

Die verwendeten Moleküle und die dazugehörigen Singulett-Sauerstoff-Quantenausbeuten werden in einem nachfolgenden Kapitel gezeigt. Zur Realisierung der Reaktion wurde eine

Modellreaktion aufgebaut, die den Abbau der Farbigkeit der Substrate analytisch festhält. Der Reaktionsaufbau bestand aus einer Quarzküvette, die als Reaktionsgefäß diente und die Farbstoffe in gelöster Form beinhaltet sowie einer LED-Lampe mit einer Anregungswellenlänge bei 450 nm oder 525 nm. Es wurde ein definierter Abstand von 1 cm zwischen Küvette und LED-Lampe sowie eine festgelegte Intensität von 100 % der Lampe eingestellt, um die Reproduzierbarkeit der Versuche zu gewährleisten. In der folgenden Abbildung 62 ist der Versuchsaufbau anhand einer Fotografie zu sehen.



Abbildung 62: Versuchsaufbau zum Screening in einer Quarzküvette.

Hier ist ein Beispiel mit einer grün-leuchtenden LED-Lampe dargestellt. Des Weiteren ist die Küvette ersichtlich, die in einer angefertigten Halterung auf die passende Höhe der drei LEDs der Lampe eingestellt wurde, sodass die Küvette in ihrer kompletten Höhe beleuchtet werden konnte. Die Halterung wurde an einem 3D-Drucker konstruiert und gedruckt. Während der Bestrahlungsreaktionen konnten die Experimente durch ein UV/VIS-Spektrum verfolgt werden. Hierbei konnte der Abbau der Intensität des Absorptionsmaximums nach einer genau definierten Zeitspanne beobachtet werden. Der genaue Ablauf wird im Experimentellen Teil dargestellt. Um eine größtmögliche Übereinstimmung mit den Prozessen in der Waschmaschine zu generieren, sollten die Versuche in Wasser durchgeführt werden. Dies war jedoch nicht möglich, da die zu untersuchenden Farbstoffe wasserunlöslich sind. Um eine homogene Reaktionsmischung in der Küvette zu gewährleisten, wurde als Lösungsmittel Ethanol anstelle von Wasser verwendet. Für das Screening wurden verschiedene Variationen der Reaktionsbedingungen durchgeführt und ausgewertet. Anhand dieses Screenings wurde festgestellt, dass sowohl der Abstand, die Intensität der LED-Lampe und die Konzentration der verwendeten Photosensibilisatoren sowohl der Arrhenius-Gleichung^[137] als auch dem Lambert-Beerschen-Gesetz^[50] folgten. Die dabei generierten Ergebnisse sind anhand eines UV/VIS-Spektrums dargestellt und tabellarisch in einer Kinetik-Studie aufgelistet im Anhang zu finden. Die Ergebnisse, die für die weiteren Versuche relevant sind, werden in den nachfolgenden Kapiteln dargestellt und diskutiert.

3.2.2.1.1 Abbau ohne direkte Lichteinwirkung

Zunächst wurde eine Versuchsreihe gestartet, bei der das Verhalten der Chromophore ohne direkte Lichteinwirkung beobachtet werden sollte. Diese Experimente verdeutlichten die Problematik, die Chromophore abzubauen, wenn keine LED-Lampe oder Sensibilisator verwendet wird. Hierzu wurden die Chromophore, gelöst in Ethanol, in einer Küvette abseits von äußeren Lichteinwirkungen aufbewahrt. Die UV/VIS-Spektren von Chlorophyll b (**1b**), Chlorophyll a (**1a**), β -Carotin (**2**) sowie Lycopin (**3**) werden in der folgenden Abbildung 63 dargestellt.

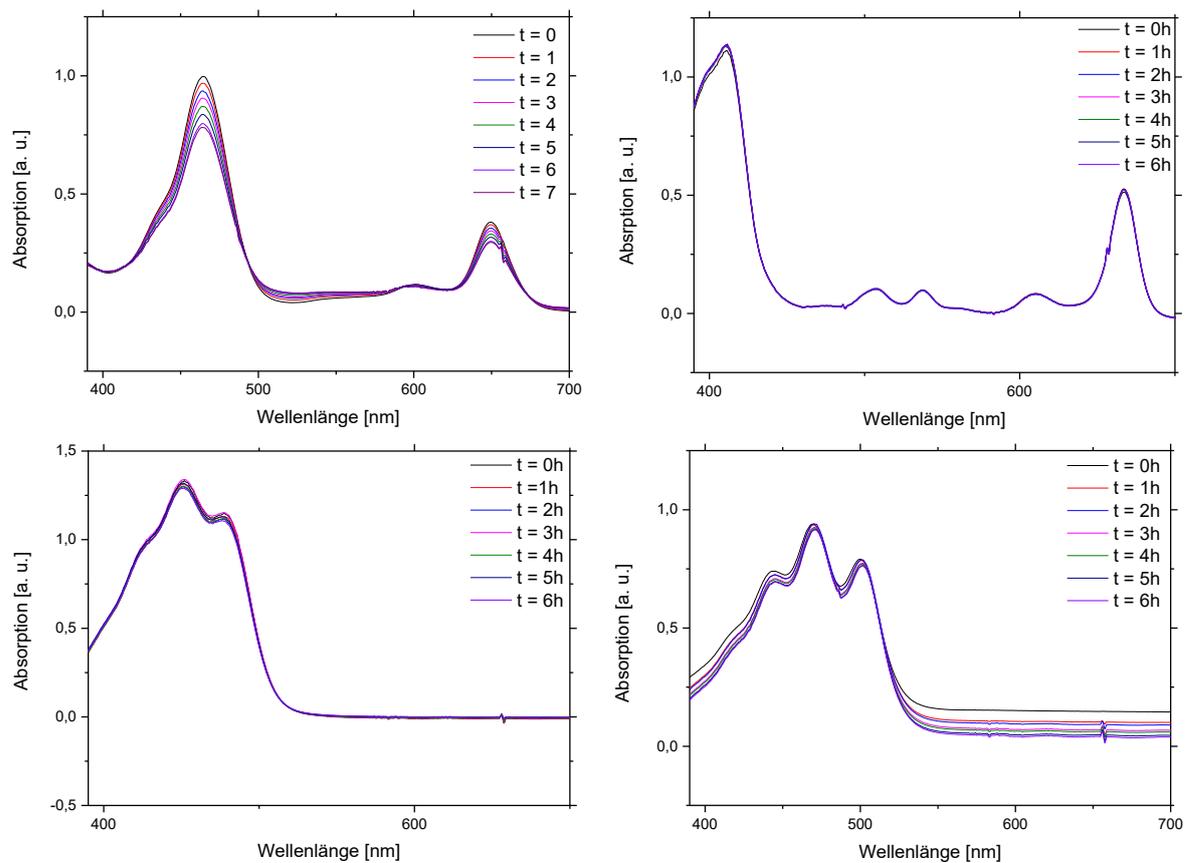


Abbildung 63: Reaktion ohne direkte Lichteinwirkung. UV/VIS-Spektren der Chromophore Chlorophyll b (**1b**) (oben links), Chlorophyll a (**1a**) (oben rechts), β -Carotin (**2**) (unten links) sowie Lycopin (**3**) (unten rechts), aufgenommen in Ethanol, $T = 293\text{ K}$, $c = 10^{-5}\text{ M}$.

Tabelle 6: Ergebnisse der Kinetik-Berechnungen für die Substrate Chlorophyll b (**1b**), Chlorophyll a (**1a**), β -Carotin (**2**) sowie Lycopin (**3**).

Eintrag	Substrat	λ [nm]	k [h ⁻¹]	$t_{1/2}$ [h]
1	Chlorophyll b (1b)	464	0.028	24.8
2	Chlorophyll a (1a)	-	-	-
3	β -Carotin (2)	-	-	-
4	Lycopin (3)	-	-	-

Wie in den Spektren zu erkennen, findet innerhalb von sechs Stunden nahezu kein Abbau statt. Weder bei Chlorophyll a (**1a**), β -Carotin (**2**) oder Lycopin (**3**) verändert sich die Intensität der Absorptionsmaxima. Lediglich bei Chlorophyll b (**1b**) ist ein leichter Abbau zu erkennen. Wird aus den gegebenen Daten eine Kinetik berechnet, so konnte eine Halbwertszeit, bei der die Hälfte der Farbinsintensität des Chlorophylls b (**1b**) abgebaut wurde, bei ca. 25 min festgestellt werden. Da die Reaktionen unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt wurden, lässt sich daraus schließen, dass Chlorophyll b (**1b**) sauerstoffempfindlich ist und die Oxidation des Aldehyds zur Säure durch Sauerstoff katalysiert wird. Um diese Ergebnisse zu bestätigen, wurden die Reaktionen in einem weiteren Versuchsaufbau unter Stickstoffatmosphäre und Ausschluss von Sauerstoff erneut durchgeführt. In den Graphiken der Abbildung 64 sind die UV/VIS-Spektren der Reaktionen dargestellt, die unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt wurden. Auch in diesen Versuchsreihen wurde kein weiterer Katalysator hinzugefügt. Sowohl bei Chlorophyll a (**1a**), Chlorophyll b (**1b**), β -Carotin (**2**), als auch bei Lycopin (**3**) bleibt die Intensität der Absorptionsmaxima erhalten.

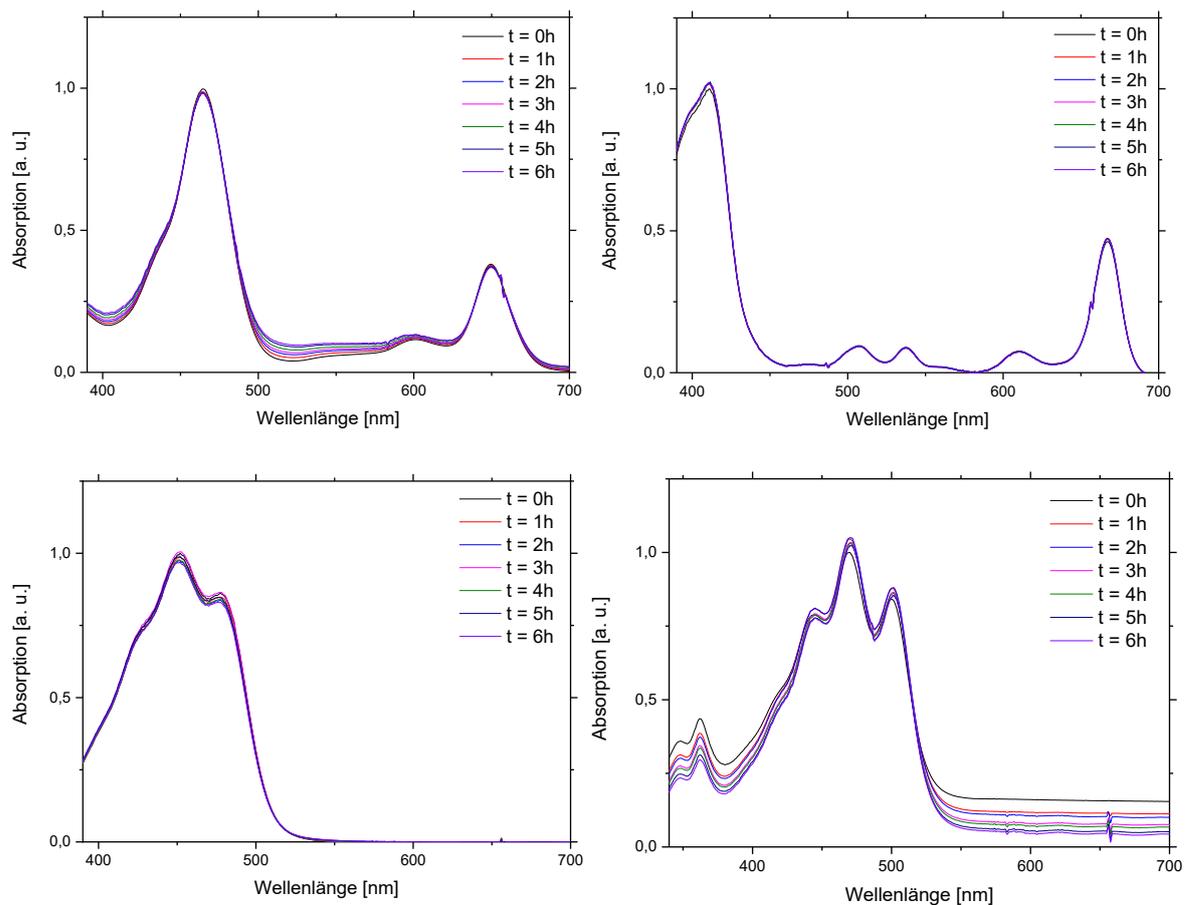


Abbildung 64: Abbau unter Stickstoffatmosphäre ohne direkte Lichteinwirkung. UV/VIS-Spektren der Chromophore Chlorophyll a (**1a**) (oben links), Chlorophyll b (**1b**) (oben rechts), β -Carotin (**2**) (unten links) sowie Lycopin (**3**) (unten rechts) aufgenommen in Ethanol, $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$.

Aus den Messdaten geht hervor, dass der Abbau der Substrate unter Licht- und Sauerstoffausschluss nicht möglich ist. Lediglich im Falle von Chlorophyll b (**1b**) wird deutlich, dass Sauerstoff eine gewisse katalytische Wirkung auf das System hat. Dieser Effekt der Autoxidation ist bereits Literaturbekannt.^[138]

3.2.2.1.2 Variation der Photosensibilisatoren

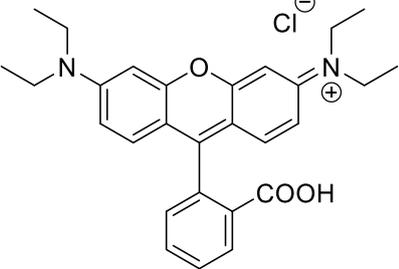
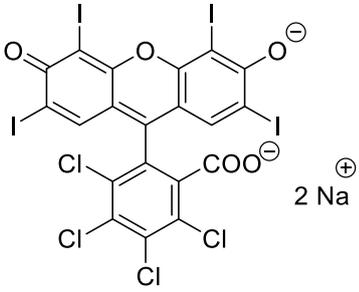
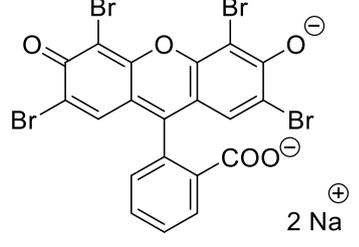
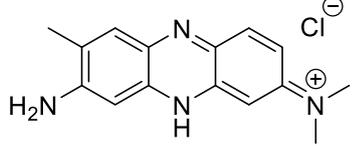
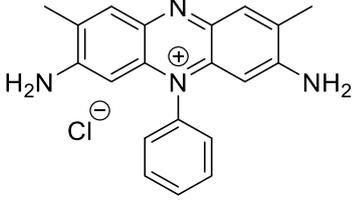
Im nächsten Schritt sollte die Effektivität sowie die damit verbundene Variation der Photosensibilisatoren näher untersucht werden. Hierbei sollte festgestellt werden, ob und welchen Einfluss diese Katalysatoren auf das photochemische System haben. Bei einer Anregungswellenlänge von 525 nm sollte bewiesen werden, dass der Abbau der Farbstoffe nur im Zusammenspiel mit den ausgewählten Photokatalysatoren stattfindet. Das Emissionsmaximum der Lampe lag in einem Bereich, bei dem es zu keiner Absorption von Seiten der Proben kommen sollte. Das Absorptionsmaximum der Photosensibilisatoren stimmte mit dieser Anregungswellenlänge überein, sodass von diesen Photokatalysatoren die Energie der LED-Lampe aufgenommen und weiter umgesetzt werden konnte. Bei Verwendung einer Leuchtquelle mit einem Emissionsmaximum bei niedrigeren Wellenlängen bei 450 nm sollte erforscht werden, welchen Einfluss die Photosensibilisatoren auf die Belichtungsreaktionen hatten. Wie im vorherigen Abschnitt deutlich wurde, konnte bei einer Anregungswellenlänge von 450 nm bereits ohne katalytische Hilfe eines Photosensibilisators ein Abbau der Farbigeit der verschiedenen Chromophore beobachtet werden. Daraus resultiert die Frage, ob das entwickelte photochemische System durch den Einsatz der Photokatalysatoren beschleunigt werden kann.

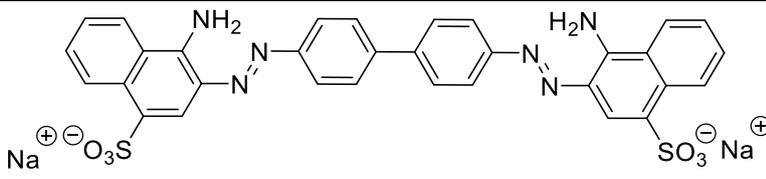
3.2.2.1.2.1 Anregungswellenlänge bei 525 nm

Zunächst wurden einige Photosensibilisatoren ausgewählt, deren Absorptionsmaximum im grünen Bereich des Spektrums um die 525 nm liegen. Ein weiteres Auswahlkriterium war die Wasserlöslichkeit der Photosensibilisatoren, um möglichst den Waschprozess simulieren zu können. Daher wurden zunächst sechs verschiedene Farbstoffe gewählt, die diese Kriterien erfüllen und zudem dazu neigen sollten, Singulett-Sauerstoff in guten Quantenausbeuten generieren zu können. Zunächst wurden dafür die drei verschiedenen Xanthenfarbstoffe Rhodamin B (**4**), Bengalrosa (**5**) und Eosin Y (**6**) gewählt, eine Klasse organischer Farbstoffe, mit einem tricyclischen Ether als Grundstruktur. Bei diesen Molekülen sollte untersucht werden, welche Auswirkungen die Eigenschaften der Substituenten haben. Neben den drei Xanthenfarbstoffen wurden zwei verschieden substituierte Phenazine untersucht, polycyclische aromatische Verbindungen mit zwei gegenüberliegenden Stickstoffatomen im mittleren Ring. Hierbei sollte erforscht werden, welchen Einfluss ein sterisch anspruchsvoller Rest an der Stickstoff-Funktionalität hat. Zuletzt wurde ein sterisch anspruchsvoller Photosensibilisator gewählt, um einen Vergleich zwischen kleinen und großen

Farbstoffmolekülen zu erhalten. Die ausgewählten Photosensibilisatoren werden in der nachfolgenden Tabelle 7 dargestellt.^[139]

Tabelle 7: Wasserlösliche Photosensibilisatoren und ihre photophysikalischen Eigenschaften.^[139]

Eintrag	Name	Strukturformel	λ [nm]	ϵ [l [*] mol ⁻¹ cm ⁻¹]	Φ_F
1	Rhodamin B (4)		545	106 000	0.7 (EtOH)
2	Bengalrosa (5)		560	90 400	0.11 (EtOH)
3	Eosin Y (6)		526	112 000	0.67 (EtOH)
4	Neutralrot (7)		460	15 500	0.044 (EtOH)
5	Safranin O (8)		ND	ND	ND

Eintrag	Name	Strukturformel	λ	ϵ	Φ_F
			[nm]	[l [*] mol ⁻¹ cm ⁻¹]	
6	Kongorot (9)		500	48000	ND (H ₂ O)

Das folgende Beispiel setzt sich mit dem Abbau des Chromophors Chlorophyll b (**1b**) und der Auswirkung der verschiedenen Photosensibilisatoren auseinander. Hierfür wurde zu einer Lösung aus dem Farbstoff, gelöst in Ethanol, ein Gemisch aus Sensibilisator und Ethanol hinzugefügt. Die Menge an Sensibilisator wurde auf 0.01 Äq. angesetzt. Als Leuchtquelle wurde eine grün leuchtende LED-Lampe mit einem Emissionsmaximum bei 525 nm verwendet. Der einzige veränderte Parameter dieser Versuchsreihe stellte die Variation des Photosensibilisators dar.

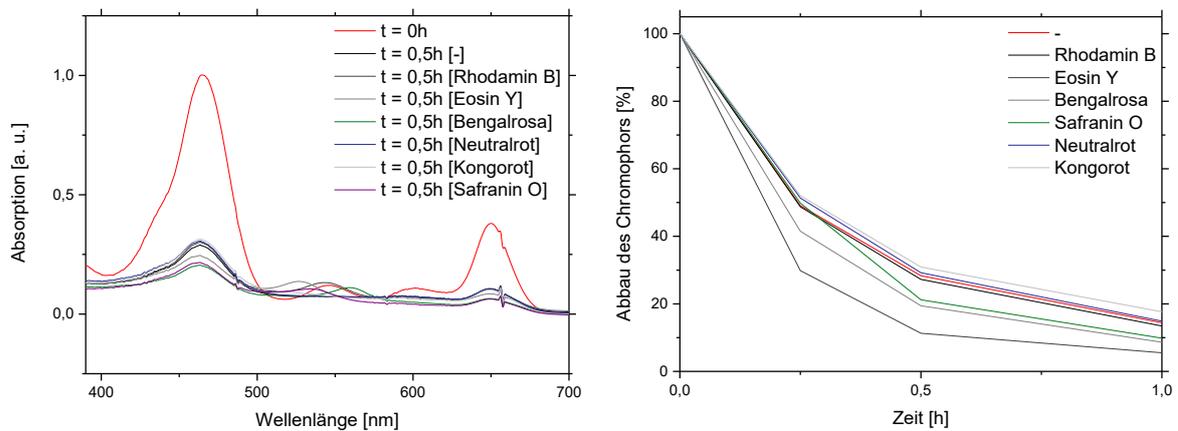


Abbildung 65: Variation der Photosensibilisatoren und ihre Auswirkung auf den Abbau von Chlorophyll b (**1b**), aufgenommen in Ethanol, $T = 293\text{ K}$, $c = 10^{-5}\text{ M}$.

Tabelle 8: Ergebnisse der Kinetik-Berechnungen anhand des Substrats Chlorophyll b (**1b**).

Eintrag	Photosensibilisator	λ [nm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
1	Kein Photosensibilisator	457	0.028	24.3
2	Rhodamin B (4)	457	0.032	21.3
3	Bengalrosa (5)	457	0.038	18.1
4	Eosin Y (6)	457	0.041	17.1
5	Neutralrot (7)	457	0.031	22.3
6	Safranin O (8)	457	0.034	18.9
7	Kongorot (9)	457	0.028	24.3

Wie in dem Spektrum aus Abbildung 65 zu erkennen, konnte ein Abbau von Chlorophyll b (**1b**) unter Verwendung aller Photosensibilisatoren stattfinden. Bereits nach einer Stunde wurde der Farbstoff komplett entfärbt. Durch Auftragung der Farbintensität des Chromophors gegen die Zeit, lassen sich dort einige Unterschiede in der katalytischen Wirkungsweise der Photosensibilisatoren ausmachen. Wird kein Sensibilisator verwendet, so nimmt die Farbintensität nach einer halben Stunde um knapp 70 % ab. Eine ähnliche Wirkung erzielten die Sensibilisatoren Kongorot (**9**), Rhodamin B (**4**) sowie Neutralrot (**7**). Im Vergleich dazu liegen die Werte bei Verwendung von Safranin O (**8**) oder Bengalrosa (**5**) nach einer halben Stunde bei einer Farbintensität von 20 %. Demnach wurden insgesamt 80 % des Farbstoffs abgebaut. Die beste katalytische Wirkung erzielte der Xanthenfarbstoff Eosin Y (**6**), bei dem rund 90 % des Farbstoffes in nur einer halben Stunde abgebaut werden konnte. Eine ähnliche Rangfolge der Photosensibilisatoren wurde auch bei dem Abbau des Chromophors Chlorophyll a (**1a**) beobachtet.

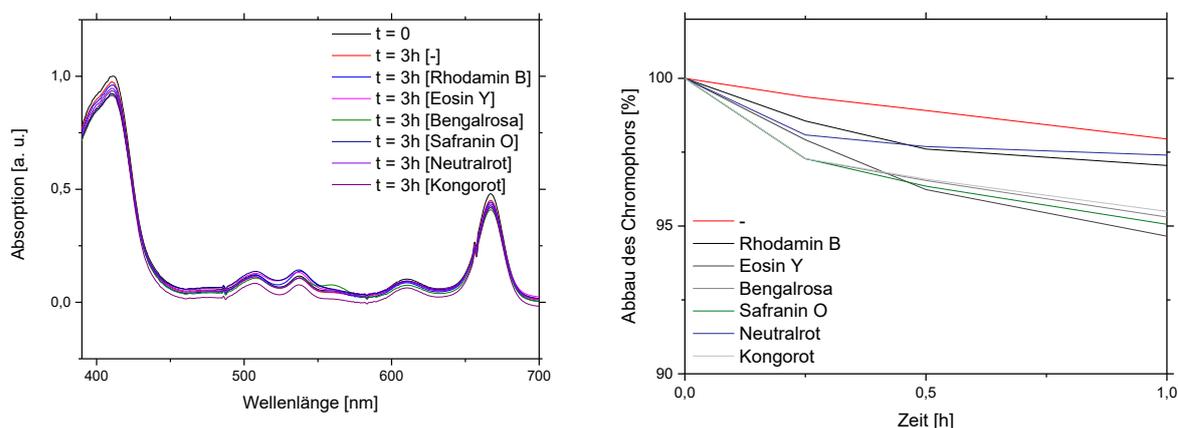


Abbildung 66: Variation der Photosensibilisatoren und ihre Auswirkung auf den Abbau von Chlorophyll a (**1a**), aufgenommen in Ethanol, $T = 293\text{ K}$, $c = 10^{-5}\text{ M}$.

Tabelle 9: Ergebnisse der Kinetik-Berechnungen anhand des Substrats Chlorophyll a (**1a**).

Eintrag	Photosensibilisator	λ [nm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
1	Kein Photosensibilisator	457	0.0003	2310
2	Rhodamin B (4)	457	0.0004	1732
3	Bengalrosa (5)	457	0.0005	1386
4	Eosin Y (6)	457	0.0005	1386
5	Neutralrot (7)	457	0.0004	1732
6	Safranin O (8)	457	0.0004	1732
7	Kongorot (9)	457	0.0003	2310

In dem UV/VIS-Spektrum aus Abbildung 66 sind die Unterschiede der Wirkung der Sensibilisatoren auf den ersten Blick nicht leicht zu durchschauen. Selbst nach drei Stunden

erfolgte keine erhebliche Entfärbung des Flecks. Erst bei Auftragung der Farbintensität gegen die Zeit konnten minimale Unterschiede in der Wirkungsweise der Photosensibilisatoren ausgemacht werden. So wird deutlich, dass unter Verwendung keines Sensibilisators der Abbau des Chromophors nicht stattfindet. Bei Zugabe von Neutralrot (7) oder Rhodamin B (4) konnte lediglich ein Abbau um 3 % generiert werden.

Wie in der nachfolgenden Abbildung 67 zu sehen, konnte bei der Versuchsreihe mit dem Farbstoff β -Carotin (2) eine deutlichere Tendenz in der Wirkungsweise der Sensibilisatoren festgestellt werden.

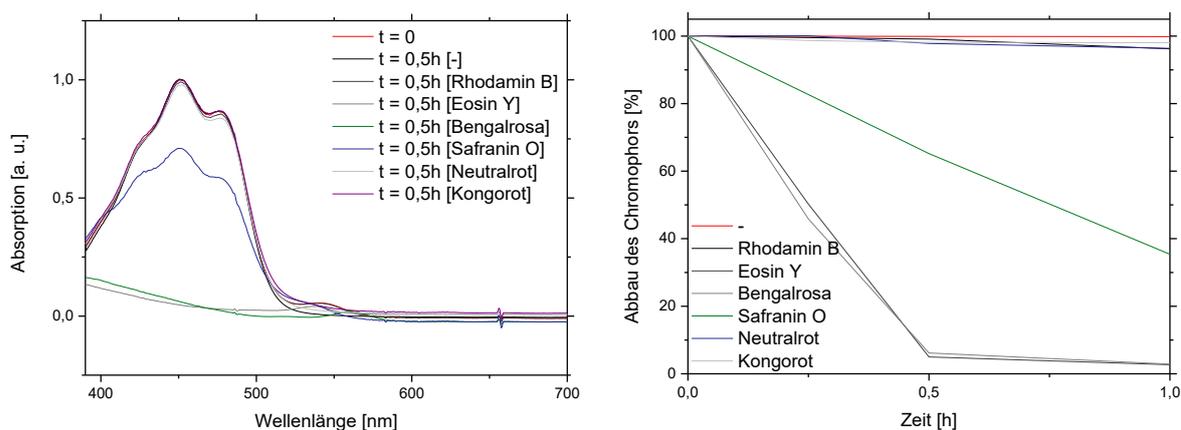


Abbildung 67: Variation der Photosensibilisatoren und ihre Auswirkung auf den Abbau von β -Carotin (2), aufgenommen in Ethanol, $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$.

Tabelle 10: Ergebnisse der Kinetik-Berechnungen anhand des Substrats β -Carotin (2).

Eintrag	Photosensibilisator	λ [nm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
1	Kein Photosensibilisator	457	0.0003	2310
2	Rhodamin B (4)	457	0.0005	1386
3	Bengalrosa (5)	457	0.0526	13.17
4	Eosin Y (6)	457	0.0533	13.00
5	Neutralrot (7)	457	0.0004	1732
6	Safranin O (8)	457	0.0136	50.96
7	Kongorot (9)	457	0.0003	2310

Es konnte kein Abbau des Chromophors beobachtet werden, wenn kein Sensibilisator verwendet wurde. Unter Einsatz der Photosensibilisatoren Kongorot (9), Rhodamin B (4) sowie Neutralrot (7) konnten die Farbintensitäten lediglich um 5 % reduziert werden. Innerhalb einer Stunde konnten unter Verwendung des Moleküls Safranin O (8) knapp 65 % des zu entfernenden Farbstoffs entfernt werden. Eine komplette Entfärbung wurde bereits nach einer halben Stunde bei Zugabe der Photosensibilisatoren Eosin Y (6) und Bengalrosa (5) beobachtet. Wie auch schon bei den vorherigen Versuchsreihen ersichtlich wurde, zählen die

Sensibilisatoren Eosin Y (**6**), Bengalrosa (**5**) und Safranin O (**8**) zu den wirkungsvolleren Katalysatorsystemen.

Auch die Probe Lycopin (**3**) wurde unter Zusatz aller sechs Photosensibilisatoren getestet. Aus dem UV/VIS-Spektrum in Abbildung 68 ist der charakteristische Kurvenverlauf des Graphen von Lycopin (**3**) ersichtlich. Auch hier gilt, dass es zu keiner Entfärbung kommt, wenn kein Photosensibilisator dem System hinzugefügt wird. Lediglich die Zugabe der beiden Photosensibilisatoren Eosin Y (**6**), als auch Bengalrosa (**5**) führten dazu, dass die Intensität des Absorptionsmaximums abnahm. Innerhalb von drei Stunden konnte dadurch ein Abbau von 50 % der Farbintensität des Chromophors detektiert werden. Jedoch konnte gesehen werden, dass die Farbe in der Küvette unverändert blieb. Dies lag daran, dass während des Abbaus des Chromophors *all-trans*-Lycopin (**3**) das *cis*-Isomer aufgebaut wurde. Das rote *all-trans*-Isomer konnte innerhalb von drei Stunden um 50 % abgebaut werden, während in derselben Zeit das ebenfalls rote *cis*-Isomer um 50 % aufgebaut wurde. Es gilt, je besser die katalytische Wirkung des Sensibilisators, desto schneller erfolgt der Abbau des *all-trans*-Lycopins und Aufbau des *cis*-Lycopins.

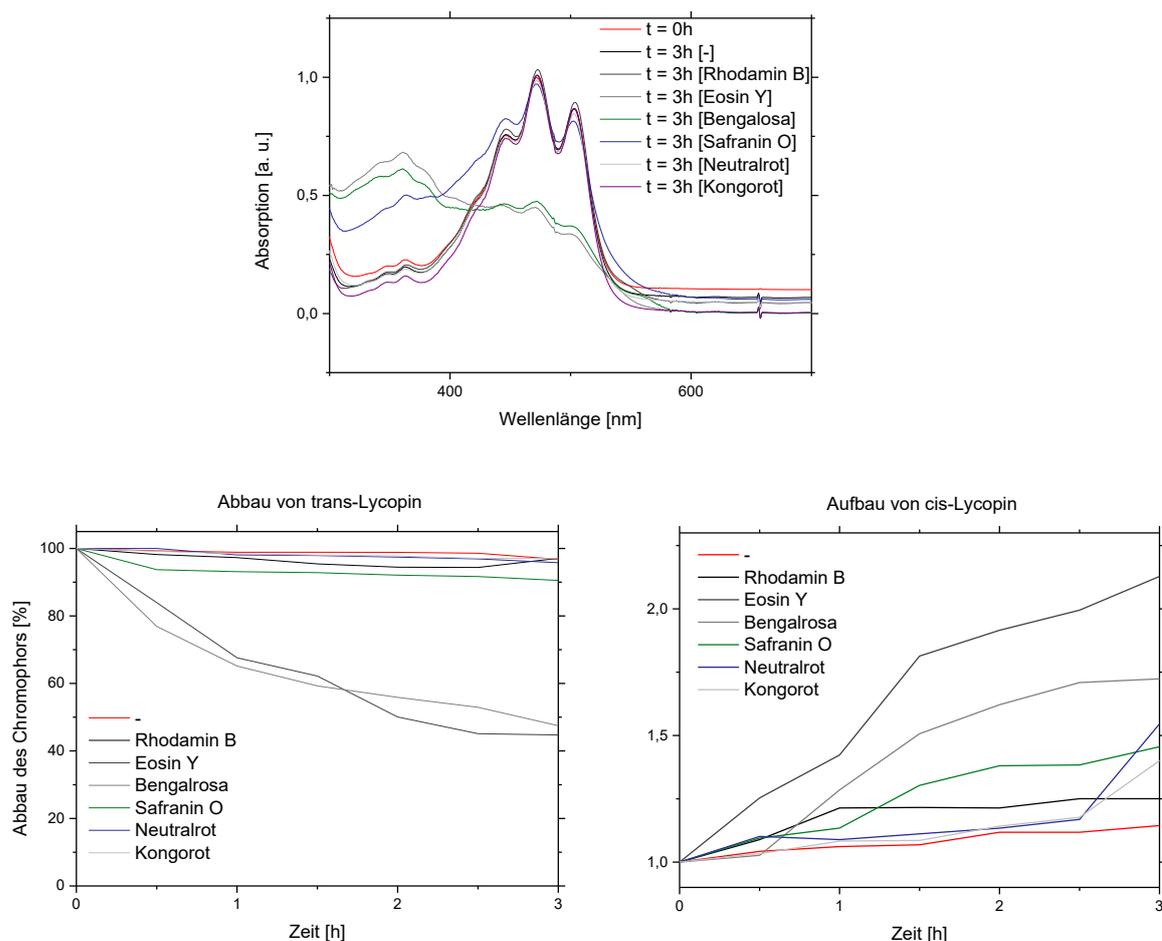
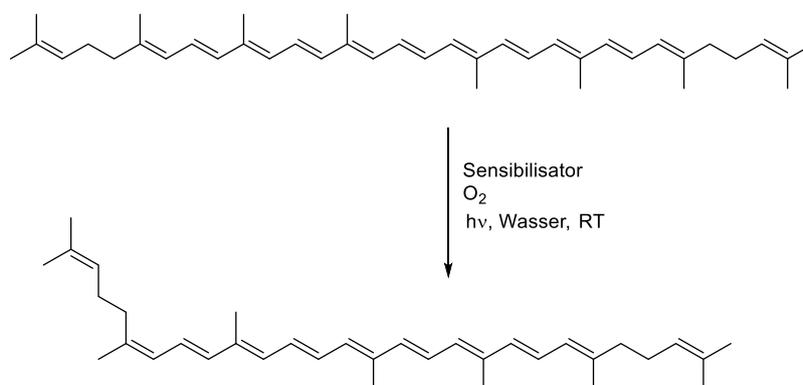


Abbildung 68: Variation der Photosensibilisatoren und ihre Auswirkung auf den Abbau von Lycopin (**3**), aufgenommen in Ethanol, $T = 293\text{ K}$, $c = 10^{-5}\text{ M}$.

Tabelle 11: Ergebnisse der Kinetik-Berechnungen anhand des Substrats Lycopin (3).

Eintrag	Photosensibilisator	λ [nm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
1	Kein Photosensibilisator	457	0.0002	3465
2	Rhodamin B (4)	457	0.0006	1155
3	Bengalrosa (5)	457	0.0051	135.9
4	Eosin Y (6)	457	0.0039	177.7
5	Neutralrot (7)	457	0.0002	3465
6	Safranin O (8)	457	0.0010	693.1
7	Kongorot (9)	457	0.0002	3465

Die Belichtungsreaktionen führten nicht zu einer Oxidation des Chromophors, sondern zu einer Isomerisierung wie in folgendem Schema 5 dargestellt.

**Schema 5:** Wahrscheinliche *trans-cis*-Isomerisierung von Lycopin (3) durch $h\nu$ und einem Photosensibilisator.

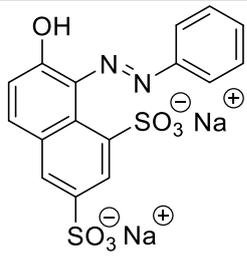
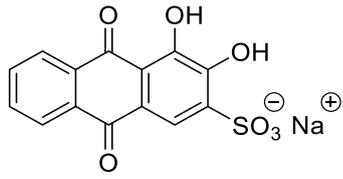
In allen Beispielen konnte festgestellt werden, dass die Xanthenfarbstoffe (4, 5, 6) die besten Ergebnisse erzielten. Dies resultiert aus dem Absorptionsmaximum der Photosensibilisatoren, welches mit der Wellenlänge der LED-Lampe bei 520 nm übereinstimmt. Dadurch konnte Singulett-Sauerstoff am effizientesten gebildet und die Substrate oxidiert werden.

3.2.2.1.2.2 Anregungswellenlänge bei 450 nm

Als nächstes wurde eine weitere Versuchsreihe mit einer LED-Lampe mit einem Emissionsmaximum bei 450 nm durchgeführt. Hierfür wurden verschiedene Sensibilisatoren ausgewählt, die ihr Absorptionsmaximum im blauen Bereich des Spektrums besitzen. Auch bei der Auswahl dieser Photosensibilisatoren wurden die Kriterien berücksichtigt, die schon im vorherigen Abschnitt angesprochen wurden.

Die ausgewählten Photosensibilisatoren werden in der folgenden Tabelle 12 dargestellt.^[139]

Tabelle 12: Wasserlösliche Photosensibilisatoren mit einem Absorptionsmaximum im blauen Spektralbereich.^[139]

Eintrag	Name	Strukturformel	λ [nm]	ϵ [l [*] mol ⁻¹ cm ⁻¹]	Φ_F
1	Orange G (10)		480	20900	ND (MeCN)
2	Alizarinrot S (11)		420	3280	0.001 (MeCN)

Zum einen wurde Orange G (**10**) gewählt, ein Farbstoffmolekül mit einer Azo-Verbindung sowie einer Naphthalin-Grundstruktur. Die Sulfonat-Substituenten sorgen hierbei für die nötige Wasserlöslichkeit. Bei dem zweiten verwendeten Photokatalysator Alizarinrot S (**11**) handelt es sich um eine Anthrachinon-Verbindung mit zwei Hydroxy-Gruppen an den Positionen C3 und C4 sowie einer Sulfonat-Funktionalität an C5.

Anhand des Beispiels Chlorophyll b (**1b**) in Abbildung 69 wird deutlich, welche Auswirkungen die Belichtungsquelle mit einem Emissionsmaximum bei 450 nm ohne Zugabe eines Photosensibilisators hat. Der Abbau des Chromophors verläuft exponentiell. Bereits nach einer Minute Reaktionszeit, wurde die Farbintensität des Farbstoffs um 50 % und nach 90 Sekunden um 75 % reduziert.

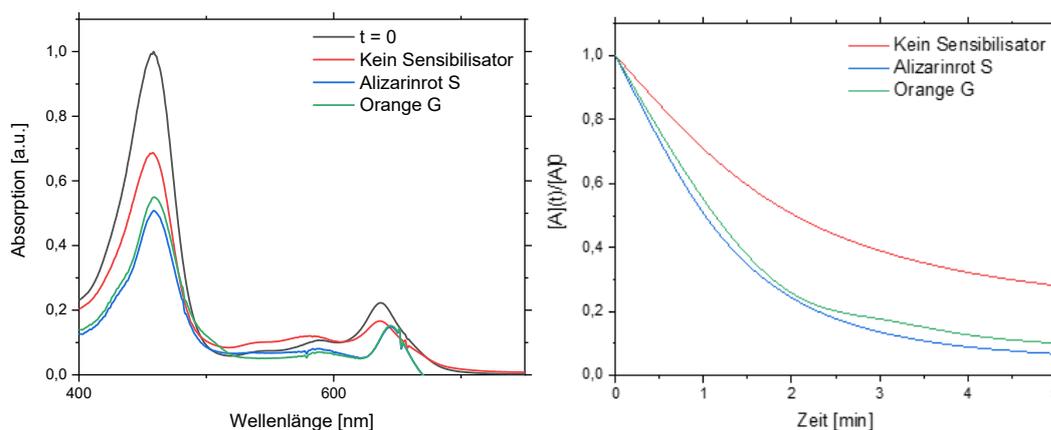


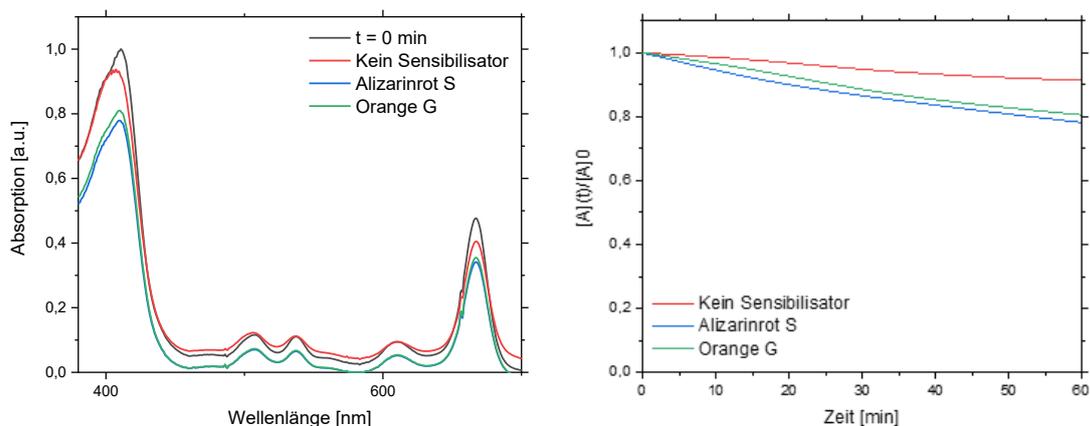
Abbildung 69: Variation der Photosensibilisatoren und ihre Auswirkung auf den Abbau von Chlorophyll b (**1b**), aufgenommen in Ethanol, $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$.

Tabelle 13: Ergebnisse der Kinetik-Berechnungen anhand des Substrats Chlorophyll b (**1b**).

Eintrag	Photosensibilisator	λ [nm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
1	Kein Photosensibilisator	457	0.256	2.70
2	Orange G (10)	457	0.464	1.49
3	Alizarinrot S (11)	457	0.550	1.26

Der Photosensibilisator Orange G (**10**) weist eine katalytische Aktivität auf wie das Alizarinrot S (**11**). Beide Photosensibilisatoren weisen eine Steigerung in der Abnahme der Farbintensität auf. Der Chromophor konnte demnach schneller abgebaut werden als ohne Verwendung eines Katalysatorsystems.

Ein ähnliches Ergebnis wird auch bei der Untersuchung des Chromophors Chlorophyll a (**1a**) beobachtet. Anhand von Abbildung 70 wird gezeigt, dass die Farbintensität durch die Bestrahlung mithilfe des Sensibilisators Alizarinrot S (**11**) innerhalb von drei Stunden um fast 50 % reduziert wird. In diesem Fall sind die Ergebnisse des Photokatalysators Alizarinrot S (**11**) effizienter als bei Einsatz von Orange G (**10**). Es wird deutlich, dass unter Zugabe eines Photosensibilisators die Reaktion katalysiert wird.

**Abbildung 70:** Variation der Photosensibilisatoren und ihre Auswirkung auf den Abbau von Chlorophyll a (**1a**), aufgenommen in Ethanol, $T = 293$ K, $c = 10^{-5}$ M.**Tabelle 14:** Ergebnisse der Kinetik-Berechnungen anhand des Substrats Chlorophyll a (**1a**).

Eintrag	Photosensibilisator	λ [nm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
1	Kein Photosensibilisator	406	0.0015	462
2	Orange G (10)	406	0.0036	192
3	Alizarinrot S (11)	406	0.0042	165

Die Wirkungsweise von Alizarinrot S (**11**) als Photosensibilisator bleibt auch im nächsten Beispiel mit den Untersuchungen des Chromophors β -Carotin (**2**) erhalten. Hier ist ein

Unterschied der katalytischen Effizienz auf das System zu beobachten, wie in Abbildung 71 ersichtlich wird. Der gesamte Effekt der beiden Photosensibilisatoren auf die Reaktion ist beträchtlich. Wird kein Sensibilisator verwendet und die Probe ohne Zusatzstoffe bestrahlt, so liegt der Abbau der Farbintensität des Chromophors nach 1.50 h bei ca. 10 %. Unter Verwendung eines Photokatalysators wird innerhalb der gleichen Zeit ein Abbau von rund 100 % detektiert.

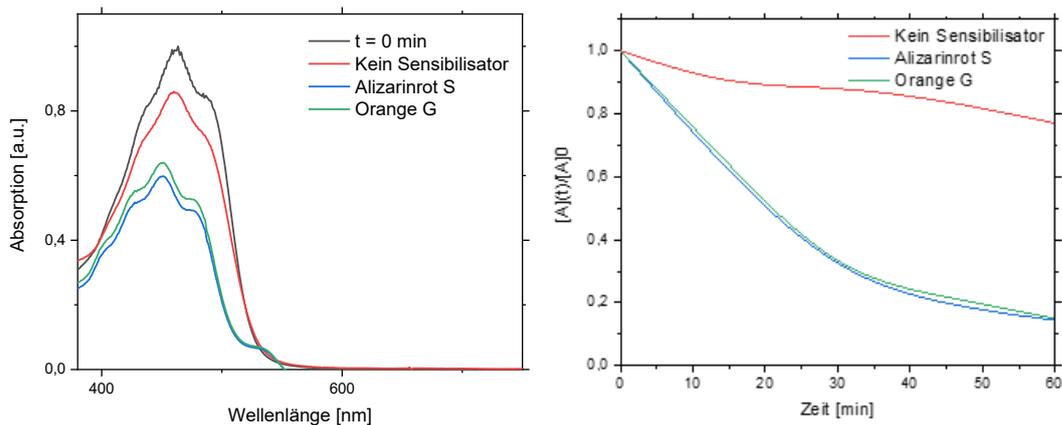


Abbildung 71: Variation der Photosensibilisatoren und ihre Auswirkung auf den Abbau von β -Carotin (2).

Tabelle 15: Ergebnisse der Kinetik-Berechnungen anhand des Substrats β -Carotin (2).

Eintrag	Photosensibilisator	λ [nm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
1	Kein Photosensibilisator	450	0.004	173
2	Orange G (10)	450	0.032	21.3
3	Alizarinrot S (11)	450	0.033	20.8

Auch anhand der Spektren des Lycopins (3) aus Abbildung 72 wird die katalytische Wirkung der Photosensibilisatoren deutlich.

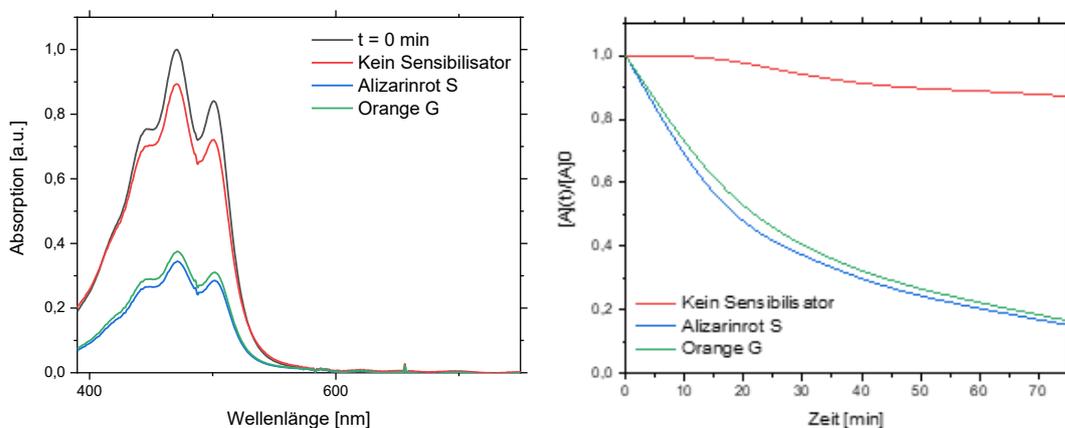


Abbildung 72: Variation der Photosensibilisatoren und ihre Auswirkung auf den Abbau von Lycopin (3), aufgenommen in Ethanol, $T = 293$ K, $c = 10^{-5}$ M.

Tabelle 16: Ergebnisse der Kinetik-Berechnungen anhand des Substrats Lycopin (**3**).

Eintrag	Photosensibilisator	λ [nm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
1	Kein Photosensibilisator	472	0.002	346
2	Orange G (10)	472	0.023	29.5
3	Alizarinrot S (11)	472	0.024	28.5

Wurde kein Katalysatorsystem hinzugefügt, so wird der Chromophor nicht abgebaut. Der Abbau ist unter Verwendung von Orange G (**10**) nur minimal, die Farbtintensität des Chromophors nimmt um 3 % ab. Unter Zugabe des Alizarinrot S (**11**) konnten innerhalb von drei Stunden fast 10 % abgebaut werden. Aufgrund der geringen LED-Intensität fallen die Ergebnisse schwächer aus als bei höheren Leistungen.

Durch die Emission bei 520 nm wurden die Substrate nicht direkt in ihrem Absorptionsmaximum bestrahlt, wodurch eine Anregung der Flecken selbst nicht oder nur in geringem Maße ablaufen sollte. Hierdurch sollte sichergestellt werden, dass lediglich die Photosensibilisatoren angeregt werden, um so Singulett-Sauerstoff zu bilden. In diesem Falle wurden im Screening Sensibilisatoren verwendet, die ihr Absorptionsmaximum nahe des grün sichtbaren Spektralbereichs aufweisen. Nachdem diese Versuchsreihe abgeschlossen und herausgefunden wurde, dass die farbigen Flecken allein durch Bestrahlung nicht entfärbt werden konnten, sondern nur durch Zugabe eines Photosensibilisators, wurden Sensibilisatoren gesucht, die genau wie die zu entfärbenden Substrate ihr Absorptionsmaximum im blauen Spektralbereich vorweisen. Durch die Variation der LED-Lampen wurde neben der Wellenlänge auch die damit verknüpfte Energie verändert. Eine blau leuchtende LED-Lampe emittiert Licht bei einer Wellenlänge um die 450 nm und weist, aufgrund der umgekehrten Proportionalität zwischen Energie und Wellenlänge, eine höhere Energiebilanz auf als eine grün leuchtende LED-Lampe, deren Wellenlängenbereich bei 525 nm liegen. Durch den Anstieg dieser Energie, wird folglich auch die Anregungsenergie des gesamten Systems erhöht. Unter Verwendung einer blau-leuchtenden LED-Lampe konnten bisher die besten Ergebnisse erzielt werden. Daher wurde eine weitere Versuchsreihe durchgeführt, bei der die Photosensibilisatoren, deren Absorptionsmaximum um die 525 nm liegen, auch mit einer energiereicheren LED-Lampe bestrahlt wurde. Zunächst wurde diese Versuchsreihe anhand des Chlorophylls b (**1b**) getestet. Hierbei wurden alle kommerziell erhältlichen Photosensibilisatoren in Ethanol gelöst und anschließend in eine Küvette überführt, in der die Reaktion stattfand. Jeweils nach einer halben Minute Bestrahlungsdauer wurden die Proben mittels UV/VIS-Spektrometer überprüft und der Abbau der Farbigkeit aufgenommen. In dem nachfolgenden Absorptionsspektrum in Abbildung 73 ist der Abbau des Farbstoffs nach zwei Minuten dargestellt.

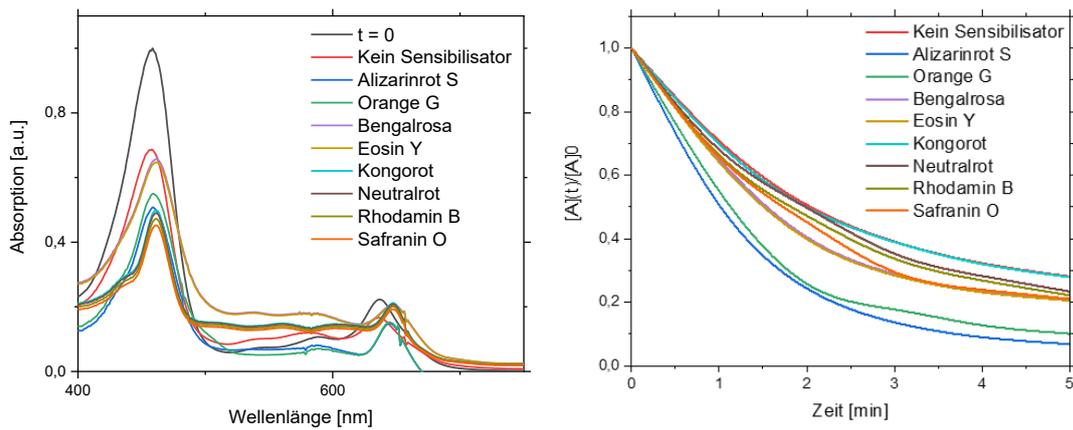


Abbildung 73: Variation der Photosensibilisatoren und ihre Auswirkung auf den Abbau von Chlorophyll b (**1b**), aufgenommen in Ethanol, $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$.

Tabelle 17: Ergebnisse der Kinetik-Berechnungen anhand des Substrats Chlorophyll b (**1b**).

Eintrag	Photosensibilisator	λ [nm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
1	Kein Photosensibilisator	457	0.256	2.70
2	Rhodamin B (4)	457	0.320	2.16
3	Bengalrosa (5)	457	0.322	2.15
4	Eosin Y (6)	457	0.323	2.14
5	Neutralrot (7)	457	0.293	2.36
6	Safranin O (8)	457	0.321	2.15
7	Kongorot (9)	457	0.256	2.70

Aus den berechneten Kinetiken wird der Abbau anhand der Halbwertszeit deutlich. Anhand dieser Daten kann festgestellt werden, dass die Hälfte der Farbstoffintensität des Chlorophylls b (**1b**) bereits nach durchschnittlich zwei Minuten abgebaut werden konnte. Dabei konnten einige marginale Unterschiede in den Leistungen der Photosensibilisatoren beobachtet werden. Im direkten Vergleich wird deutlich, dass sowohl Alizarinrot S als auch Orange G (**10**) wesentlich bessere Ergebnisse liefern als die übrigen Photosensibilisatoren. Bei einem Vergleich der Katalysator-Systeme, deren Absorptionsmaximum im grünen Spektralbereich wiederzufinden ist, werden auch hierbei Unterschiede in der Performanz sichtbar. Eosin Y (**6**) und Bengalrosa (**5**) schneiden in diesen Experimenten besser ab als die anderen Molekülklassen. Sie weisen eine Halbwertszeit von 2.14 und 2.15 min auf. Darauf folgt das Molekül Safranin O (**8**), Rhodamin B (**4**) sowie Neutralrot (**7**). Lediglich Kongorot (**9**) weist die gleichen Werte auf wie ohne Zugabe eines Photosensibilisators.

Wie aus der Abbildung 74 zu sehen, konnten im Falle von Chlorophyll a (**1a**) ebenfalls Unterschiede im Abbau des Farbstoffs detektiert werden. Auch hier bleibt die Reihenfolge der Leistungen der Photosensibilisatoren gleich. Liegt die Halbwertszeit unter Zugabe keines

Sensibilisators noch bei 462 min, so konnte diese unter Verwendung von Alizarinrot S (**11**) auf 165 min reduziert werden. Eosin Y (**6**) sowie Bengalrosa (**5**) erreichten einen Wert von 223 min.

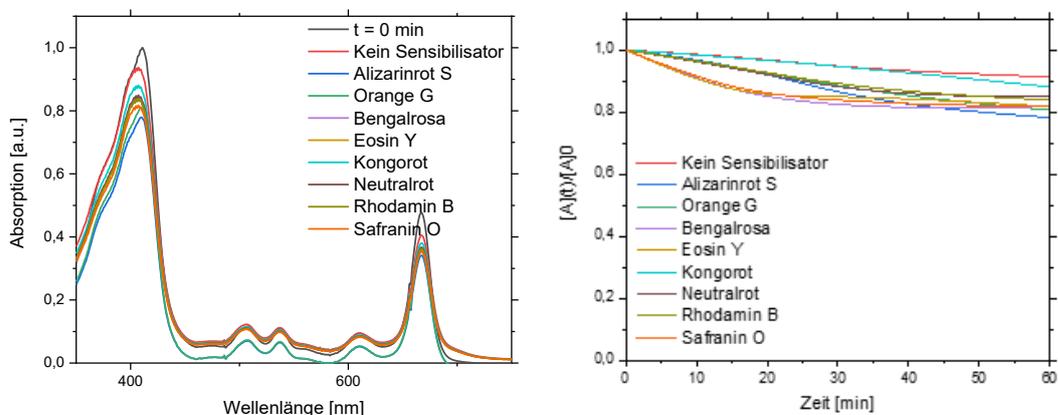


Abbildung 74: Variation der Photosensibilisatoren und ihre Auswirkung auf den Abbau von Chlorophyll a (**1a**), aufgenommen in Ethanol, $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$.

Tabelle 18: Ergebnisse der Kinetik-Berechnungen anhand des Substrats Chlorophyll a (**1a**).

Eintrag	Photosensibilisator	λ [nm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
1	Kein Photosensibilisator	406	0.0015	462
2	Rhodamin B (4)	406	0.0029	239
3	Bengalrosa (5)	406	0.0031	223
4	Eosin Y (6)	406	0.0031	223
5	Neutralrot (7)	406	0.0027	256
6	Safranin O (8)	406	0.0031	223
7	Kongorot (9)	406	0.0015	462

Beim Substrat β -Carotin (**2**) konnten schon eklatantere Unterschiede festgestellt werden, wie in Abbildung 75 dargestellt. Mit Abstand am besten funktionierte k auch hier das salzartige Alizarinrot S (**11**), gefolgt von Orange G (**10**), Eosin Y (**6**) und Bengalrosa (**5**). Die berechneten Halbwertszeiten werden in der nachfolgenden Tabelle 19 dargestellt. In diesen Versuchsreihen konnte die Halbwertszeit von β -Carotin (**2**) von 173 min ohne Zusatz eines Katalysatorsystems auf ca. 21 min verkürzt werden.

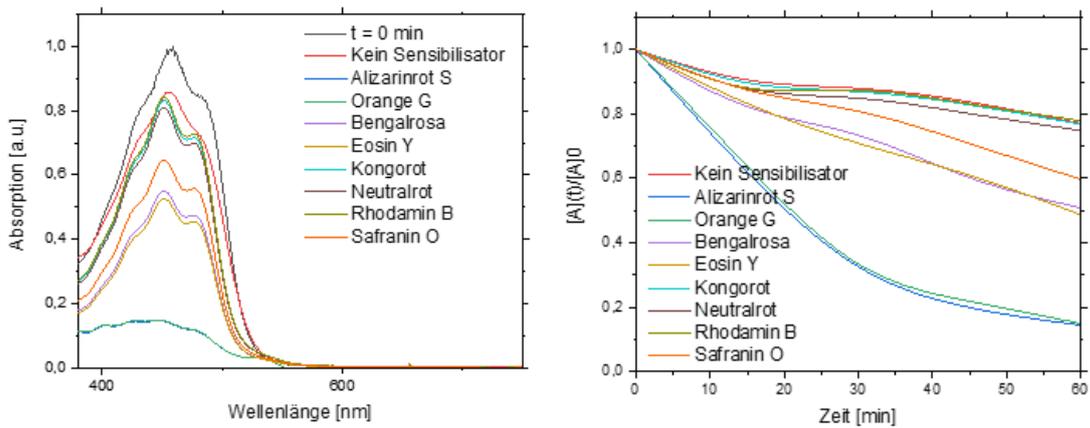


Abbildung 75: Variation der Photosensibilisatoren und ihre Auswirkung auf den Abbau von β -Carotin (2), aufgenommen in Ethanol, $T = 293$ K, $c = 10^{-5}$ M.

Tabelle 19: Ergebnisse der Kinetik-Berechnungen anhand des Substrats β -Carotin (2).

Eintrag	Photosensibilisator	λ [nm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
1	Kein Photosensibilisator	450	0.0040	173
2	Rhodamin B (4)	450	0.0037	187
3	Bengalrosa (5)	450	0.0111	62.4
4	Eosin Y (6)	450	0.0117	59.2
5	Neutralrot (7)	450	0.0045	154
6	Safranin O (8)	450	0.0073	94.9
7	Kongorot (9)	450	0.0040	173

Wie in den vorherigen Versuchsreihen festgestellt, wies auch im Beispiel des Lycopins (3) das Alizarinrot S (11) die besten Photosensibilisator-Eigenschaften auf und konnte die Intensität des Farbstoffs bereits nach 28.5 min um 50 % abbauen. Eosin Y (6) und Bengalrosa (5) benötigten für die gleiche Performanz ca. 60 min.

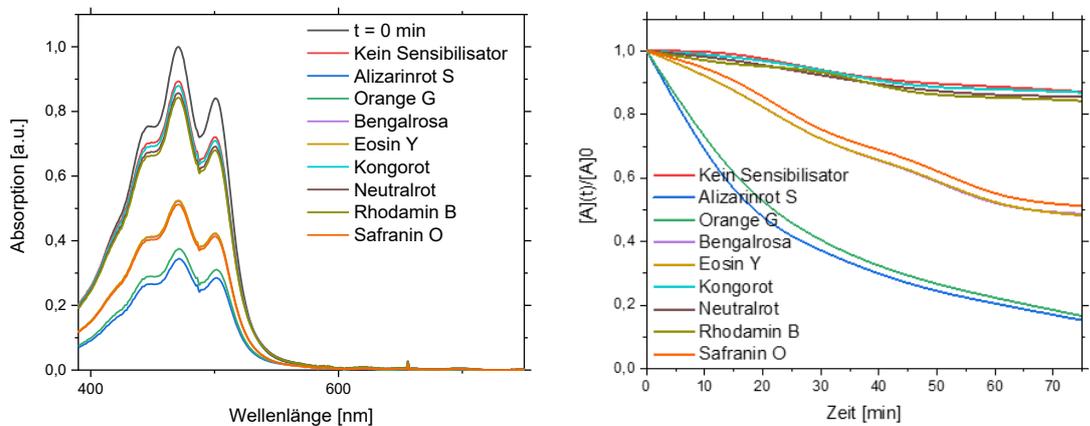


Abbildung 76: Variation der Photosensibilisatoren und ihre Auswirkung auf den Abbau von Lycopin (3), aufgenommen in Ethanol, $T = 293$ K, $c = 10^{-5}$ M.

Tabelle 20: Ergebnisse der Kinetik-Berechnungen anhand des Substrats Lycopin (3).

Eintrag	Photosensibilisator	λ [nm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
1	Kein Photosensibilisator	472	0.0020	347
2	Rhodamin B (4)	472	0.0020	347
3	Bengalrosa (5)	472	0.0101	68.6
4	Eosin Y (6)	472	0.0101	68.6
5	Neutralrot (7)	472	0.0022	315
6	Safranin O (8)	472	0.0095	72.9
7	Kongorot (9)	472	0.0020	347

Anhand dieser Versuchsreihe konnten diverse Unterschiede in den Wirkungen der Photosensibilisatoren beobachtet werden. Anhand aller vier Farbstoffe wurde ein Abbau der Chromophore detektiert. In allen Versuchsreihen wurde festgestellt, dass eine blau leuchtende LED-Lampe mit einem Emissionsmaximum bei 450 nm die besten Ergebnisse erzielte. Werden alle verwendeten Photosensibilisatoren unter den gleichen Reaktionsbedingungen verwendet fällt auf, dass die Katalysator-Systeme, deren Absorptionsmaximum im blauen Spektralbereich wiederzufinden sind, zu den wirkungsvollsten Effekten führten. Daraus wird geschlossen, dass die Wirkung der Photosensibilisatoren voll entfaltet werden kann, wenn das Absorptionsmaximum mit dem Emissionsmaximum der Lampe übereinstimmt und dadurch am effizientesten Singulett-Sauerstoff gebildet wird, der für die Abbaureaktion notwendig ist.

3.2.2.1.3 Reaktionen ohne Sauerstoff

Weiter oben wurden bereits einige Reaktionen ohne Sauerstoff beschrieben. Diese Reaktionen dienten zur Feststellung, welche Rolle Luftsauerstoff in den Belichtungsreaktionen darstellt. Dazu wurde als Negativbeispiel die Reaktion unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. In diesem Abschnitt wird etwas näher auf die Reaktionen ohne Sauerstoff eingegangen. Im Unterschied zu den vorherigen Experimenten wurden die Belichtungsreaktionen im Folgenden unter Anwesenheit eines starken Photosensibilisators durchgeführt. Dadurch sollte untersucht werden, welchen Effekt Luftsauerstoff auf das Katalysatorsystem hat. Unter Abwesenheit von Sauerstoff konnte ohne direkte Bestrahlung mit einer LED-Lampe kein Abbau der verschiedenen Chromophore beobachtet werden. In der folgenden Versuchsreihe wurde eine LED-Lampe mit einem Emissionsmaximum bei 450 nm verwendet und der Sensibilisator Alizarinrot S (10) dem System hinzugefügt. Dieser organische Photokatalysator wurde aufgrund seiner starken Katalysatorwirkung ausgewählt. In der folgenden Graphik in Abbildung 77 wird die Bedeutung des Luftsauerstoffs deutlich. Um diesen Effekt darzustellen, werden die Ergebnisse dieser Versuchsreihe nur anhand des Chlorophylls b (1b) dargestellt. Die Ergebnisse der anderen Farbstoffe werden im Anhang

gezeigt. Während die Hälfte der Farbintensität des Farbstoffs in stickstoffhaltiger Umgebung nach 169 min abgebaut wurde, konnte die Zeit in sauerstoffhaltiger Atmosphäre bereits nach 1.26 min um 50 % reduziert werden.

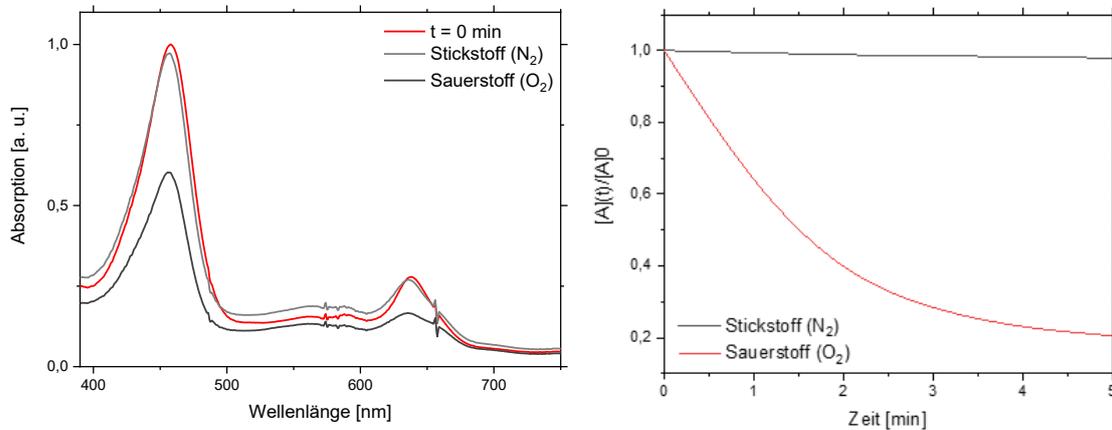


Abbildung 77: Untersuchungen zum Abbau des Chromophors Chlorophyll b (**1b**) in sauerstoffhaltiger- oder sauerstofffreier Umgebung, aufgenommen in Ethanol, $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$.

Tabelle 21: Ergebnisse der Kinetik-Berechnungen anhand des Substrats Chlorophyll b (**1b**).

Eintrag	Atmosphäre	λ [nm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
1	Sauerstoff (O ₂)	457	0.550	1.26
2	Stickstoff (N ₂)	457	0.0041	169

Aus den Bestrahlungsreaktionen unter sauerstoff- oder stickstoffhaltigen Bedingungen konnte einiges über den photochemischen Abbau der Substrate herausgefunden werden. Damit der Mechanismus der Photosensibilisatoren stattfinden kann, ist es zwingend erforderlich, dass Sauerstoff in dem System enthalten ist. Wie in der Theorie bereits angenommen, kann erst durch die Verfügbarkeit von Sauerstoff der angeregte Singulett-Sauerstoff generiert werden, der für die Oxidation der Substrate und somit Abbau der Farbstoffe zuständig ist.

3.2.2.2 Screening an Baumwolltextilien

Zur Erweiterung der Modellreaktionen wurden Experimente durchgeführt, die die Vorgänge in der Waschmaschine simulieren sollten. Deshalb wurde zunächst eine geeignete Konzentration der Flecken ermittelt, mit denen gearbeitet werden sollte. In der folgenden Abbildung 78 sind die Proben mit unterschiedlichen Konzentrationen, aufgetragen auf Baumwolltextilien, dargestellt.



Abbildung 78: Variation der Konzentration an Chlorophyll b (**1b**), aufgetragen auf weißen Baumwolltextilien.

Ganz rechts wurde in der Abbildung das reine, unbehandelte Baumwolltextil zu Vergleichszwecken abgebildet. Links daneben wurde die gleiche Menge der Probe Chlorophyll b (**1b**) aufgetragen, die auch für die Modellreaktionen in den Küvetten verwendet wurde. Da diese Konzentration für das bloße Auge zu niedrig ist, wurde die Probe zunächst auf das Zehnfache, Zwanzigfache, Fünzigfache und schließlich Hundertfache konzentriert.

Die Farbigkeit der hundertfach konzentrierten Probe war intensiv genug, um daran diverse Experimente durchführen und vergleichen zu können. In der nachfolgenden Abbildung sind von links nach rechts die Flecken, bestehend aus den Chromophoren Chlorophyll a (**1a**), Lycopin (**3**), β -Carotin (**2**) und Chlorophyll b (**1b**) dargestellt.

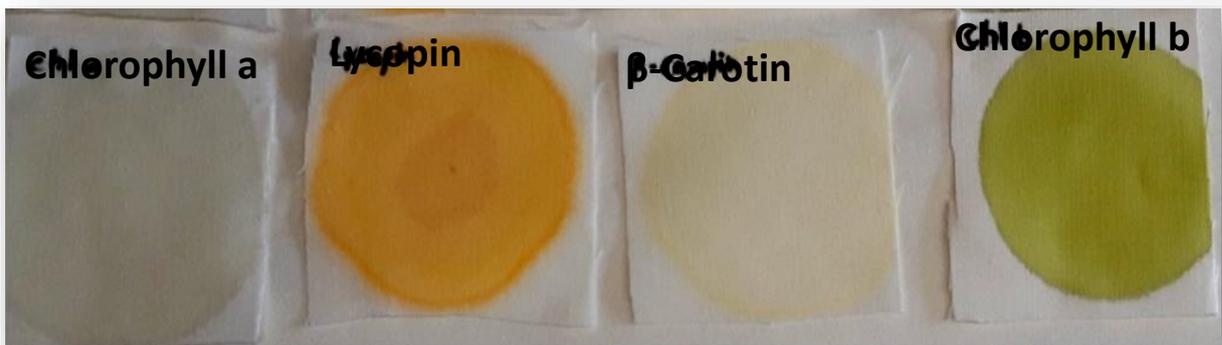


Abbildung 79: Angeschmutzte Baumwolltextilien mit den Chromophoren Chlorophyll a (**1a**) (außen links), Lycopin (**3**) (innen links), β -Carotin (**2**) (innen rechts) sowie Chlorophyll b (**1b**) (außen rechts).

Die Intensität der verschiedenen Flecken wurde anhand eines LAB-Messgeräts bestimmt und anschließend ausgewertet. Anhand des LAB-Systems werden alle wahrnehmbaren Farben beschrieben und in einem dreidimensionalen Farbenraum ausgewertet. L^* steht für die Helligkeit der Probe, während a^* den Wert der Farbart zwischen Rot sowie Grün und b^* den Wert zwischen Gelb und Blau angibt.^[140]

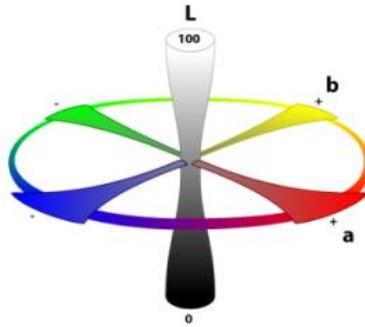


Abbildung 80: Farbarten des LAB-Systems in einem 3D-Koordinatensystem.^[140]

Anhand dieses Systems können verschiedene Auswertungen durchgeführt werden. Der ΔE -Wert stellt den wahrnehmbaren Farbabstand dar. Hierbei werden zwar alle Parameter des LAB-Systems verwendet, allerdings sind die Ergebnisse bei alleiniger Betrachtung der Werte irreführend, da lediglich die wahrgenommenen Farbunterschiede präsentiert werden, nicht aber in welche Richtung die Farbigkeit verläuft. Der Y-Wert beschreibt vor allem die Helligkeiten der Proben und geht daher nur auf den L-Wert des LAB-Systems ein. Daher wurde bei der Auswertung der Waschversuche in dieser Arbeit der Y-Wert gegen die Zeit aufgetragen. Dieser Wert beschreibt die vom menschlichen Auge wahrgenommene Helligkeitsintensität. Der Y-Wert wird über die nachfolgende Formel berechnet.

$$L = 116 * y^{\frac{1}{3}} - 16 \quad \text{Gl. 6}$$

$$Y = \left(\frac{L^* + 16}{116} \right)^3 \quad \text{Gl. 6a}$$

Der Wert ergibt sich aus den Berechnungen des L^* -Wertes und der Beziehung zum menschlichen Auge. Wird diese Formel umgestellt, kann daraus der Y-Wert errechnet werden. Auch bei dem Screening an Baumwolltextilien wurden einige Parameter variiert, um die diversen Veränderungen zu beobachten. Genau wie in den modellhaften Versuchen in den Küvetten, wurde hier der Abstand, die Konzentration und die Parameter der LED-Lampe verändert. Dabei konnten ebenfalls Parallelen zur Arrhenius-Gleichung gezogen werden. Zudem wurde das Verhalten des Reaktionsmediums auf die Textilien untersucht. Aufgrund der Wasserunlöslichkeit der Chromophore konnte auch nach mehreren Stunden eines modellhaften Waschversuchs in Wasser oder Tensid-Lösung kein Farbunterschied beobachtet werden. Die Graphiken und Messdaten sind ebenfalls im Anhang zu finden. Interessanterweise konnte anhand dieser Versuche beobachtet werden, dass die modellhaften Waschversuche mit den Versuchen in den Küvetten übereinstimmen. Einige Parameter werden in den nachfolgenden Kapiteln näher untersucht, wie die Wahl der Photosensibilisatoren oder der Effekt bei Kombination des Katalysatorsystems mit einem bereits etablierten Waschmittel.

3.2.2.2.1 Variation der Photosensibilisatoren

Zur Simulation des Waschprozesses wurden gefärbte Textilstücke mit den Photosensibilisatoren behandelt. Hierfür wurde eine Petrischale mit 50 ml einer Lösung aus Photosensibilisator, gelöst in Wasser, aufgestellt. Darin wurden die Textilien eingelegt. Zur Durchmischung des Reaktionsmediums wurde ein Magnetrührer verwendet. Die LED-Lampe wurde auf einen Abstand von 15.0 cm zwischen Textil und Lampe eingestellt. Die genauen experimentellen Vorgaben werden im Experimentellen Teil dargestellt.

Da bereits festgestellt wurde, dass die Auswirkung der blauen LED-Lampe effektiver ist als unter Verwendung einer grünen LED-Lampe, wurden nur Versuche mit einer blauen LED-Lampe auf den Textilien durchgeführt. Dabei war der Effekt unabhängig von dem Absorptionsmaximum des Photosensibilisators. Je energiereicher der Prozess, desto höher die Leistung der Oxidation der Substrate. Daher wurden in den Waschversuchen auch Experimente durchgeführt, bei denen die kommerziell erhältlichen Moleküle aus den Küvetten-Tests verwendet wurden. Die Ergebnisse werden in dem nachfolgenden Säulendiagramm dargestellt. Zu Vergleichszwecken wurden daher alle im Screening verwendeten Moleküle innerhalb eines Graphen in Abbildung 81 geplottet. In der Graphik sind die Unterschiede der Leistungen der Photosensibilisatoren anhand des Beispiels Chlorophyll b (**1b**) dargestellt. Es wird deutlich, dass die Ergebnisse der Waschversuche die detektierten Effekte der modellhaften Küvetten-Versuche widerspiegeln. Auch ohne Zugabe eines Photosensibilisators konnte ein Abbau der Farbintensität des Chlorophylls b (**1b**) beobachtet werden.

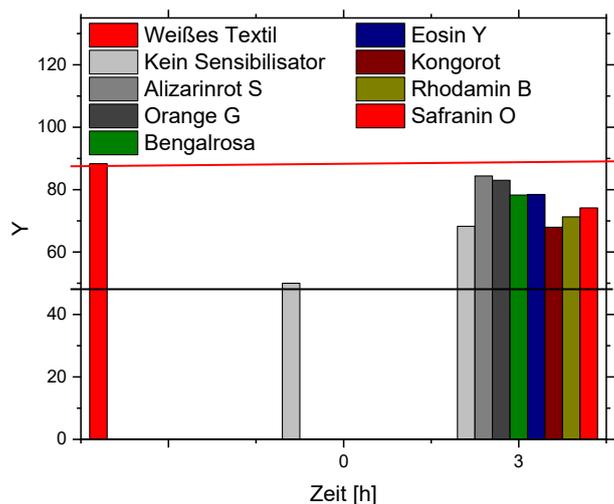


Abbildung 81: Vergleich zwischen den Auswirkungen auf den mit Chlorophyll b (**1b**) angeschmutzten Baumwolltextilien mit allen im Screening verwendeten Photosensibilisatoren, aufgenommen in Wasser, $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$, LED-Lampe 450 nm, 100%, $d = 1 \text{ cm}$.

Der Y-Wert von Chlorophyll b (**1b**) lag anfänglich bei 52, während nach einer Bestrahlungsdauer von 3 h der Wert auf 72 erhöht werden konnte. Ziel war es, einen Y-Wert

von 88 zu erreichen, der den Wert des weißen, sauberen Baumwolltextils wiedergibt. Unter Zugabe der Photosensibilisatoren konnten die Waschleistungen erhöht werden. Die besten Ergebnisse wurden unter Zugabe von Alizarinrot S (**10**) erzielt. Diese Werte spiegeln die Ergebnisse der Küvetten-Tests wider.

3.2.2.2 Zusatz von Waschmitteln

In den bisherigen Versuchsreihen wurde lediglich ein Reaktionsgemisch aus Wasser und Photosensibilisator verwendet, um eine Entfärbung der angeschmutzten Textilien zu erlangen. Da üblicherweise nicht nur mit Wasser gewaschen wird, wurde in den folgenden Experimenten Waschmittel dem System hinzugefügt. Hierfür wurde das Waschmittel Persil Color der Firma Henkel AG & Co. KGaA verwendet.

Die Auswirkungen des implementierten katalytischen Systems auf den Textilien mit und ohne Waschlauge, sowie der Waschprozess ohne Sensibilisator werden in den folgenden Graphiken in Abbildung 82 dargestellt.

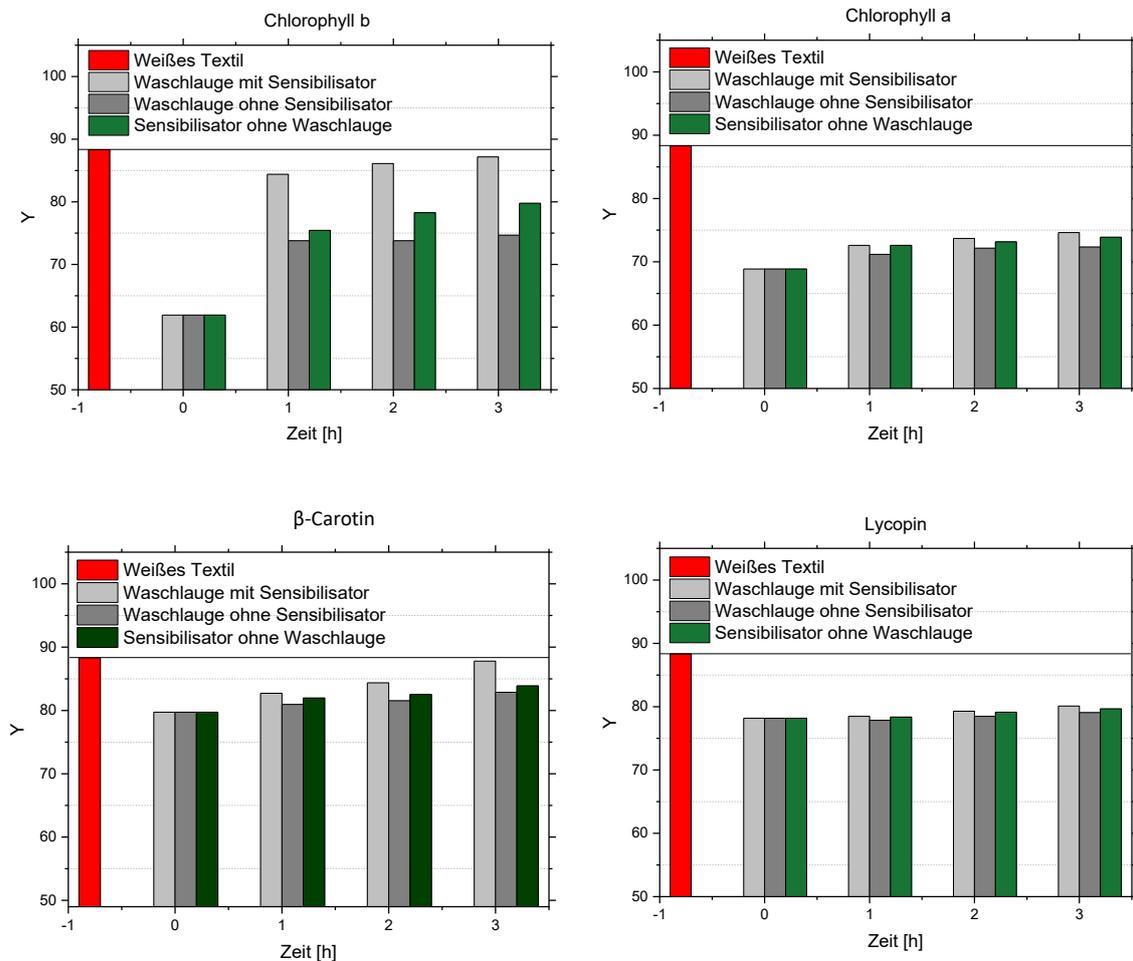


Abbildung 82: Variation der Reaktionsbedingungen und deren Auswirkung auf die Chromophore Chlorophyll b (**1b**) (oben links), Chlorophyll a (**1a**) (oben rechts), β -Carotin (**2**) (unten links) sowie Lycopin (**3**) (unten rechts). Bestrahlung der Textilien in Kombination mit Waschlauge und Sensibilisator, Waschlauge ohne Sensibilisator, oder Sensibilisator ohne Waschlauge. Aufgenommen in Wasser, $T = 293\text{ K}$, $c = 10^{-5}\text{ M}$, LED-Lampe 450 nm, 100%, $d = 1\text{ cm}$.

Vor allem bei den Experimenten, bei denen Chlorophyll b (**1b**) als Fleck auf das Textil aufgetragen wurde, sind enorme Unterschiede in der Farbigkeit zu erkennen. Mit einem Y-Startwert von 60, konnte innerhalb von drei Stunden der Fleck so weit entfernt werden, dass das Textil einen Wert von 88 erreicht hat. Dieser Wert beschreibt die Helligkeit des weißen, unbehandelten Textils, welches als Vergleichszwecke, in der Graphik als rote Säule markiert, dargestellt wird. Neben der Kombination aus Photosensibilisator und Waschlauge, wurden die einzelnen Leistungen der Waschsysteeme dargestellt. Die dunkelgraue Säule in der Graphik stellt die Wirkungsweise des Waschmittels ohne Zusatz eines Photosensibilisators dar. In der Graphik grün markiert werden wiederum die Versuche dargestellt, die in einem Reaktionsgemisch aus Wasser und Photosensibilisator durchgeführt wurden. Es wird deutlich, dass die alleinige Kraft des Waschmittels nicht ausreicht, um den grünen Chromophor zu entfärben. Selbst die Versuche, bei denen allein auf die Wirkung des Photosensibilisators eingegangen wird, weisen bessere Ergebnisse auf. Das gleiche Ergebnis wurde auch bei den anderen angeschmutzten Textilien beobachtet. Bei Chlorophyll a (**1a**) konnte ausgehend von einem Y-Startwert von 66 ein Endwert der Kombination aus Waschlauge und Sensibilisator von knapp 75 erreicht werden. In der Versuchsreihe, in der nur das Waschmittel verwendet wurde, konnte nach drei Stunden ein Y-Wert von 72 erreicht werden. Bei Untersuchung des Chromophors β -Carotin (**2**) konnten ebenfalls solche Unterschiede detektiert werden. Der Startwert, bei dem das angeschmutzte Textil noch nicht behandelt wurde, liegt bei ca. 80, während nach der Bestrahlung ein Wert von 88 erzielt werden konnte. Der Chromophor Lycopin (**3**) konnte nur in geringen Mengen entfernt werden. Der errechnete Y-Startwert liegt bei 76 und konnte auf einen Wert von 80 erhöht werden. Unter Betrachtung der vier Graphiken geht daraus hervor, dass die beste Leistung des katalytischen Systems in Kombination mit dem hinzugefügten Waschmittel erzielt wurde.

3.2.3 Synthese und Charakterisierung amphiphiler Photosensibilisatoren

Wie zuvor beschrieben wurden einige kommerziell erhältliche Photosensibilisatoren auf ihre Wirkungsweise in den Photolyseexperimenten näher untersucht und gescreent. Um diese wirkungsvoller in ein Waschmittel zu integrieren, können nicht nur wasserlösliche Proben verwendet werden, sondern solche, die mit den bestehenden Bestandteilen harmonisieren. Wie bereits bekannt, besteht ein Waschmittel zum größten Teil aus Tensiden, bestehend aus einem hydrophilen Kopf sowie einer hydrophoben Kette. Damit die Photosensibilisatoren in die Waschmittelrezeptur miteingefügt werden können, sollten daher im weiteren Verlauf die Katalysatoren amphiphile Strukturmerkmale aufweisen. Aus wissenschaftlicher Sicht ist es interessant zu beobachten, welche Auswirkungen die Kettenlänge oder die funktionellen Gruppen eines tensidartigen Photosensibilisators auf das photochemische System darstellen. Da toxikologische Aspekte ebenfalls von großer Bedeutung sind, konnte nicht jeder bereits gescreente Photosensibilisator in dieser Arbeit verwendet werden. Deshalb wurden die bisher

getesteten Sensibilisatoren auf ihre toxikologischen Effekte überprüft. Es konnte festgestellt werden, dass in einigen Fällen die verwendeten Moleküle eine nachgewiesene Mutagenität aufwiesen, oder es zumindest einen starken Verdacht in diese Richtung gab. Deshalb wurden die Moleküle Rhodamin B (**4**), Kongorot (**9**) sowie Orange G (**8**) im weiteren Verlauf der Arbeit nicht weiter untersucht. Bei drei der insgesamt neun Beispiele ist die Datenlage unklar, es bestehen bisher jedoch keine möglichen Hinweise auf eine unerwünschte toxikologische Wirkung, weshalb diese Photosensibilisatoren in die weitere Versuchsplanung mit aufgenommen wurden. Es handelt sich hierbei um die Moleküle Bengalrosa (**5**), Safranin O (**8**) und Neutralrot (**7**). Bei den letzten beiden Beispielen Eosin Y (**6**) sowie Alizarinrot S (**10**), ist die Datenlage nach *REACH* sehr gut, da in diesen Fällen keine negativen toxikologischen Werte aufgelistet wurden. Daher lagen die Priorisierung und der Fokus für die Modifizierung auf diesen beiden Molekülen.

Wie bereits erwähnt, sollten aus den toxikologisch unbedenklichen Molekülen amphiphile Strukturen gewonnen werden. Voraussetzung ist, dass die Bindungen der Modifikation zwischen Sensibilisator und Kohlenwasserstoffkette auch in den leicht basischen Waschlaugen stabil bleiben. Unter anderem sollten dafür die stabilen Amid-Bindungen oder Ether-Bindungen für die Funktionalisierung verwendet werden. Die Moleküle, die näher untersucht wurden, können in die folgenden drei Molekülklassen unterteilt werden:

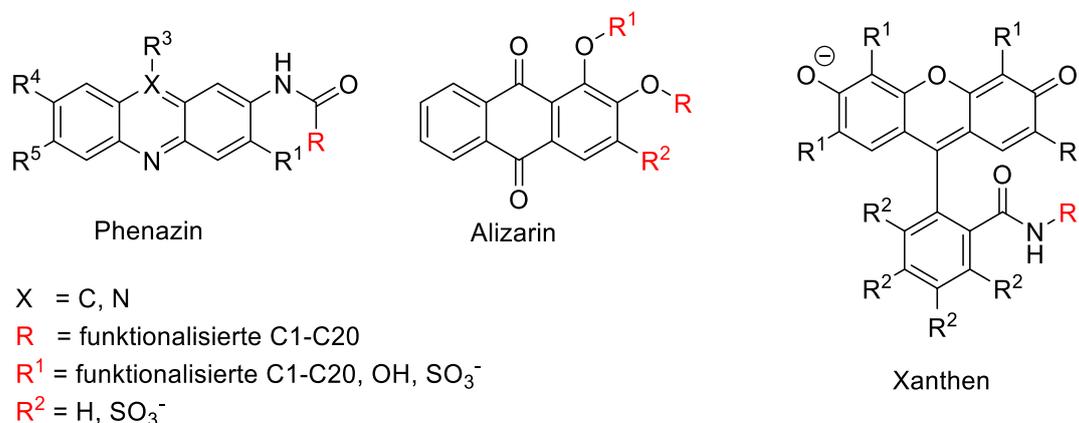


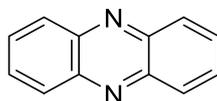
Abbildung 83: Darstellung der zu modifizierenden Photosensibilisatoren Phenazin (links), Alizarin (mitte) und Xanthen (rechts).

Hierbei handelt es sich um die Phenazine, Alizarine und Xanthenfarbstoffe. Anhand der rot markierten Reste R, sollen Derivate, die den Systemen ihre amphiphilen Strukturen und Eigenschaften vorgeben, untersucht werden. In den folgenden Kapiteln werden, die bereits getesteten und anhand ihrer besonderen Charakteristika ausgewählten Photosensibilisatoren neu modelliert und deren Eigenschaften anhand von Photolyseexperimenten näher untersucht. Hierbei wurde zum Vergleich vor allem auf die Versuche eingegangen, die modellhaft in den Küvetten durchgeführt wurden. Anhand von Kinetik-Studien wurde dann eine Abstufung der zu untersuchenden modifizierten Molekülklassen vorgenommen und auf ihre Performanz bewertet.

3.2.3.1 Neutralrot Derivate

3.2.3.1.1 Synthese von Neutralrot Derivaten

Eine der drei zu untersuchenden Molekülklassen der Photosensibilisatoren stellen die Phenazine dar, eine polycyclische aromatische Verbindung, bestehend aus drei Ringen sowie zwei Stickstoffatomen im mittleren Ring.



Phenazin

Abbildung 84: Struktur von Phenazinen.

Stellvertretend für die bereits gescreenten Phenazine wurde zunächst das Neutralrot (**7**) gewählt, um die Effizienz dieser Molekülklasse eingehend zu untersuchen und anschließend mit den anderen beiden Verbindungen, den Alizarinen (**10**) und den Xanthenfarbstoffen (**4**, **5**, **6**) im direkten Vergleich gegenüberzustellen. Hierbei sollte anhand des Beispiels Neutralrot (**7**) ein tensidartiger Photosensibilisator über eine Amidbindung geschaffen werden, wie in der nachfolgenden Abbildung 85 dargestellt.

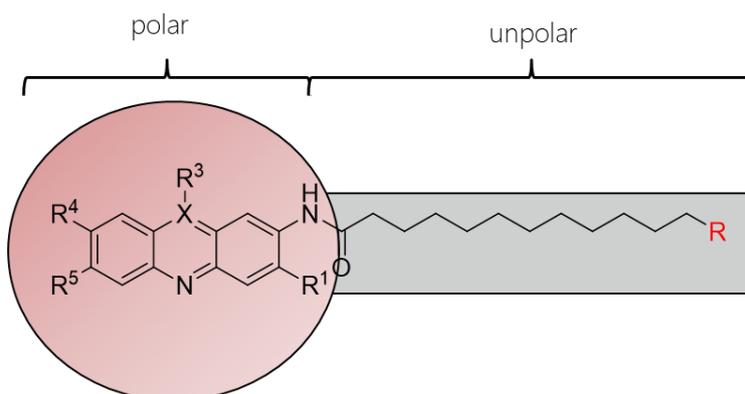
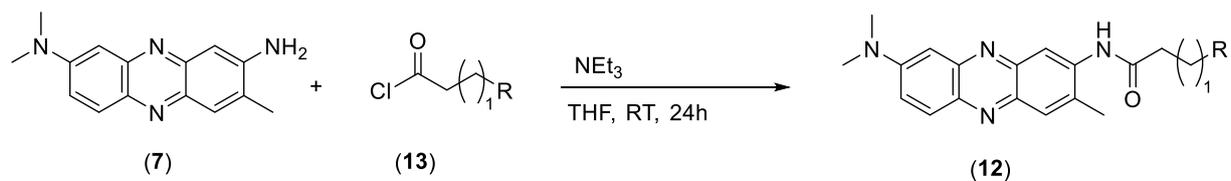


Abbildung 85: Darstellung eines amphiphilen Neutralrot-Amids **12**.

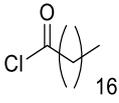
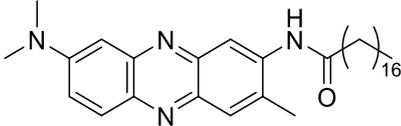
Die Synthese erfolgte hierbei analog zu den Forschungen von *Suzuki et al.*^[141], dessen Team ebenfalls ein Neutralrot-Amid (**12**) mit einer Alkylkette, bestehend aus 18 C-Atomen, synthetisierten. Für die Bildung eines Carbonsäureamids wurde ein Säurechlorid (**13**) gewählt, welches mit dem primären Amin des Neutralrots (**7**) reagiert. Es konnten insgesamt sechs verschiedene Produkte unterschiedlicher Kettenlängen, zwischen einem und 18 C-Atomen, in Ausbeuten zwischen 12 und 54 % isoliert werden. Nähere spektroskopische Untersuchungen bestätigten die Bildung der Neutralrot-Amide **12**. Die Charakterisierung wird in dem nachfolgenden Kapitel anhand des Beispiels **12d** umfassend erläutert. Die Reaktionsbedingungen werden in dem nachfolgenden Schema 6 dargestellt.



Schema 6: Synthese von alkylierten Neutralrot Amiden **12**.

Tabelle 22: Ergebnisse zu den synthetisierten Neutralrot Amiden **12**.

Eintrag	Säurechlorid 13	Produkt 12	Ausbeute [%]
1	<p style="text-align: center;">(13a)</p>	<p style="text-align: center;">(12a)</p>	12
2	<p style="text-align: center;">(13b)</p>	<p style="text-align: center;">(12b)</p>	32
3	<p style="text-align: center;">(13c)</p>	<p style="text-align: center;">(12c)</p>	41
4	<p style="text-align: center;">(13d)</p>	<p style="text-align: center;">(12d)</p>	54
5	<p style="text-align: center;">(13e)</p>	<p style="text-align: center;">(12e)</p>	36

Eintrag	Säurechlorid 13	Produkt 12	Ausbeute [%]
6	 (13f)	 (12f)	28

3.2.3.1.2 Strukturaufklärung und spektroskopische Charakterisierung

Das Neutralrot-Derivat (**12d**) konnte mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie sowie massenspektrometrisch eindeutig charakterisiert werden. Hierbei konnten alle Signale der Wasserstoffkerne im ^1H -NMR-Spektrum zugeordnet werden. Vor allem die Signale der neu verknüpften Alkylkette konnten den Protonen des Moleküls mithilfe von 2D-Spektren zugeteilt werden. In dem Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von *N*-(8-(Dimethylamino)-3-methylphenazin-2-yl)dodecanamid (**12d**) in Abbildung 87 werden vor allem Signale im aliphatischen- und aromatischen Bereich detektiert. Hochfeldverschoben werden dabei die Protonen der neu verknüpften Alkylkette dargestellt.

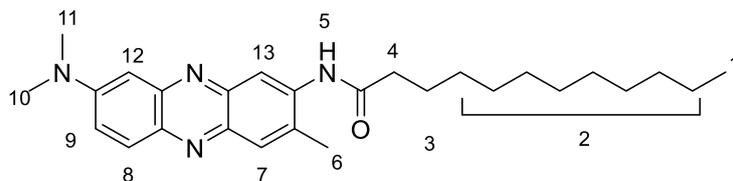


Abbildung 86: Lokantensatz von *N*-(8-(Dimethylamino)-3-methylphenazin-2-yl)dodecanamid (**12d**).

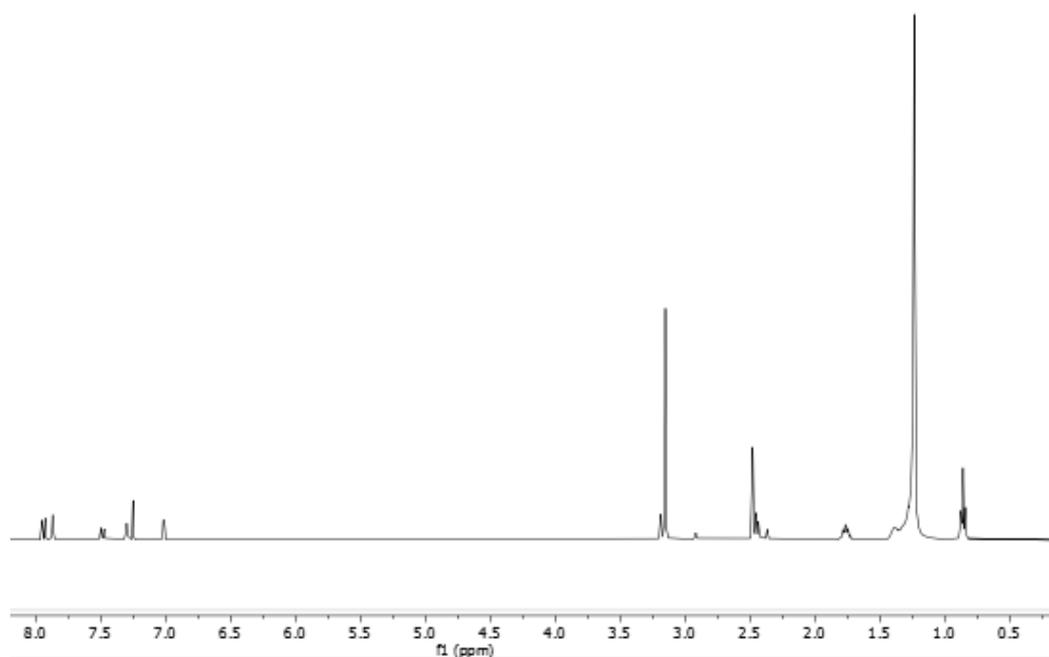


Abbildung 87: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von *N*-(8-(Dimethylamino)-3-methylphenazin-2-yl)dodecanamid (**12d**) (aufgenommen in CDCl_3 bei 600 MHz, 298 K).

Bei einer chemischen Verschiebung von δ 0.87 – 0.94 sind die drei Protonen der Methylgruppe der Alkylkette zu sehen. Danach folgen bei einer chemischen Verschiebung von δ 1.03– 1.39 die Signale der Protonen im mittleren Teil der Alkylkette, im Lokantensatz als H2 gekennzeichnet. Die Signale bei δ 1.67 – 1.70 sowie δ 2.42 – 2.48 werden den Protonen H3 und H4 zugewiesen. Die Signale der drei Protonen der Methylgruppe, die eine direkte Verknüpfung zum aromatischen System aufweist, ist bei einer Verschiebung von δ 2.49 als Singulett dargestellt. Die sechs Protonen der Dimethylamin-Gruppe werden aufgrund der Entschirmung des benachbarten Stickstoffatoms weiter tieffeldverschoben ermittelt. Neben den Signalen im aliphatischen Bereich, werden auch die aromatischen Protonen des Moleküls eindeutig den Signalen des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums zugeordnet. Bei einer chemischen Verschiebung von δ 6.93 wird das Signal des Protons H9 als Dublett dargestellt. Bei δ 7.38 folgt das Signal des Protons H8. Die letzten verbliebenen Signale des Aromaten werden als Singuletts erkannt. Diese liegen aufgrund ihrer Nähe zu einem Stickstoffatom bei einer Verschiebung von δ 7.45 und δ 7.89 und werden den Protonen H7 und H12 zugeordnet. Das Signal bei δ 7.94 deutet auf das Proton H13 hin, da dieses aufgrund zweier benachbarter Stickstoffatome stärker entschirmt und dadurch weiter tieffeldverschoben vorliegt. Das Proton H5 des Stickstoffatoms wird aufgrund seiner breiten Aufspaltung dem Signal bei δ 8.79 zugeordnet.

Neben dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist das ^{13}C -Spektrum zur Aufklärung von Strukturen sehr relevant, weshalb im Folgenden näher darauf eingegangen wird. Der Lokantensatz des ^{13}C -NMR-Spektrums wird in der nachfolgenden Abbildung dargestellt, das Neutralrot Derivat (**12**) besitzt insgesamt 28 C-Atome, die auch mithilfe des ^{13}C - als auch $^{135}\text{DEPT}$ -Spektrum zu erkennen sind.

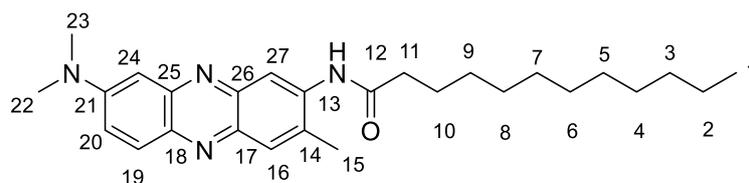


Abbildung 88: Lokantensatz von *N*-(8-(Dimethylamino)-3-methylphenazin-2-yl)dodecanamid (**12d**).

In dem ^{13}C -Spektrum in Abbildung 89 werden mithilfe des $^{135}\text{DEPT}$ -Spektrums bei einer chemischen Verschiebung von δ 14.1 und 18.4 die Kohlenstoffkerne der beiden Methylgruppen C1 und C15 detektiert. Die zehn Kohlenstoffkerne der Alkylkette C2 bis C11 liegen in einem Bereich zwischen δ 22.6 und 29.6. Bei einer chemischen Verschiebung von δ 40.4 werden die Kohlenstoffkerne den beiden Methylgruppen der Dimethylamin Gruppe zugeordnet. Die nach den beiden Methylgruppen am weitesten hochfeldverschobenen Signale bei δ 102.8 und 102.9 werden anhand des $^{135}\text{-DEPT}$ -Spektrums als quartäre Kohlenstoffkerne definiert. Diese Signale werden den C18- und C25 zugeordnet. Danach folgen weitere Signale quartärer Kohlenstoffkerne, die den C-Atomen des Aromaten des

Derivats zugeordnet werden. Diese Signale liegen bei einer chemischen Verschiebung von δ 118.2, 121.9, 129.4, 129.8 und 130.8. Sie werden der Reihenfolge nach den Kohlenstoffkernen C14, C23, C17, C26 und C21 zugeschrieben. Anschließend folgend die Signale der CH-Kerne des Aromaten. Den Kohlenstoffkernen C16, C19, C20, C24 und C27 werden den Signalen bei δ 138.1, 138.7, 143.6, 145.4 und 150.7 zugeordnet. Das Signal des Kohlenstoffkerns des Amids C12 liegt am weitesten hochfeldverschoben vor einer chemischen Verschiebung von δ 171.7.

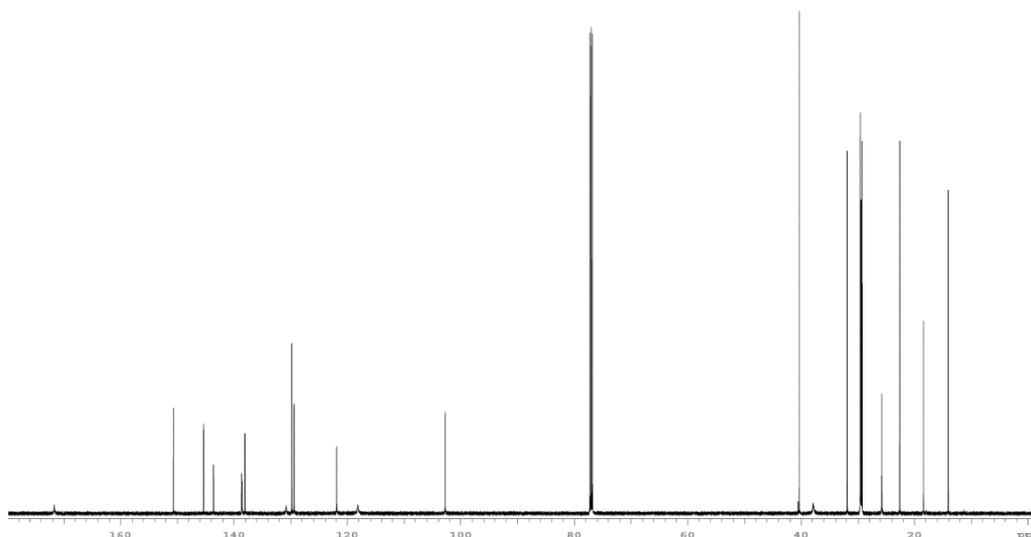


Abbildung 89: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum von *N*-(8-(Dimethylamino)-3-methylphenazin-2-yl)dodecanamid (**12d**) (aufgenommen in CDCl_3 bei 75 MHz, 298 K).

3.2.3.1.3 Photolyseexperimente mit Neutralrot-Derivaten

Nachdem die tensidartigen Neutralrot-Amide **12** erfolgreich synthetisiert und charakterisiert werden konnten, wurden im Anschluss Photolyseexperimente durchgeführt, um die Performanz der Katalysatoren zu untersuchen. Dafür wurden die Experimente beispielhaft anhand der unten abgebildeten Systeme umgesetzt. Hierbei handelt es sich um die Neutralrot-Derivate **12**, welche über eine Amidbindung mit einer Alkylkette, bestehend aus 1-18 C-Atomen, verknüpft wurde. Das dazugehörige Absorptionsspektrum der Proben ist in der folgenden Abbildung 90 dargestellt. In diesem Spektrum ist sowohl die Absorption des kommerziell erhältlichen Neutralrots (**7**) als auch die der modifizierten Moleküle **12a-f** zu sehen. Durch Veränderung der Molekülstruktur durch die Bildung eines Amids als auch durch die Alkylkette, verändert sich die Farbigkeit der Moleküle. Das Absorptionsmaximum von Neutralrot (**7**), gelöst in Chloroform, liegt bei 536 nm, während die Maxima der tensidartigen Photosensibilisatoren **12** bei 476 nm wiederzufinden sind. Die Phenazine **12** wurden in weiteren Versuchen verwendet, um das Potenzial als Photosensibilisator zu erforschen. Die Variation der Lösungsmittel muss hierbei stets beachtet werden. So wurden die bisherigen Küvettentests in den Screening-Experimenten in Ethanol durchgeführt, während die aktuellen Versuche in Chloroform ausgeübt werden mussten, damit die Derivate in gelöster Form

verwendet werden konnten. Die bisher verwendeten Photosensibilisatoren waren alle in sehr polaren Lösungsmitteln wie Wasser und Ethanol löslich. Durch Verknüpfung mit einer langen Alkylkette, ohne eine weitere polare funktionelle Gruppe am Kettenende oder am Grundgerüst des Moleküls, wurde das Katalysatorsystem jedoch unpolarer, sodass die gängigen Lösungsmittel aus den bisherigen Versuchen nicht mehr zu verwenden waren.

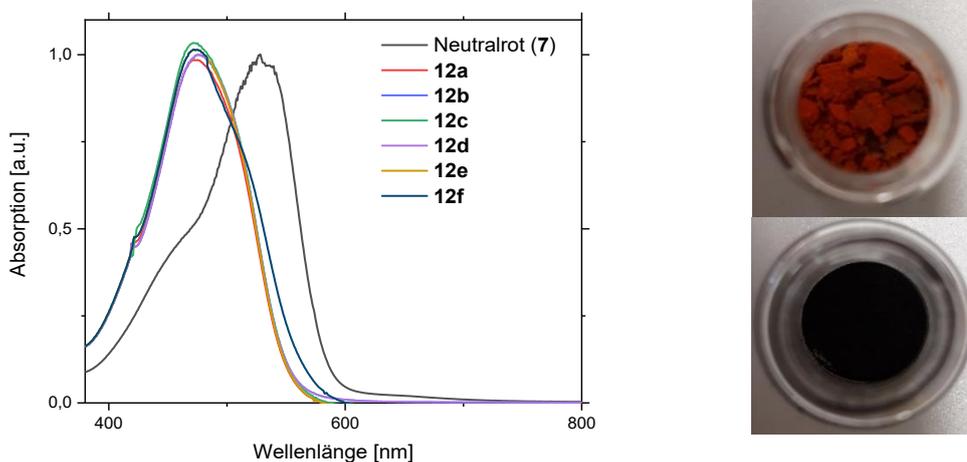


Abbildung 90: Absorptionsspektrum von Neutralrot (**7**) und den modifizierten Derivaten (**12a-f**), aufgenommen in Chloroform, $T = 298 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$.

Die Experimente wurden anhand der Chlorophyll- und Carotinoidflecken ausgeführt. In den nachfolgenden Absorptionsspektren werden jeweils die Auswirkungen der Photolyseexperimente nach 10 Sekunden (Chlorophyll b (**1b**)) oder fünf Minuten (Chlorophyll a (**1a**), β -Carotin (**2**), Lycopin (**3**)) diskutiert. In der nachfolgenden Graphik in Abbildung 91 ist das Absorptionsspektrum und der damit visualisierte Abbau von Chlorophyll b (**1b**) zu sehen. Die grüne Farbigkeit des Chromophors kann bereits nach 30 s abgebaut werden. Im Vergleich ist zu sehen, dass sowohl ohne Zugabe eines Sensibilisators als auch mit einem Katalysator der Farbstoff abgebaut werden kann. Nach 25,0 s können bereits 50 % des Chlorophyll-b-Farbstoffs (**1b**) abgebaut werden. Dies ist im Absorptionsspektrum und den damit verbundenen Kinetiken festzustellen. In diesen Experimenten hat der Photosensibilisator demnach wenig Einfluss auf das ganze System. Das Chlorophyll b (**1b**) weist selbst photokatalysatorische Eigenschaften auf und kann durch Bestrahlungsreaktionen selbst abgebaut werden.

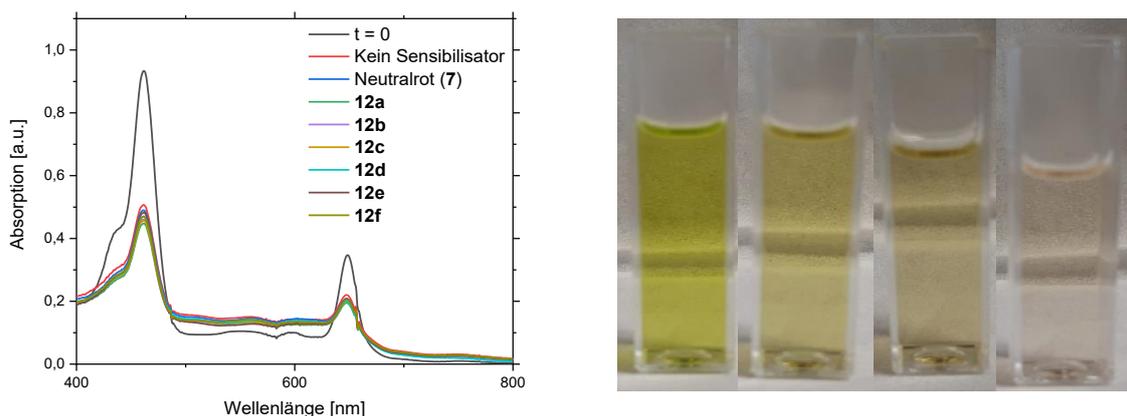


Abbildung 91: Abbau von Chlorophyll b (**1b**) durch Zugabe der Neutralrot Derivate **12a-f** als Photosensibilisator. Die Bestrahlung erfolgte in Chloroform durch eine blaue LED-Lampe (450 nm), 100 %, $d = 1$ cm, $c = 10^{-7}$ M.

Tabelle 23: Ergebnisse der Kinetik-Studie zum Abbau von Chlorophyll b (**1b**) durch Zugabe der Neutralrot Derivate **12a-f** als Photosensibilisator.

Eintrag	Photosensibilisator	λ [nm]	k [s ⁻¹]	$t_{1/2}$ [s]
1	Kein Photosensibilisator	461	0.026	26.5
2	Neutralrot (7)	461	0.027	25.0
3	12a	461	0.027	25.0
4	12b	461	0.027	25.0
5	12c	461	0.027	25.0
6	12d	461	0.027	25.0
7	12e	461	0.027	25.0
8	12f	461	0.027	25.0

Die hinzugefügten Photosensibilisatoren Neutralrot (7) und die modifizierten Derivate **12a-f** unterscheiden sich in ihrer Leistung nicht. Bei den Photolyseexperimenten mit dem ähnlich aufgebauten Chlorophyll a (**1a**), konnten andere Ergebnisse dokumentiert werden. Nach fünf Minuten konnte unter Zugabe keines weiteren Zusatzstoffes nur ein minimaler Abbau des zu entfernenden Farbstoffs festgestellt werden. Unter Zugabe eines Photokatalysators konnten nach fünf Minuten fast 40 % des Chromophors und nach einer Stunde der komplette Farbstoff abgebaut werden. Werden die diversen Phenazine **12** anhand ihrer Leistung gegenübergestellt, ist kein merklicher Unterschied festzustellen. Dies wird auch nach Berechnung der Kinetik aus Tabelle 24 deutlich. Wird kein Katalysator verwendet, liegt die Halbwertszeit, bei der die Hälfte des Farbstoffs abgebaut werden kann bei 224 min, während unter Zugabe eines Sensibilisators die Zeit auf 21.0 min verkürzt werden konnte.

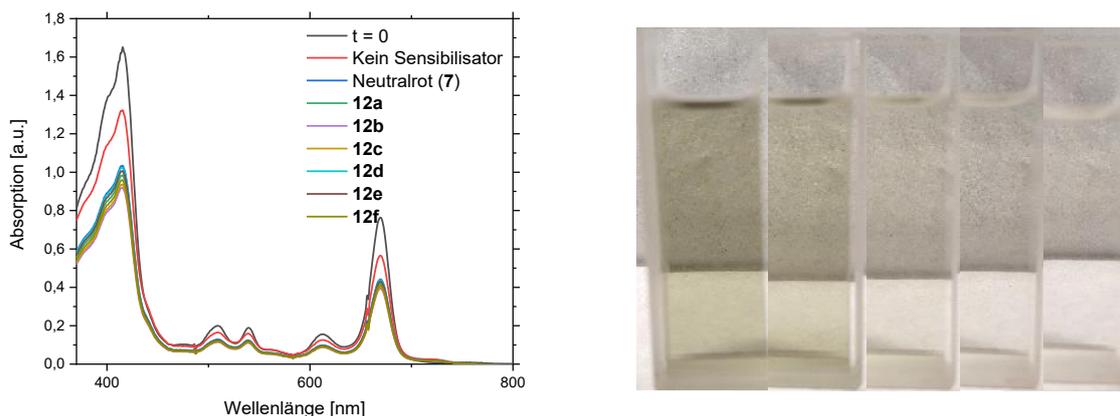


Abbildung 92: Abbau von Chlorophyll a (**1a**) durch Zugabe der Neutralrot Derivate **12a-f** als Photosensibilisator. Die Bestrahlung erfolgte in Chloroform durch eine blaue LED-Lampe (450 nm), 100 %, $d = 1$ cm, $c = 10^{-7}$ M.

Tabelle 24: Ergebnisse der Kinetik-Studie zum Abbau von Chlorophyll a (**1a**) durch Zugabe der Neutralrot Derivate **12a-f** als Photosensibilisator.

Eintrag	Photosensibilisator	λ [nm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
1	Kein Photosensibilisator	416	0.003	224
2	Neutralrot (7)	416	0.033	21.0
3	12a	416	0.033	21.0
4	12b	416	0.033	21.0
5	12c	416	0.033	21.0
6	12d	416	0.033	21.0
7	12e	416	0.033	21.0
8	12f	416	0.033	21.0

Im Beispiel der Carotinoide (**2**, **3**) wurden ebenfalls einige Experimente durchgeführt. Der gelbe Chromophor β -Carotin (**2**) konnte mit Hilfe der hergestellten Photosensibilisatoren nach ca. 20 min abgebaut werden. Anhand der Kinetik konnte errechnet werden, dass nach 6.43 min die Hälfte des Farbstoffs abgebaut werden konnte. Wurde kein weiterer Katalysator hinzugefügt, so lag die Halbwertszeit bei 51.3 min. Unter Zuhilfenahme der Photosensibilisatoren, konnte dieser Abbau beschleunigt werden. Ob es sich hierbei um den kommerziell erhältlichen Farbstoff Neutralrot (**7**) oder die tensidartigen Derivate **12a-f** handelte, war für das System irrelevant. Alle Photosensibilisatoren katalysierten auf gleiche Weise den Abbau des Chromophors β -Carotin (**2**).

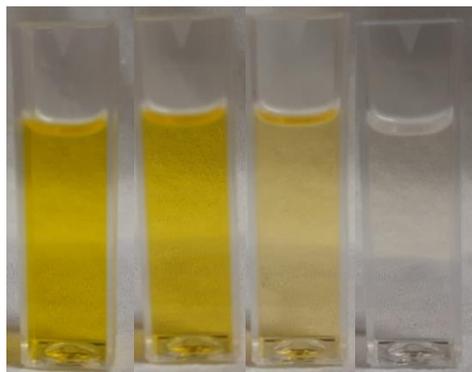
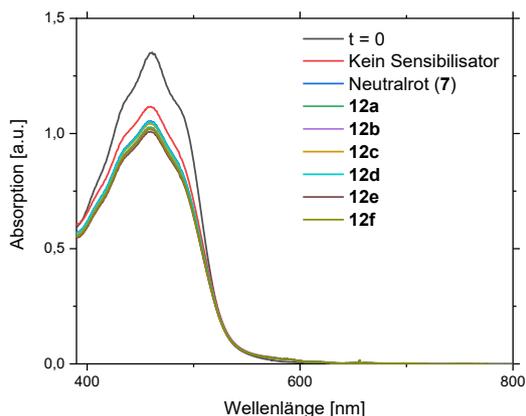


Abbildung 93: Abbau von β -Carotin (**2**) durch Zugabe der Neutralrot Derivate **12a-f** als Photosensibilisator. Die Bestrahlung erfolgte in Chloroform durch eine blaue LED-Lampe (450 nm), 100 %, $d = 1$ cm, $c = 10^{-7}$ M.

Tabelle 25: Ergebnisse der Kinetik-Studie zum Abbau von β -Carotin (**2**) durch Zugabe der Neutralrot Derivate **12a-f** als Photosensibilisator.

Eintrag	Photosensibilisator	λ [nm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
1	Kein Photosensibilisator	462	0.027	29.0
2	Neutralrot (7)	462	0.100	6.43
3	12a	462	0.100	6.43
4	12b	462	0.100	6.43
5	12c	462	0.100	6.43
6	12d	462	0.100	6.43
7	12e	462	0.100	6.43
8	12f	462	0.100	6.43

Zuletzt wurden die Eigenschaften der Photosensibilisatoren anhand des roten Chromophors Lycopin (**3**) untersucht.

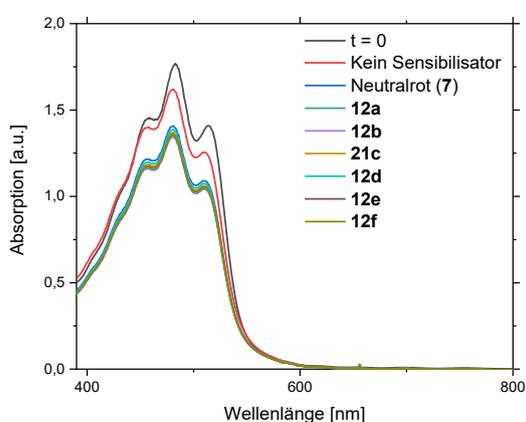


Abbildung 94: Abbau von Lycopin (**3**) durch Zugabe der Neutralrot Derivate **12a-f** als Photosensibilisator. Die Bestrahlung erfolgte in Chloroform durch eine blaue LED-Lampe (450 nm), 100 %, $d = 1$ cm, $c = 10^{-7}$ M.

Tabelle 26: Ergebnisse der Kinetik-Studie zum Abbau von Lycopin (**3**) durch Zugabe der Neutralrot Derivate **12a-f** als Photosensibilisator.

Eintrag	Photosensibilisator	λ [nm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
1	Kein Photosensibilisator	486	0.004	161
2	Neutralrot (7)	486	0.015	46.2
3	12a	486	0.015	46.2
4	12b	486	0.015	46.2
5	12c	486	0.015	46.2
6	12d	486	0.015	46.2
7	12e	486	0.015	46.2
8	12f	486	0.015	46.2

Hierbei ist anhand der Graphik in Abbildung 94 zu erkennen, dass der Chromophor unter Zugabe eines Photosensibilisators nach einer Stunde abgebaut werden konnte. Wurde kein Katalysator dazugegeben, konnte lediglich ein minimaler Abbau beobachtet werden. Erst nach einer Bestrahlungszeit von 46,2 min konnte die Hälfte des Farbstoffs abgebaut werden. Werden die katalytischen Leistungen des Neutralrots (**7**) sowie der Derivate **12a-f** miteinander verglichen, so ist zu erkennen, dass die Ergebnisse identisch sind.

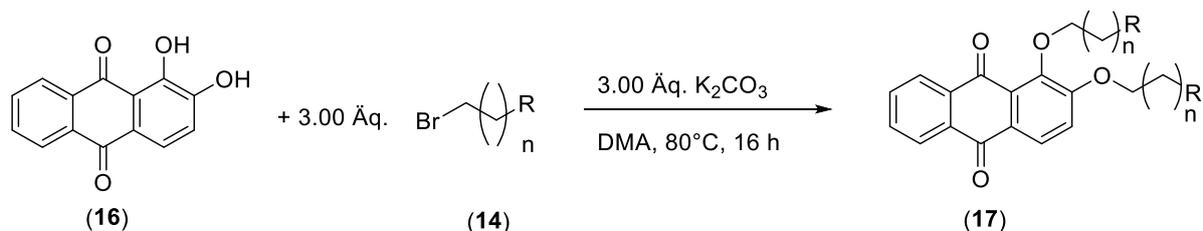
Abschließend wurde aus den Photolyseexperimenten die Erkenntnis gewonnen, dass Phenazine **12** aufgrund ihrer Performance als Photosensibilisatoren eingestuft werden können. Allerdings sind die Leistungen der einzelnen Photosensibilisatoren nicht so ausgeprägt, weshalb in den nächsten Kapiteln auf die Molekülklassen der Alizarine **11** sowie der Xanthenfarbstoffe (**4**, **5**, **6**) näher eingegangen wird.

3.2.3.2 Alizarin Derivate

3.2.3.2.1 Synthese von Alizarin Derivaten

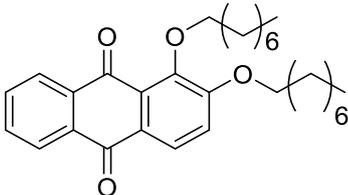
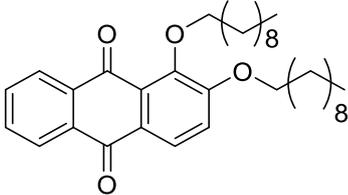
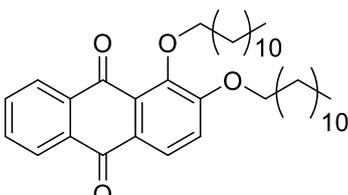
Ein weiterer Photosensibilisator, welcher im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde, ist der Chromophor Alizarin **16**. Durch die Verwendung dieses Sensibilisators konnten sowohl im Screening der Modellreaktionen als auch bei der Bestrahlung von angeschmutzten Baumwolltextilien bislang die besten Ergebnisse erzielt werden. Deshalb war eine Modifizierung von Alizarinen von großem Interesse. Da bereits im Screening das wasserlösliche Derivat Alizarinrot S (**11**) näher untersucht wurde, wurden viele Variationen vorgenommen, um Alizarinrot S (**11**) direkt zu modifizieren. Neben den Lösungsmitteln wurden auch die Temperaturen und Reaktionszeiten variiert. Diverse Basen wurden verwendet, um das für die Reaktion benötigte Alkoholat zu generieren. Um das ganze System reaktiver zu gestalten, wurde zudem versucht, das reaktivierte Alkyljodid zur Einführung einer Alkylkette zu

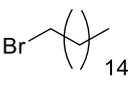
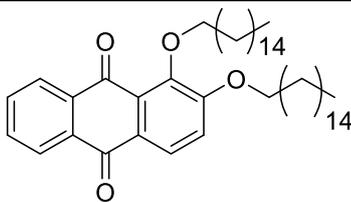
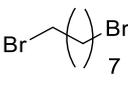
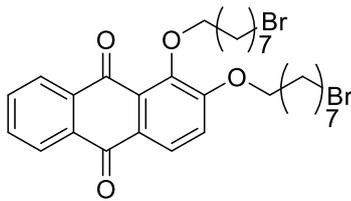
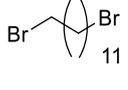
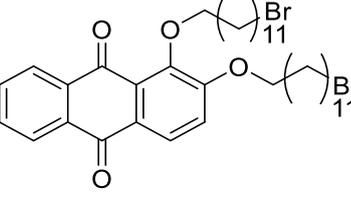
Länge über eine Etherbindung angebracht. Neben der Variation der Kettenlänge ist auch das Einführen funktioneller Gruppen R von großer Bedeutung, worüber die Polarität der Alizarin-Bisether **17** gesteuert werden kann. Hierzu wurden zunächst doppelt bromierte Alkylketten für die Synthese mit den Alizarin-Farbstoffen **17** gewählt, da diese optimal für weitere Postfunktionalisierungen geeignet sind. Die Reaktion erfolgte in abgewandelter Weise nach *Chen et al.*^[2] Die Reaktion wird in dem nachfolgenden Schema 8 dargestellt und synthetisierten Moleküle in Tabelle 27 zusammengefasst.



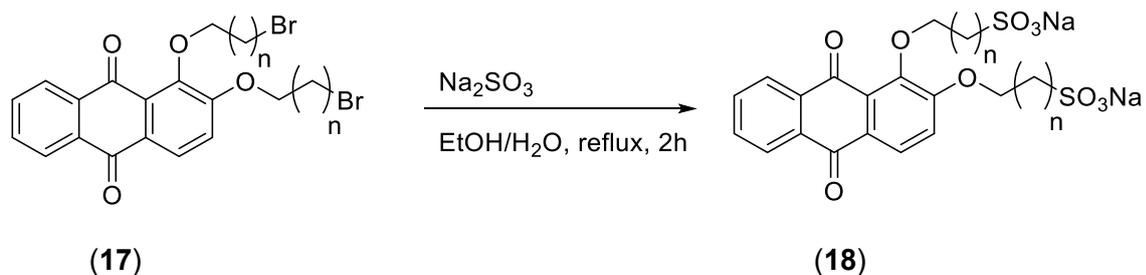
Schema 8: Umsetzung von Alizarin (**16**) zu einem amphiphilen Photosensibilisator **17**.

Tabelle 27: Ergebnisse zur Veretherung von Alizarin (**16**) nach *Chen et al.*^[2]

Eintrag	Alkylhalogenid 14	Produkt 17	Ausbeute [%]
1	 (14a)	 (17a)	74
2	 (14b)	 (17b)	92
3	 (14c)	 (17c)	69

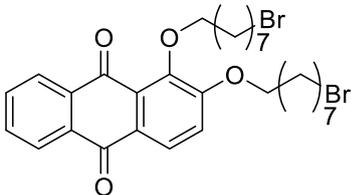
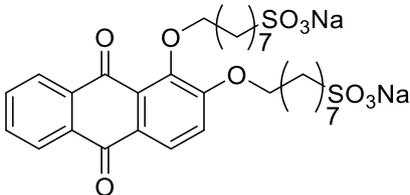
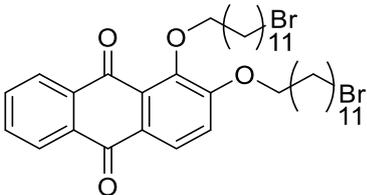
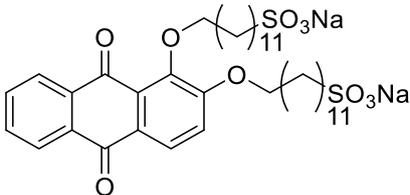
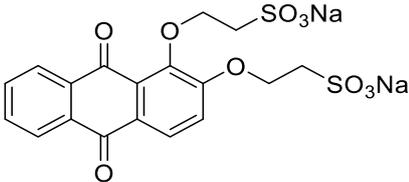
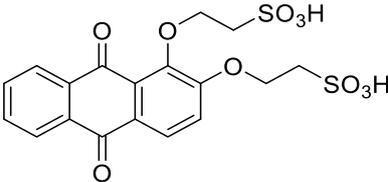
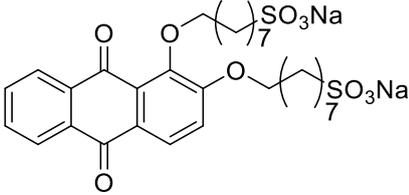
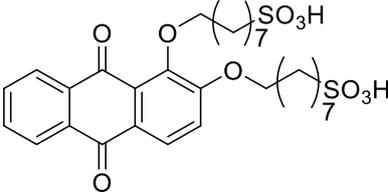
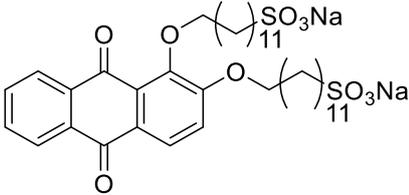
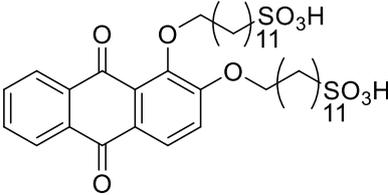
Eintrag	Alkylhalogenid 14	Produkt 17	Ausbeute [%]
4	 (14d)	 (17d)	64
5	 (14e)	 (17e)	91
6	 (14f)	 (17f)	67

Erst durch die Kombination von Kaliumcarbonat als Base und Dimethylacetamid als Lösungsmittel, wurden sehr gute Ergebnisse in hohen Ausbeuten 64 % und 92 % erzielt. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um unpolare Substanzen, die gut in organischen Lösungsmitteln löslich sind. Da diese Produkte nicht mit der Tensidmischung aus dem Waschmittel kompatibel sind, wurden sie zu polarerer Verbindungen sulfoniert. Für eine Molekülklasse wurden beispielsweise die bromierten Alizarin-Derivate **17** in einem Lösungsmittelgemisch, bestehend aus Wasser und Ethanol, unter Zugabe von Natriumsulfit sulfoniert.



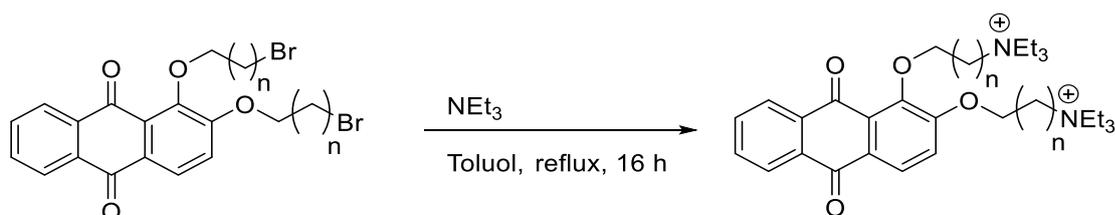
Schema 9: Umsetzung von einem bromierten Alizarin **17** zu einem polaren, amphiphilen Photosensibilisator **18**.

Tabelle 28: Ergebnisse zur Steigerung der Polarität von Alizarin (16).

Eintrag	Edukt 17	Produkt 18	Ausbeute [%]
1	 <p>(17e)</p>	 <p>(18b)</p>	93
2	 <p>(17f)</p>	 <p>(18c)</p>	95
3	 <p>(18a)</p>	 <p>(19a)</p>	41
4	 <p>(18b)</p>	 <p>(19b)</p>	44
5	 <p>(18c)</p>	 <p>(19c)</p>	34

Ein weiterer interessanter Aspekt ist die Auswirkung anionischer Endgruppen bzw. freier Säuren, weshalb zum Vergleich neben dem Sulfonsäure-Salz-Derivat auch das freie Sulfonsäure-Derivat isoliert wurde. Die Funktionalisierung erfolgte hierbei lediglich durch eine saure Aufarbeitung der zuvor gebildeten Sulfonsäure-Salze. Die Reaktionsgleichung und die isolierten Produkte werden im nachfolgenden Schema und der dazugehörigen Tabelle 28 dargestellt.

Neben den Sulfonierungsreaktionen konnten anhand der bromierten Alizarin-Derivate auch andere endgruppenfunktionalisierte Moleküle hergestellt werden. Durch die Variation der Reaktionsbedingungen wurden kationisch geladene tensidartige Moleküle synthetisiert, die als Photosensibilisatoren dienen können. Genau wie in den zuvor synthetisierten Beispielen wurden hier die Kettenlängen mit acht und zwölf C-Atomen variiert. Dafür wurden die bromierten Alizarin-Derivate in Toluol gelöst und Triethylamin als Base eingesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 16 h konnten die beiden Produkte isoliert werden. Im nachfolgenden Schema 10 werden die beiden synthetisierten Triethylamin-Derivate dargestellt, die anhand dieser Syntheseroute isoliert wurden.

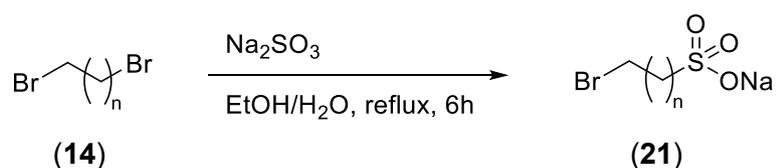


Schema 10: Umsetzung von einem bromierten Alizarin **17** zu einem polaren, amphiphilen Photosensibilisator **20**.

Tabelle 29: Ergebnisse zur Steigerung der Polarität von Alizarin (**16**).

Eintrag	Edukt 17	Produkt 20	Ausbeute [%]
1	 (17e)	 (20a)	86
2	 (17f)	 (20b)	86

Hierbei wurden insgesamt zwei verschiedene Beispiele synthetisiert mit einer Ausbeute von jeweils 86 %. Gegenüber dieser Synthesestrategie wurde ein weiterer Reaktionspfad verfolgt. Es wurde eine direkte Verknüpfung des Alizarins mit einer bereits funktionalisierten Alkylkette untersucht. Damit auch über diesen Reaktionspfad eine hohe Vielfältigkeit an Synthesemöglichkeiten gegeben werden kann, wurden einige Edukte hergestellt, in denen die Kettenlänge der Bromalkylsulfonate variiert wurde. Hierfür wurde ein Dibromalkan mit Natriumsulfit nach dem Synthesekonzept von *Sheng et al*^[142] umgesetzt. Damit nur eine einseitige Funktionalisierung stattfindet, musste auf die Äquivalente geachtet werden. Somit konnte eine doppelte Substituierung vermieden und das gewünschte Produkt erhalten werden. Die dazugehörige Reaktion wird in dem nachfolgenden Schema dargestellt.



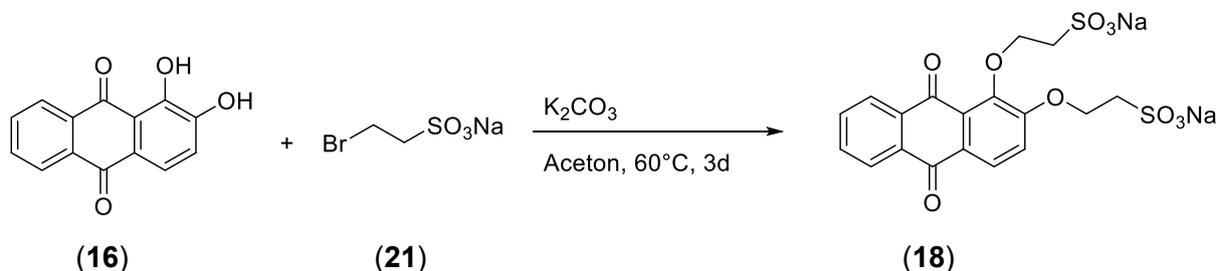
Schema 11: Sulfonierung einer Dibromalkylverbindung **21**.

Tabelle 30: Ergebnisse der sulfonierten Bromalkylverbindungen **21**.

Eintrag	Edukt 14	Produkt 21	Ausbeute [%]
1	$\text{Br}-\text{CH}_2-\left(\text{CH}_2\right)_7-\text{Br}$ (14e)	$\text{Br}-\text{CH}_2-\left(\text{CH}_2\right)_7-\text{SO}_3\text{Na}$ (21a)	50
2	$\text{Br}-\text{CH}_2-\left(\text{CH}_2\right)_{11}-\text{Br}$ (14f)	$\text{Br}-\text{CH}_2-\left(\text{CH}_2\right)_{11}-\text{SO}_3\text{Na}$ (21b)	20

Auf diesem Wege wurden zwei verschiedene Beispiele synthetisiert. Die beiden Produkte unterscheiden sich in der Anzahl der Kohlenstoffatome zwischen den beiden funktionellen Gruppen. Zum einen wurde ein Molekül mit einer Kettenlänge von insgesamt acht und zum anderen mit zwölf C-Atomen synthetisiert. Diese fungieren in weiterfolgenden Synthesen als Edukte zur Bildung polarer, tensidartiger Photosensibilisatoren. Im Gegensatz zu den weiter oben beschriebenen postfunktionalen Reaktionen zur Bildung tensidartiger Alizarin-Derivate, wurden hier die Reaktionsbedingungen nach *Yao et al*^[143] gewählt. Der Grund hierfür liegt an der Polarität beider Edukte und der damit einhergehenden Problematik zur Aufreinigung und Isolation der Produkte. Das sonst verwendete Dimethylacetamid weist einen hohen Siedepunkt bei 165 °C auf, wodurch die Trocknung des Produktes unter vermindertem Druck

nicht ausreichend und stets Lösungsmittelreste vorhanden waren. Daher wurde als Alternative das Lösungsmittel Aceton ausgewählt, welches mit seinem niedrigen Siedepunkt bei 56 °C als geeignet eingestuft wurde. Im Folgenden ist die Synthese der Alizarin-Derivate **18** mit den zuvor isolierten funktionalisierten Alkylketten dargestellt. Die dabei gebildeten und isolierten Produkte werden in der nachfolgenden Tabelle 31 aufgelistet.



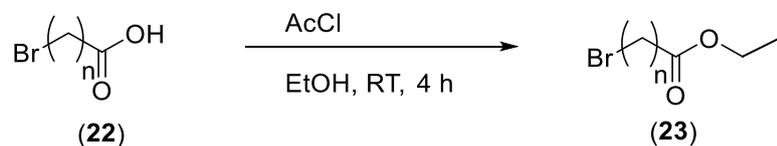
Schema 12: Umsetzung von Alizarin (**16**) mit einer funktionalisierten Bromalkylverbindung **21**.

Tabelle 31: Ergebnisse der sulfonierten Alizarin-Derivate **18**.

Eintrag	Edukt 21	Produkt 18	Ausbeute [%]
1			87
2			21
3			19

Ein weiteres Beispiel zur Erhöhung der Polarität stellt die Einführung funktioneller Gruppen dar, wie beispielsweise eine Carbonsäure oder auch Carbonsäure-Salz.

Da eine direkte Kupplung einer bromierten Säure zu keinem Ergebnis führte, wurden zunächst die dafür benötigten Edukte nach *Huang et al*^[144] synthetisiert. Bei dieser Reaktionsvorschrift konnte aus einer Säure ein Ester über eine Veresterung gebildet werden. Für diese Reaktion wurde die Carbonsäure, gelöst in Ethanol, mit Acetylchlorid bei Raumtemperatur umgesetzt.



Schema 13: Umsetzung einer bromierten Säure zu einem bromierten Carbonsäureester **23**.

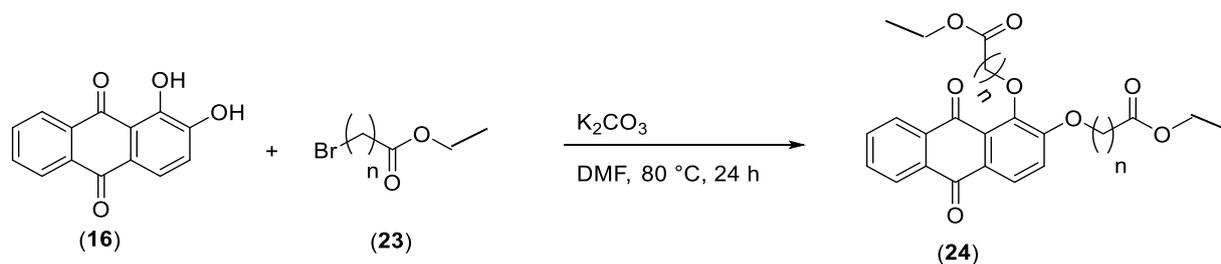
Tabelle 32: Ergebnisse zur Synthese der bromierten Carbonsäureester **23**.

Eintrag	Alkylhalogenid 22	Produkt 23	Ausbeute [%]
1	<p style="text-align: center;">(22a)</p>	<p style="text-align: center;">(23a)</p>	82
2	<p style="text-align: center;">(22b)</p>	<p style="text-align: center;">(23b)</p>	76
3	<p style="text-align: center;">(22c)</p>	<p style="text-align: center;">(23c)</p>	81

Unter diesen Reaktionsbedingungen konnten insgesamt drei verschiedene Beispiele synthetisiert werden mit Kettenlängen von zwei, sechs und zehn Kohlenstoffatomen. Die Ausbeuten lagen bei 76 % und 82 %.

Die dabei gebildeten Carbonsäureester **23** konnten im Anschluss darauf mit einem Alizarin-Molekül **16** verknüpft werden, um schließlich ein verestertes Alizarin-Derivat **24** zu erhalten, welches als Vorstufe für ein Carbonsäure-funktionalisiertes Alizarin-Molekül diene. Die Reaktion erfolgte hierbei wie bei den zuvor beschriebenen Reaktionsbedingungen. Nach Verknüpfung der Carbonsäureester **23** mit einem Alizarin-Molekül **16** konnten die drei Produkte in moderaten Ausbeuten zwischen 66 % und 88 % isoliert werden. Da es sich hierbei noch nicht um das Ziel-Molekül handelte, wurden in einer weiteren Reaktion die Alizarin-Derivate **24** mit Natronlauge versetzt. Dadurch konnte der Carbonsäureester **23** unter Erhalt des erwünschten Carbonsäure-Derivats geschützt werden. Je nachdem, wie das Produkt nach Beendigung der Reaktion aufgearbeitet wurde, konnte entweder die freie Carbonsäure

oder das dazugehörige Natrium-Salz isoliert werden. Die im Rahmen dieser Versuchsreihe gebildeten Produkte werden in der nachfolgenden Tabelle 33 aufgelistet.



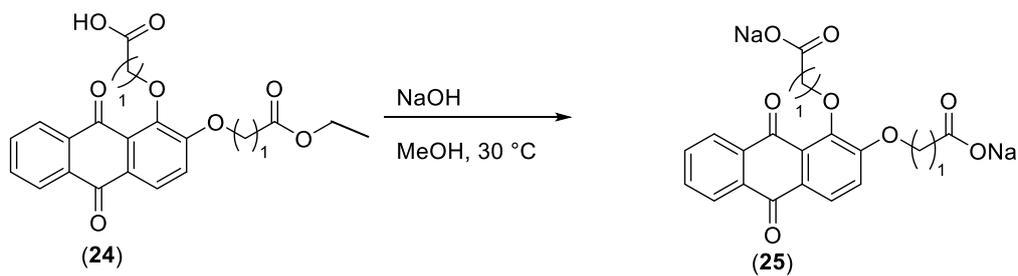
Schema 14: Umsetzung von Alizarin (16) mit einem bromierten Carbonsäureester 24.

Tabelle 33: Ergebnisse der veresterten Alizarin-Derivate 24.

Eintrag	Alkylhalogenid 23	Produkt 24	Ausbeute [%]
1			82
2			88
3			66

Da auch in diesem Beispiel ein Vergleich der Photosensibilisatoren-Eigenschaften zielführend war, wurde jeweils ein Teil des isolierten Produkts sauer und ein Teil basisch gereinigt.

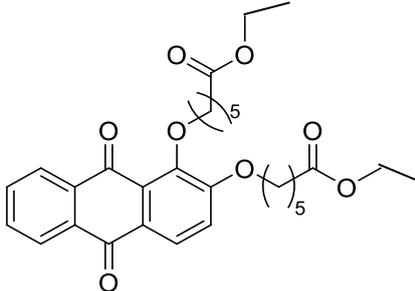
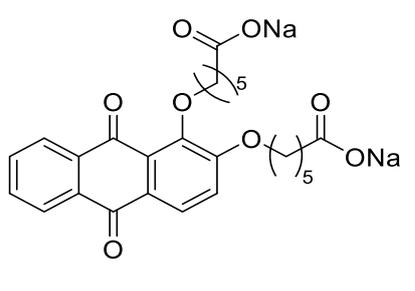
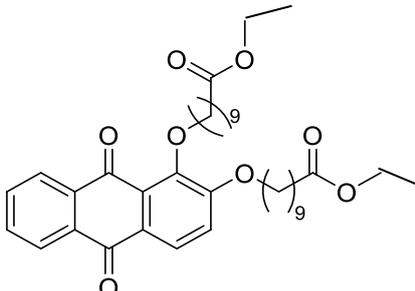
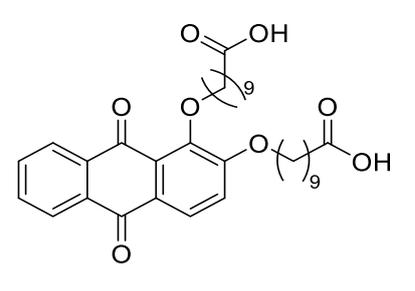
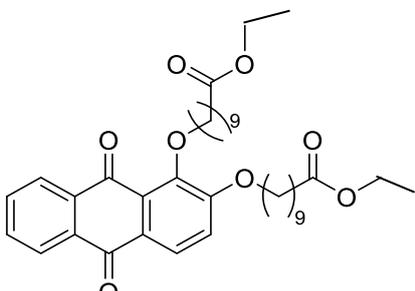
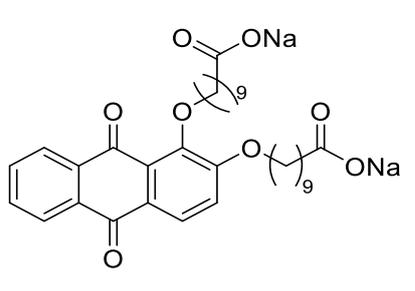
Dadurch wurden die unten aufgelisteten Carbonsäure-Derivate in Form einer freien Säure oder eines Salzes erhalten.



Schema 15: Spaltung des Esters zum Carbonsäure-Derivat **25**.

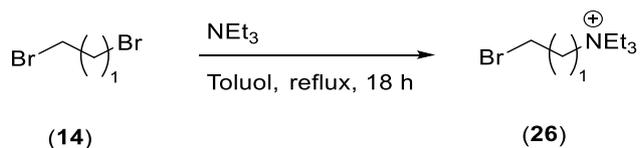
Tabelle 34: Ergebnisse zur Synthese der Carbonsäure-Derivate **25**.

Eintrag	Edukt 24	Produkt 25	Ausbeute [%]
1			71
2			86
3			15

Eintrag	Edukt 24	Produkt 25	Ausbeute [%]
4	 (24b)	 (25d)	84
5	 (24c)	 (25e)	35
6	 (24c)	 (25f)	78

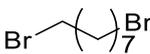
Insgesamt konnten durch die abweichenden Reinigungsmethoden sechs verschiedene Alizarin-Derivate **25a-f** erhalten werden. Wie in der Auflistung zu erkennen, führte die säurebasierte Aufarbeitung zu einem großen Ausbeuteverlust. Die Spaltung des Esters zum Salz der Carbonsäure funktionierte indes unter Erhalt hoher Ausbeuten.

Neben den anionischen Verbindungen, wie den Sulfon- und Carbonsäurederivaten, war es von großem Interesse kationische Systeme in die Waschmittelrezeptur einzupflegen und miteinander auf ihre Wirkungsweise zu vergleichen. Hierbei konnte nach *Gmiro et al*^[145] ein Triethylammonium-Rest in das Molekül eingebaut werden. Dabei wurden dibromierte Alkylverbindungen **14** verschiedener Kettenlängen mit Triethylamin in Toluol über Nacht refluxiert. Damit nur eine Seite der difunktionalisierten Verbindung umgesetzt wurde, musste auf eine exakte Äquivalenz der Base und dem zu verändernden Dibromalkan geachtet werden.

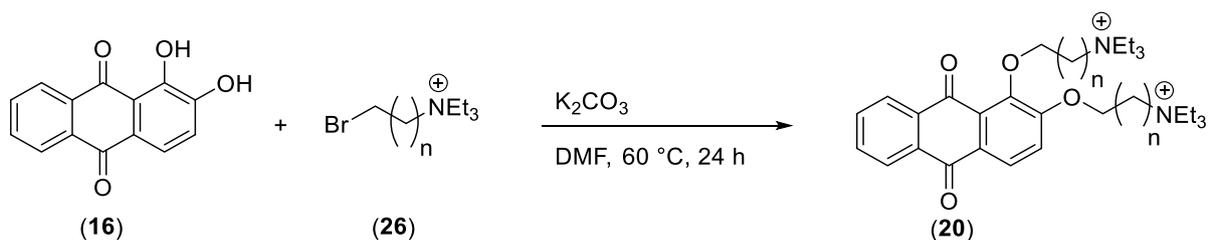


Schema 16: Umsetzung eines Dibromalkans **14** mit Triethylamin.

Tabelle 35: Ergebnisse der Umsetzung eines Dibromalkans **14** mit Triethylamin.

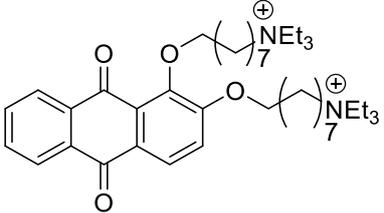
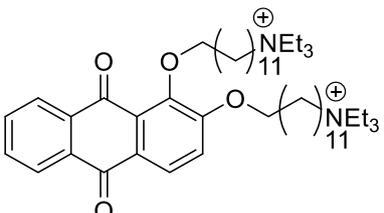
Eintrag	Edukt 14	Produkt 26	Ausbeute [%]
1	 (14e)	 (26a)	60
2	 (14f)	 (26b)	63

Die dabei gebildeten Produkte konnten im nächsten Schritt als Edukt zur Synthese kationischer Alizarin-Derivate **20** verwendet werden. Wie in den Reaktionen davor beschrieben wurde diese Syntheseroute mit Kaliumcarbonat als Base und DMF als Lösungsmittel verwendet. Insgesamt konnten dadurch zwei weitere kationische Tensidmoleküle generiert werden. Die Reaktion wird in dem folgenden Schema 17 visualisiert und die gebildeten Produkte in der nachfolgenden Tabelle 36 aufgelistet.



Schema 17: Umsetzung von Alizarin **16** mit einer funktionalisierten Bromalkylverbindung **20**.

Tabelle 36: Ergebnisse zur Synthese der funktionalisierten Alizarin-Derivate **20**.

Eintrag	Edukt 9	Produkt 7	Ausbeute [%]
1	 (26a)	 (20a)	18
2	 (26b)	 (20b)	13

Werden die verschiedenen Syntheserouten miteinander verglichen, so fällt auf, dass die Reaktion zwischen Alizarin (**16**) und einem funktionalisierten Bromalkan weniger gute Ausbeuten liefern als die Verknüpfung mit einem Dibromalkan. Die Ausbeuteverluste sind deutlich zu vernehmen. Beispielsweise konnte bei einer Reaktion eines bereits bromierten Alizarin-Derivats mit Triethylamin ein Triethylammonium-Alizarin-Derivat in 86 % Ausbeute generiert werden, während das gleiche Produkt bei der direkten Verknüpfung von Alizarin (**16**) mit einer funktionalisierten Bromalkylkette nur in 13 % Ausbeute isoliert wurde. Sowohl bei den Reaktionen zu den Natriumsulfonat-Derivaten, den Carbonat-Verbindungen, als auch den kationischen Triethylamin-Systemen, ist dies zu beobachten.

3.2.3.2 Strukturaufklärung und spektroskopische Charakterisierung

Die dargestellten Alizarin-Derivate wurden ebenfalls mittels ^1H - als auch ^{13}C -NMR-Spektroskopie untersucht. Dabei erfolgte eine Einteilung der Kohlenstoffkerne in primäre, sekundäre, tertiäre und quartäre, die mit Hilfe von Polarisationstransferexperimenten, wie dem 135-DEPT Experiment, durchgeführt wurden. Darüber hinaus wurden die Verbindungen mittels IR-Spektroskopie als auch massenspektrometrischer Vermessung charakterisiert. Im Folgenden wird das 1,2-Bis(octyloxy)anthracen-9,10-dion (**17a**) beispielhaft für die Substanzklasse der Alizarine dargestellt und erläutert. In der Abbildung wird zunächst der Lokantensatz der Verbindung **17a** dargestellt, auf den bei der Diskussion der NMR-Spektren Bezug genommen wird.

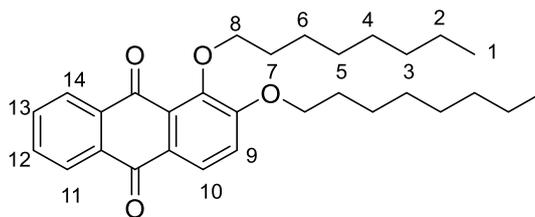


Abbildung 97: Lokantensatz von 1,2-Bis(octyloxy)anthracen-9,10-dion (**17a**).

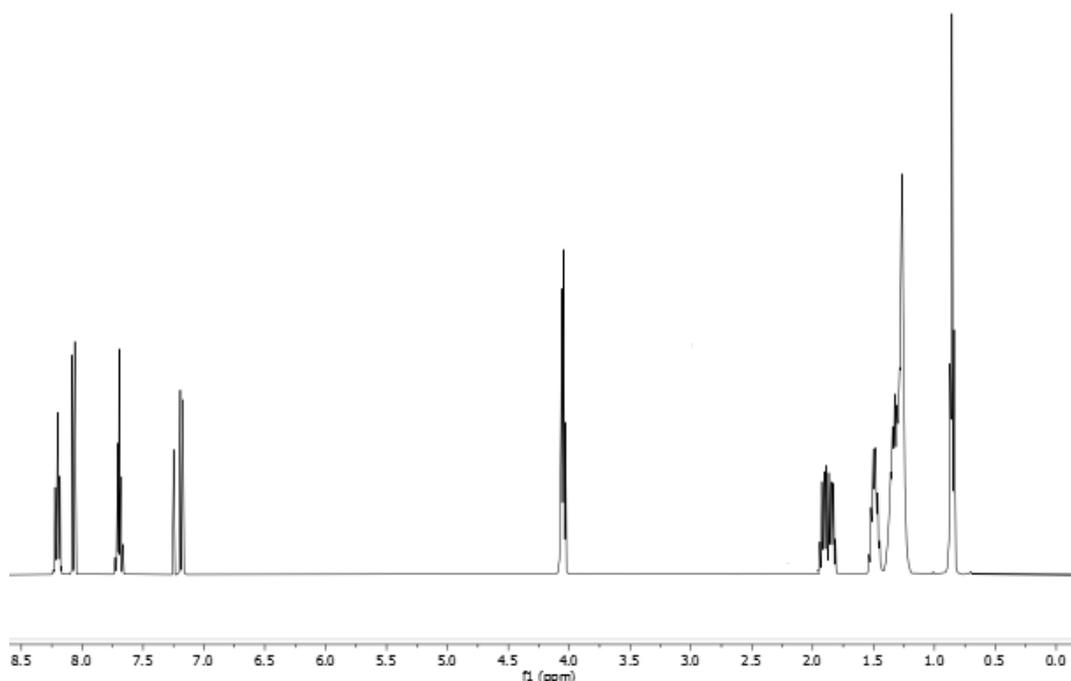


Abbildung 98: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Alizarin-C8-Derivats (**17a**), aufgenommen in CDCl_3 bei 300 MHz, 298 K.

In dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 1,2-Bis(octyloxy)anthracen-9,10-dion (**17a**) wird die Resonanz bei δ 0.88 aufgrund der relativen Hochfeldverschiebung des Signals den insgesamt sechs Methylprotonen H1 zugeordnet. Daraus wird deutlich, dass die Synthese der tensidartigen Alizarin-Derivate zu einer doppelten Substitution beider Hydroxy-Gruppen führte. Dies wird im Allgemeinen auch an der Gesamtanzahl der Protonen der im aliphatischen Bereich liegenden Signale des Spektrums ersichtlich. Die Signale zwischen δ 1.23 – 1.49 entsprechen aufgrund ihrer Überlagerung einem Multiplett, dem die insgesamt sechzehn Protonen H2 – H5 zugeordnet werden. Sie werden den Protonen der beiden Alkylketten zugeschrieben. Darüber hinaus werden einige Signale für die Wasserstoffkerne der Alkylkette aufgrund ihrer chemischen Verschiebung zugeordnet. Die Signale der chemischen Verschiebung bei δ 1.54 – 1.57 und δ 1.88 – 1.92 werden den acht Protonen H6 – H7 der Alkylkette nahe des Alizarin-Grundgerüsts zugeordnet. Weiter tieffeldverschoben sind die Signale der insgesamt vier Protonen H8 aufgrund der entschirmenden Wirkung des naheliegenden Stickstoffkerns bei δ 4.14 – 4.17 zu finden. Im aromatischen Tieffeld sind die charakteristischen Wasserstoffkerne

des Alizarin-Moleküls **17a** wiederzufinden. Die Resonanzen bei δ 7.18 und δ 8.04 entsprechen jeweils einem Dublett und werden aufgrund ihres Integrals den beiden Protonen H9 und H10 des substituierten Rings des Aromaten zugeordnet. Die Resonanzen bei δ 7.76 – 7.82 und δ 8.23 – 8.26 entsprechen den Wasserstoffkernen H11, H12, H13 und H14. Sie lassen sich jedoch aufgrund ihres Multipllettcharakters und der Überlagerung der einzelnen Signale nicht genauer zuordnen. Es handelt sich hierbei um die vier Protonen des unsubstituierten Aromaten.

Zur weiteren Charakterisierung wurde neben dem ^1H -NMR-Spektrum auch ein ^{13}C -NMR-Spektrum, sowie weitere 2D-Spektren herangezogen. Im Folgenden wird nun näher auf den Ausschnitt des ^{13}C -NMR-Spektrums in Verbindung mit dem 135-DEPT-Experiment eingegangen. Zunächst wird dabei der Lokantensatz des Alizarin-Derivats abgebildet, auf den im weiteren Verlauf Bezug genommen wird.

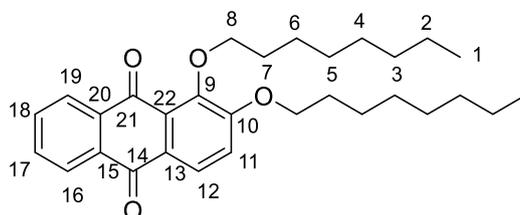


Abbildung 99: Lokantensatz von 1,2-Bis(octyloxy)anthracen-9,10-dion (**17a**).

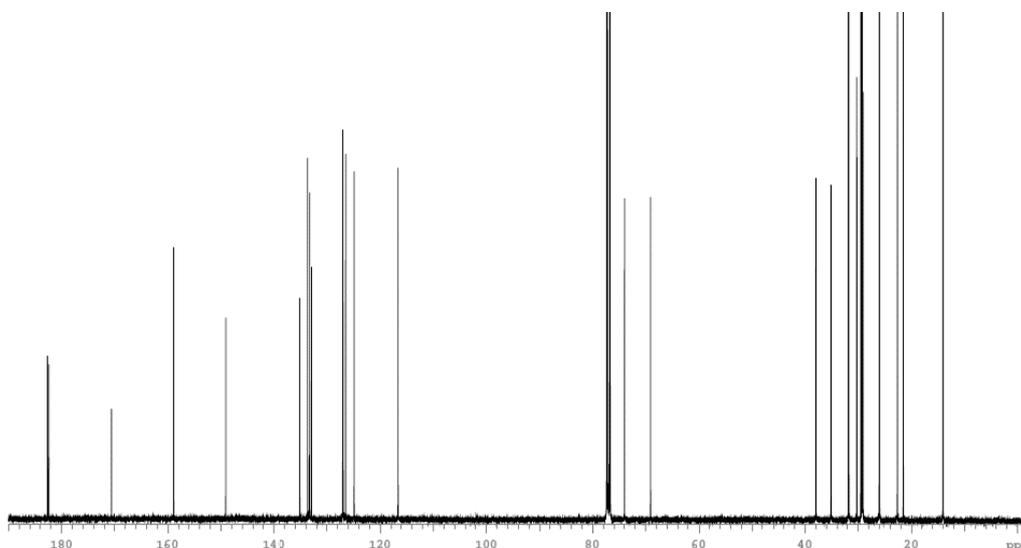


Abbildung 100: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum des Alizarin-C8-Derivats (**17a**), aufgenommen in CDCl_3 bei 75 MHz, 298 K.

Die Resonanz bei δ 14.0 entspricht dabei, gemäß 135-DEPT Spektrum, einem tertiären Kohlenstoffkern und ist aufgrund der chemischen Verschiebung den beiden Methylgruppen C1 des Moleküls zuzuordnen. Die hochfeldverschobenen Resonanzen zwischen δ 22.6 und δ 38.0 entsprechen den sekundären Kohlenstoffkernen C2 – C7 und sind den Alkylketten des Moleküls zuzuschreiben. Aufgrund der vielen überlagernden und negativen Signale ist eine

eindeutige Zuordnung hierbei nicht möglich. Bei einer Resonanz von δ 69.1 und 74.0 sind zwei Signale sekundärer Kohlenstoffkerne erkennbar, die aufgrund ihrer chemischen Verschiebung und direkten Nachbarschaft der Sauerstoffatome des Alizarin-Derivats **17a** den Kohlenstoffatomen C8 zugeordnet werden. Die beiden dazugehörigen quartären Kohlenstoffkerne C9 und C10 sind bei einer Resonanz von δ 149.1 und 158.9 zu finden. Sie konnten aufgrund des 135-DEPT-Experiments eindeutig zugewiesen werden. Die Resonanz bei δ 116.6 sowie 124.9 entsprechen den beiden Kohlenstoffkernen C11 und C12. Daraufhin folgen einige quartäre Kohlenstoffkerne im aromatischen Bereich bei δ 124.9, 127.1, 132.9, sowie 135.2. Sie sind die Signale der quartären C-Atome C13, C15, C20 und C22, die als Bindeglieder zwischen den drei aromatischen Ringen des Alizarin-Moleküls **17a** fungieren. Die Resonanzen bei δ 126.5, 127.0, 133.3 und 133.7 sind den sekundären Kohlenstoffkernen C16 – C19 des unsubstituierten Aromaten zuzuschreiben. Weit tieffeldverschoben sind die beiden Signale der quartären Kohlenstoffkerne C14 und C21 zu erkennen. Aufgrund der direkten Nachbarschaft zu den beiden gebundenen Sauerstoffatomen werden diese stark entschirmt und weisen eine Resonanz bei δ 182.4 und 162.6 auf. Anhand der NMR-Spektren konnten die Signale der Protonen und Kohlenstoffkerne eindeutig dem Molekül zugeordnet und charakterisiert werden.

3.2.3.2.3 Photolyseexperimente mit Alizarin-Derivaten

In diesem Kapitel wird näher auf die Photolyse und Screening mit den synthetisierten amphiphilen Alizarin Derivaten (**17**) eingegangen. Wie in den vorherigen Photolyseexperimenten wurden auch hier zunächst einige Tests modellhaft in Küvetten durchgeführt. Dabei wurde der Abbau der Farbigkeit der vier Substrate Chlorophyll a und b **1** sowie β -Carotin (**2**) und Lycopin (**3**) mit einer blau leuchtenden LED-Lampe über ein UV/VIS-Spektrometer detektiert. Bei der Variation der funktionellen Alkylketten wurde nicht nur auf die funktionelle Gruppe am Kettenende der amphiphilen Photokatalysatoren geachtet, sondern auch die Kettenlänge in den Fokus gestellt. Die Auswirkung auf das System wurde ohne Beigabe eines Photosensibilisators als Negativkontrolle, mit Zugabe des unmodifizierten, kommerziell erhältlichen Alizarins (**16**) oder der neu synthetisierten Katalysatorsysteme getestet und miteinander verglichen. Die folgenden Ergebnisse wurden mit Photokatalysatoren durchgeführt, deren Kettenende jeweils eine Methylgruppe aufweisen.

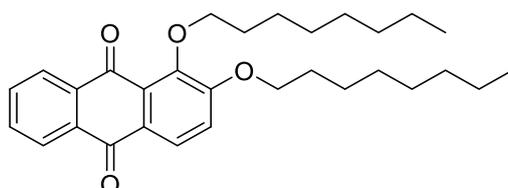


Abbildung 101: Darstellung des Alizarin-C8-Derivats (**17a**).

Dabei wurde die Kettenlänge so variiert, dass 8 - 16 C-Atome in das Photokatalysatorsystem über eine Ether-Bindung integriert wurden. Das Absorptionsspektrum dieser Derivate ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

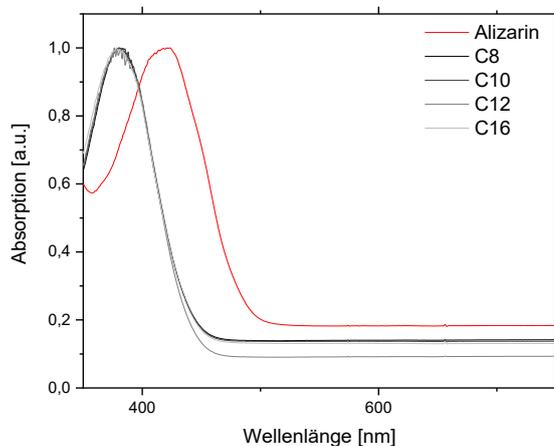


Abbildung 102: UV/VIS-Spektrum von Alizarin (**16**) und den dazugehörigen Derivaten **17a-d**. Absorptionsspektrum aufgenommen in Chloroform, $T = 293\text{ K}$, $c = 10^{-7}\text{ M}$.

In dem gezeigten Spektrum wird deutlich, dass die Modifizierung des Alizarins (**17a-d**) eine Auswirkung auf das Absorptionsmaximum, und dadurch auch auf die Farbigekeit der Produkte hat. Der kommerziell erhältliche Farbstoff Alizarin (**16**) weist eine intensiv orange Farbe auf und besitzt sein Absorptionsmaximum bei 423 nm. Die Derivate **17a-d** hingegen erscheinen gelblich und das Absorptionsspektrum ist blauverschoben mit einem Maximum bei 392 nm. Diese Verschiebung der Absorptionsmaxima kann aufgrund der Derivatisierung und +I Substituenten erklärt werden, wodurch ein hypsochromer Effekt erzielt wird. Der Effekt der unterschiedlichen Absorptionsmaxima der Alizarin-Derivate **17a-d** und deren Effizienz gegenüber dem kommerziell erhältlichen Alizarin (**16**) wurde anhand der Fleckentfernung näher untersucht. In der folgenden Abbildung ist der photochemische Abbau des Chromophors Chlorophyll b (**1b**) dargestellt. Bereits nach einer Minute wurde der Chromophor Chlorophyll b (**1b**) vollständig und ohne Einwirkung eines Katalysators abgebaut. Auch in dieser Versuchsreihe musste Chloroform als Lösungsmittel gewählt werden, um die unpolaren Alizarin-Derivate darin zu lösen. Die Wahl des Lösungsmittels spielt hierbei eine große Rolle, da Chloroform im Gegensatz zu Ethanol oder Wasser nicht zu einer Löschung von Singulett-Sauerstoff führt. Durch Aufstellung einer Kinetik wird deutlich, dass durch die modifizierte Variante der Photosensibilisatoren kein Effekt in den Photolyseexperimenten beobachtet werden kann. Wird kein Photosensibilisator verwendet, so liegt die Reaktionsgeschwindigkeit k bei einem Wert von 0.033 s^{-1} , während diese bei Verwendung der modifizierten Derivate **17a-d** auf 0.036 s^{-1} steigt. Auch die aus der Kinetik errechneten Halbwertszeit $t_{1/2}$ zeigt dieses Phänomen. Die Hälfte des Farbstoffs des Chromophors Chlorophyll b (**1b**) kann unter

Verwendung des unmodifizierten Alizarins (**16**) innerhalb von 20 s abgebaut werden, während die Reaktionszeit bei Zugabe eines Derivats 19 s beträgt.

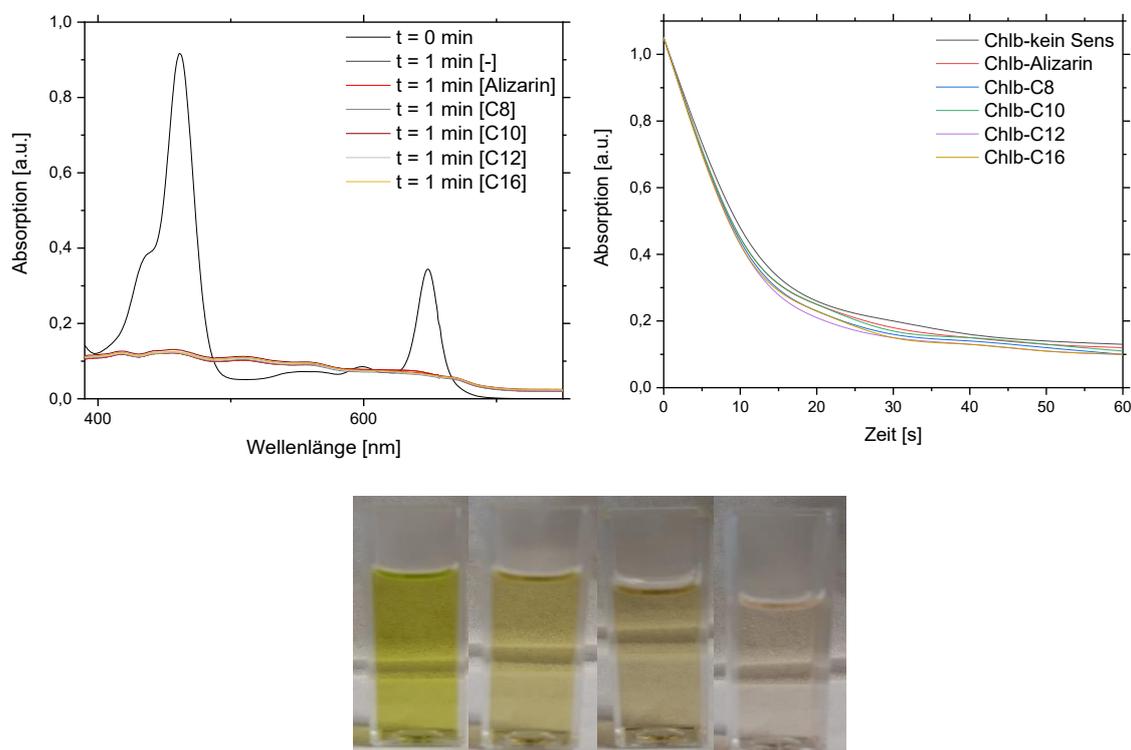


Abbildung 103: Abbau von Chlorophyll b (**1b**) durch Zugabe der Alizarin-Derivate **17a-d** als Photosensibilisatoren. Die Bestrahlung erfolgte in Chloroform durch eine blaue LED-Lampe mit 1 min, 100 %, $d = 1$ cm, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

Tabelle 37: Ergebnisse der Kinetik-Studien zum Abbau von Chlorophyll b (**1b**).

Eintrag	Probe	λ [nm]	k [s ⁻¹]	$t_{1/2}$ [s]
1	Kein Sensibilisator	459	0.033	21
2	Alizarin (16)	459	0.034	20
3	C8 (17a)	459	0.036	19
4	C10 (17b)	459	0.036	19
5	C12 (17c)	459	0.036	19
6	C16 (17d)	459	0.036	19

Auch am Beispiel des Chlorophyll a (**1a**) wird erst durch die Berechnung der Halbwertszeit ein Unterschied der Effizienz der Kettenlänge der Photosensibilisatoren deutlich.

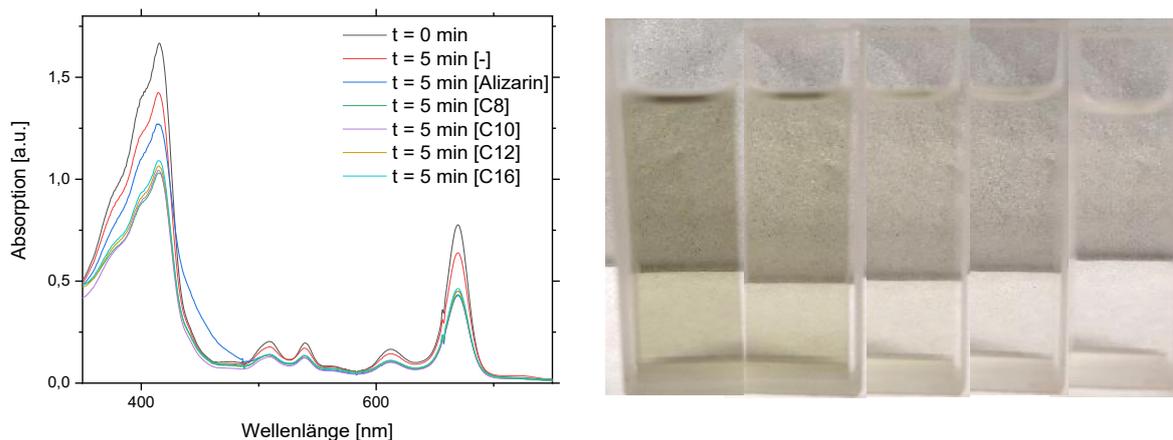


Abbildung 104: Abbau von Chlorophyll a (**1a**) durch Zugabe der Alizarin-Derivate **17a-d** als Photosensibilisatoren. Die Bestrahlung erfolgte fünf Minuten in Chloroform durch eine blaue LED-Lampe mit 5 min, $d = 1$ cm 100 %, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

Auffällig ist hierbei wieder die Auswirkung des Lösungsmittels. Die Versuche, die in dem Lösungsmittel Chloroform durchgeführt wurden, führten alle selbst zu einem geringen Abbau des Farbstoffs. In den vorherigen Kapiteln der Screening-Experimente konnte dies mit Ethanol als Lösungsmittel nicht beobachtet werden. Der blaugrüne Farbstoff Chlorophyll a (**1a**) kann mit Hilfe eines Photosensibilisators innerhalb von 30 Minuten komplett entfärbt werden. Zu Beginn der Reaktion, wenn der Chromophor noch nicht bestrahlt wurde, weist die Absorptionsintensität einen Wert von 1.67 auf. Bereits nach fünf Minuten konnte die Farbintensität um fast 40 % gesenkt werden. Der Verlauf der Entfärbung wird in den nachfolgenden Abbildung 105 deutlich. Der blau-grüne Farbstoff wird zunächst etwas gelblich, bis auch diese Farbnuance nach weiterer Bestrahlung vollständig entfärbt wird.

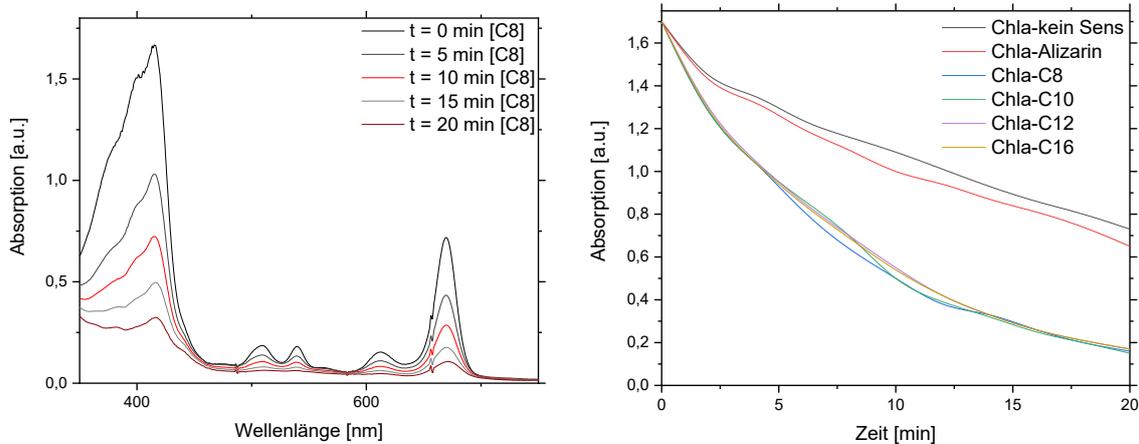


Abbildung 105: Abbau von Chlorophyll a (**1a**) durch Zugabe der Alizarin-Derivate **17a-d** als Photosensibilisatoren. Die Bestrahlung erfolgte in Chloroform durch eine blaue LED-Lampe mit $d = 1$ cm, 100 %, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

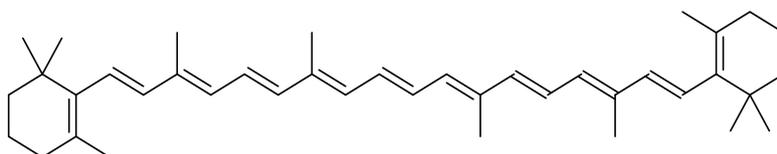
Tabelle 38: Ergebnisse der Kinetik-Studien zum Abbau von Chlorophyll a (**1a**).

Eintrag	Probe	λ [nm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
1	Kein Sensibilisator	416	0.003	223
2	Alizarin (16)	416	0.007	100
3	C8 (17a)	416	0.096	7.21
4	C10 (17b)	416	0.094	7.35
5	C12 (17c)	416	0.096	7.21
6	C16 (17d)	416	0.095	7.28

Zur Untersuchung der Auswirkung der Kettenlänge der Photosensibilisatoren wurde eine Kinetik aufgestellt, anhand derer die Unterschiede der einzelnen Katalysatoren zu erkennen sind. Wurde kein Photosensibilisator hinzugefügt, so liegt die Reaktionsgeschwindigkeit bei 0.003 min⁻¹, was einer Halbwertszeit von ca. 223 min entspricht. Unter Verwendung des Photosensibilisators Alizarin wurde die Hälfte des Farbstoffs bereits nach 100 min abgebaut, was wiederum eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit von 0.007 min⁻¹ mit sich bringt.

Wurde eines der vier verschiedenen Derivate **17a-d** verwendet, so wurde eine deutliche Verbesserung in der katalytischen Fähigkeit detektiert. Bereits nach sechs Minuten konnte hierbei die Hälfte des Farbstoffs abgebaut werden.

Auch bei den Carotinoiden (**2**, **3**) sind die Ergebnisse mit den Derivaten untersucht worden. Wurden die Versuche an dem Carotinoid β -Carotin (**2**) durchgeführt, war festzustellen, dass der gelbe Farbstoff bereits nach zehn Minuten unter Zuhilfenahme eines Photosensibilisators abgebaut wurde. In der Graphik in Abbildung 106 wurde exemplarisch einer der synthetisierten Photosensibilisatoren ausgewählt. Hierbei handelt es sich um das Alizarin-Derivat (**17d**) mit einer Alkylkettenlänge bestehend aus 16 C-Atomen. Nach einer Bestrahlungsdauer von 10 Minuten konnte ein vollständiger Abbau erreicht werden.

**Abbildung 106:** Strukturformel des gelben Chromophors β -Carotin (**2**).

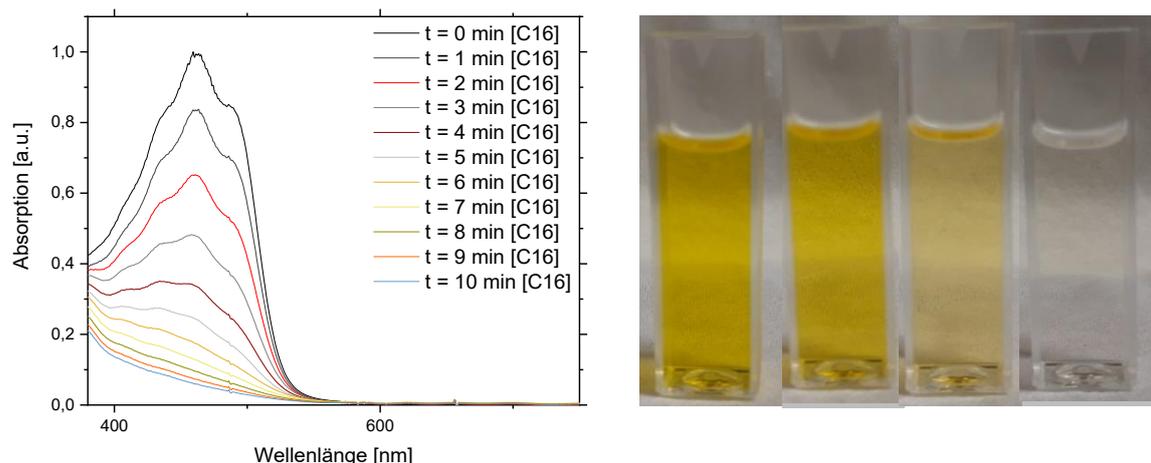


Abbildung 107: Abbau von β -Carotin (**2**) durch Zugabe der Alizarin-Derivate **17a-d** als Photosensibilisatoren. Die Bestrahlung erfolgte in Chloroform durch eine blaue LED-Lampe mit 10 min, $d = 1$ cm, 100 %, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

Die Wirkungsweise der Photokatalysatoren unterscheidet sich auch hierbei kaum merklich. Bemerkenswert ist jedoch, dass bereits nach fünf Minuten ca. 75 % des Farbstoffs entfärbt wurde. Ohne Zugabe eines Sensibilisators oder Verwendung des kommerziell erhältlichen Farbstoffs Alizarin, war nur ein minimaler Abbau des Chromophors zu erkennen. Ein Grund hierfür könnte die strukturelle Ähnlichkeit des Chromophors und des amphiphilen Photosensibilisators sein. Nach Erstellung einer Kinetik kann dies noch einmal verdeutlicht werden. Liegt die Halbwertszeit des abzubauenen Chromophors ohne Katalysator noch bei 29 min, so wurde diese Zeit unter Einsatz der modifizierten Photosensibilisatoren auf zwei Minuten gekürzt. Die Ergebnisse werden in der nachfolgenden Abbildung 108 und Tabelle 39 dargestellt.

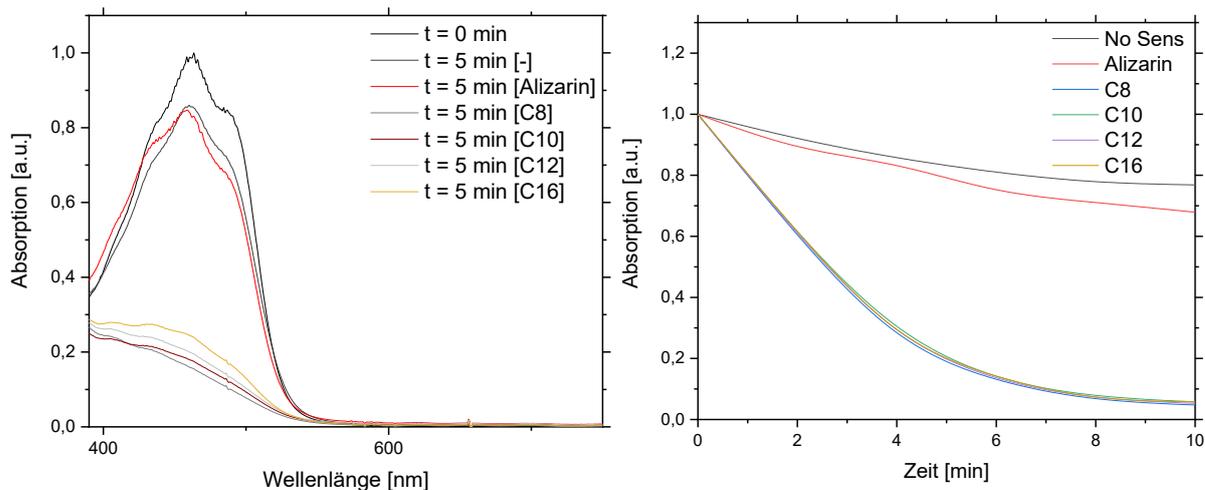
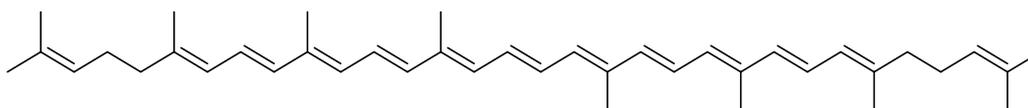
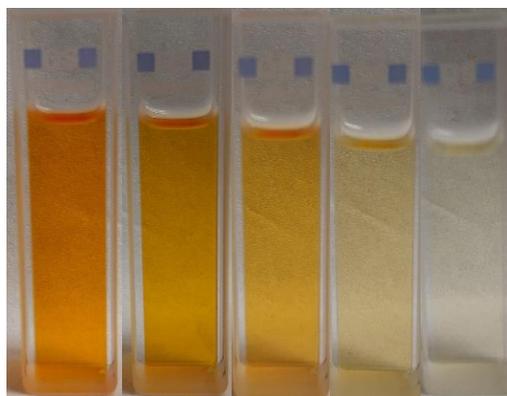
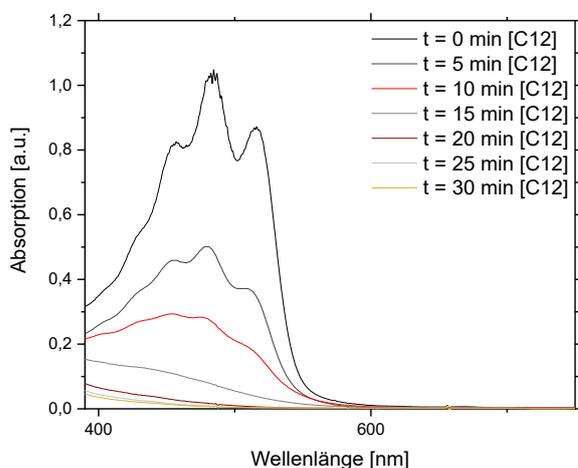


Abbildung 108: Abbau β -Carotin (**2**) durch Zugabe der Alizarin-Derivate **17a-d** als Photosensibilisatoren. Die Bestrahlung erfolgte fünf Minuten in Chloroform durch eine blaue LED-Lampe mit 5 min, $d = 1$ cm, 100 %, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

Tabelle 39: Ergebnisse der Kinetik-Studien zum Abbau von β -Carotin (2).

Eintrag	Probe	λ [nm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
1	Kein Sensibilisator	462	0.027	29.0
2	Alizarin (16)	462	0.039	17.0
3	C8 (17a)	462	0.031	2.00
4	C10 (17b)	462	0.031	2.00
5	C12 (17c)	462	0.031	2.00
6	C16 (17d)	462	0.031	2.00

Das gleiche Ergebnis, wie in den vorangegangenen Beispielen konnte auch bei den Experimenten mit dem Chromophor Lycopin (3) beobachtet werden, wie in der nachfolgenden Abbildung dargestellt wird.

**Abbildung 109:** Strukturformel des gelben Chromophors Lycopin (3).**Abbildung 110:** Abbau von Lycopin (3) durch Zugabe der Alizarin-Derivate 17a-d als Photosensibilisatoren. Die Bestrahlung erfolgte innerhalb von fünf Minuten in Chloroform durch eine blaue LED-Lampe mit 30 min, $d = 1$ cm, 100 %, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

Der sonst mit herkömmlichen Methoden sehr schwer zu entfärbende rote Farbstoff konnte anhand dieses Systems bereits nach 30 Minuten komplett entfärbt werden, wie in folgendem Spektrum in Abbildung 111 zu sehen ist.

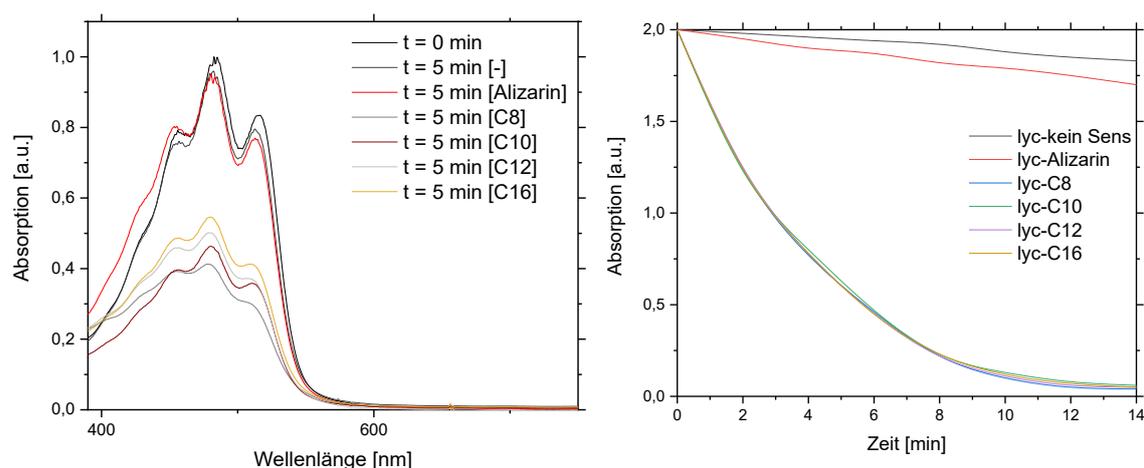


Abbildung 111: Abbau von Lycopin (**3**) durch Zugabe der Alizarin-Derivate **17a-d** als Photosensibilisatoren. Die Bestrahlung erfolgte innerhalb von fünf Minuten in Chloroform durch eine blaue LED-Lampe mit 5 min, $d = 1$ cm, 100 %, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

Tabelle 40: Ergebnisse der Kinetik-Studien zum Abbau von Lycopin (**3**).

Eintrag	Probe	λ [nm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
1	Kein Sensibilisator	480	0.006	107
2	Alizarin (16)	480	0.011	62.0
3	C8 (17a)	480	0.28	2.50
4	C10 (17b)	480	0.28	2.50
5	C12 (17c)	480	0.28	2.50
6	C16 (17d)	480	0.28	2.50

Anhand dieses Chromophors konnte die Leistung der modifizierten Photosensibilisatoren am deutlichsten detektiert werden. Da die Carotinoide (**2**, **3**) einen ähnlichen strukturellen Aufbau besitzen wie die Derivate, kann davon ausgegangen werden, dass diese Eigenschaften zu einem guten Abbau der Farbstoffe beitragen. Wurde die Hälfte des Chromophors ohne Katalysatorsystem erst nach 107 min abgebaut, so konnte die Halbwertszeit mithilfe eines der synthetisierten organischen Katalysatoren auf insgesamt 2.50 min reduziert werden, was einer 43-fachen Beschleunigung entspricht.

Insgesamt stellen alle Alizarin-Derivate **17a-d** gute Photosensibilisatoren dar. Bereits eine katalytische Menge ist ausreichend, dass die zu entfärbenden Flecken besser abgebaut werden als unter Verwendung des kommerziell erhältlichen Alizarins. Da die Photosensibilisatoren in herkömmlichen Waschmitteln integriert werden sollten, wurden die Alizarin-Derivate **17a-d** mit den unpolaren Alkylketten mit den Tensiden eines flüssigen

Waschmittels vermischt. Es konnte beobachtet werden, dass die synthetisierten Moleküle nicht vollständig gelöst wurden. Selbst durch Zugabe von Löslichkeitsvermittlern, wie diverse aliphatische Alkohole, konnten keine verbesserten Ergebnisse erzielt werden. Um die Löslichkeit zu verbessern, wurden polare Gruppen an die Derivate eingeführt. Hierzu wurde einerseits die unpolare Alkylkette und andererseits das Alizarin-Grundgerüst selbst durch Einführung eines polaren Substituenten funktionalisiert. Die Synthese wurde bereits in Kapitel 3.2.3.2.1 beschrieben.

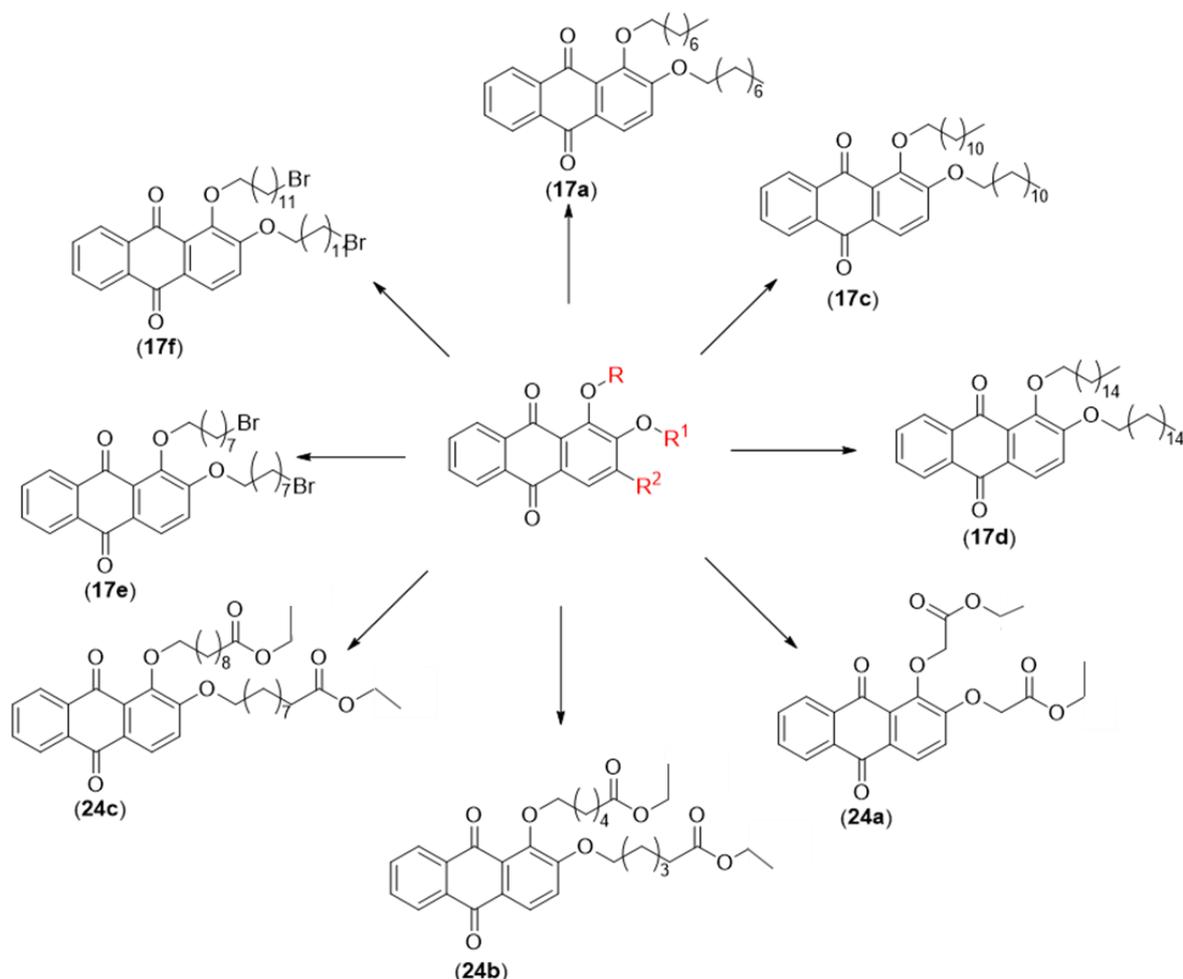


Abbildung 112 : Synthetisierte, unpolare Alizarin-Derivate **17** und **24**.

Im Vergleich zu den Alizarin-Derivaten **17** ohne funktionalisierte Endgruppe, wurden auch jene Moleküle in die Versuchsreihe aufgenommen, die als Vorstufe der polaren Verbindungen galten. Darunter zählten unter anderem die Moleküle mit einer Brom- oder Ester-Funktionalität. Anhand der Bromfunktionalität ließen sich viele weitere Derivate herstellen, während die Ester-Funktionalität zur Bildung eines Carbonsäure-Derivats angedacht war. Die Ergebnisse der Bestrahlungsreaktionen wurden in den jeweiligen Graphen zusammen geplottet, um einen direkten Unterschied in der Wirkungsweise der Photosensibilisatoren zu erkennen. Zunächst wurden die Experimente anhand des Chlorophylls **(1b)** durchgeführt und ausgewertet. Zu Vergleichszwecken werden die Photosensibilisatoren **17a**, **17b**, **17c** sowie **17d** ebenfalls in die

Auswertung mit aufgenommen. Die Ergebnisse werden in der nachfolgenden Abbildung 113 dargestellt.

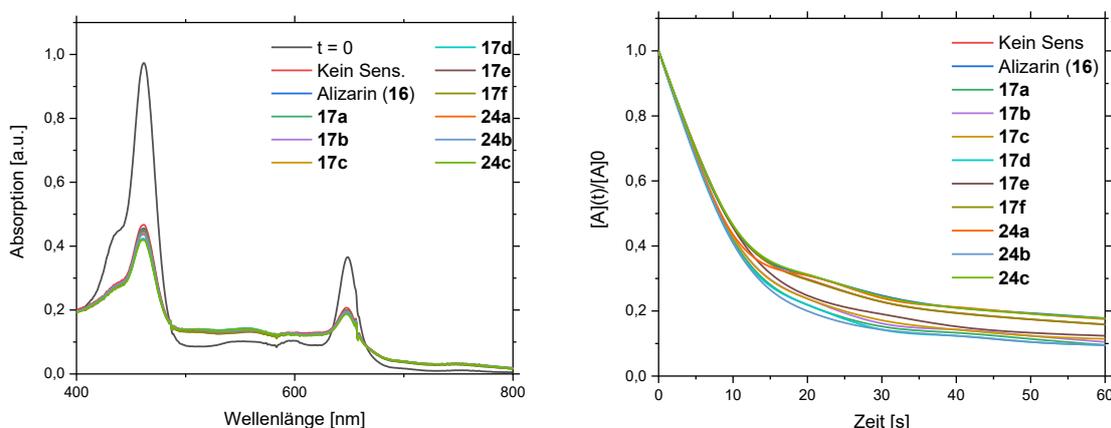


Abbildung 113: Abbau von Chlorophyll b (**1b**) durch Zugabe der Alizarin-Derivate **17a-f** und **24a-c** als Photosensibilisatoren. Die Bestrahlung erfolgte innerhalb von fünf Minuten in Chloroform durch eine blaue LED-Lampe (450 nm), $d = 1$ cm, 100 %, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

Tabelle 41: Ergebnisse der Kinetik-Studien zum Abbau von Chlorophyll b (**1b**) durch Zugabe der Alizarin-Derivate **17a-f** und **24a-c** als Photosensibilisatoren.

Eintrag	Photosensibilisator	λ [nm]	k [s ⁻¹]	$t_{1/2}$ [s]
1	Kein Sensibilisator	459	0.033	21
2	Alizarin (16)	459	0.034	20
3	17a	459	0.036	19
4	17b	459	0.033	21
5	17c	459	0.034	20
6	17d	459	0.036	19
8	17e	459	0.033	21.1
6	17f	459	0.028	24.6
9	24a	459	0.026	26.8
10	24b	459	0.037	18.9
11	24c	459	0.026	26.3

Hierbei ließen sich keinerlei bedeutende Unterschiede in der Leistung der Katalysatoren erkennen. Der Abbau von Chlorophyll b (**1b**) konnte bereits ohne Zugabe eines Photosensibilisators schnell durchgeführt werden.

Anhand des Beispiels Chlorophyll a (**1a**) können Tendenzen gezeigt werden, wie in Abbildung 114 zu erkennen. Die Derivate **17a-f** und **24a-c** ohne funktionalisierte Endgruppe lieferten die besten Ergebnisse, bei der die Farbintensität des Farbstoffs nach einer Bestrahlungsdauer von 7 Minuten bereits um 50 % reduziert wurde. Ohne Zusatz eines Photosensibilisators

konnte die Hälfte des Farbstoffs erst nach 223 min abgebaut werden, was einer 32-fachen Verlangsamung entspricht. Für die Halbwertszeit der bromierten und veresterten Derivate **17a-f** und **24a-c** konnte ein Wert von ca. 10 - 15 min berechnet und auch beobachtet werden.

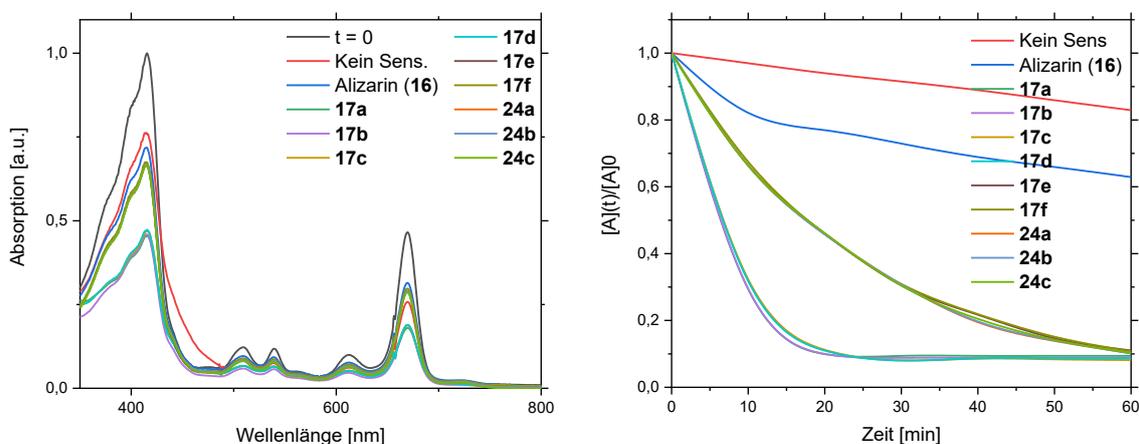


Abbildung 114: Abbau von Chlorophyll a (**1a**) durch Zugabe der Alizarin-Derivate **17a-f** und **24a-c** als Photosensibilisatoren. Die Bestrahlung erfolgte innerhalb von fünf Minuten in Chloroform durch eine blaue LED-Lampe (450 nm), $d = 1$ cm, 100 %, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

Tabelle 42: Ergebnisse der Kinetik-Studien zum Abbau von Chlorophyll a (**1a**) durch Zugabe der Alizarin-Derivate **17a-f** und **24a-c** als Photosensibilisatoren.

Eintrag	Photosensibilisator	λ [nm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
1	Kein Sensibilisator	416	0.003	223
2	Alizarin (16)	416	0.007	100
3	17a	416	0.096	7.21
4	17b	416	0.094	7.35
5	17c	416	0.096	7.21
6	17d	416	0.095	7.28
7	17e	416	0.065	10.6
8	17f	416	0.064	10.2
9	24a	416	0.049	14.2
10	24b	416	0.049	14.3
11	24c	416	0.048	14.3

Noch größere Unterschiede konnten anhand der beiden Carotinoide β -Carotin (**2**) und Lycopin (**3**) festgehalten werden.

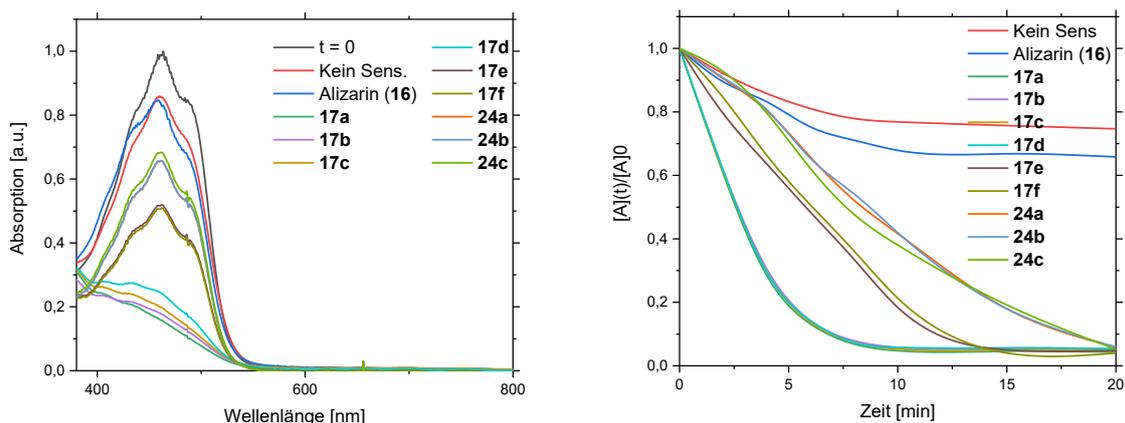


Abbildung 115: Abbau von β -Carotin (**2**) durch Zugabe der Alizarin-Derivate **17a-f** und **24a-c** als Photosensibilisatoren. Die Bestrahlung erfolgte innerhalb von fünf Minuten in Chloroform durch eine blaue LED-Lampe (450 nm), $d = 1$ cm, 100 %, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

Tabelle 43: Ergebnisse der Kinetik-Studien zum Abbau von β -Carotin (**2**) durch Zugabe der Alizarin-Derivate **17a-f** und **24a-c** als Photosensibilisatoren.

Eintrag	Photosensibilisator	λ [nm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
1	Kein Sensibilisator	462	0.027	29.0
2	Alizarin (16)	462	0.039	17.0
3	17a	462	0.031	2.00
4	17b	462	0.031	2.00
5	17c	462	0.031	2.00
6	17d	462	0.031	2.00
7	17e	462	0.149	4.63
8	17f	462	0.162	4.73
9	24a	462	0.141	4.91
10	24b	462	0.141	4.93
11	24c	462	0.145	4.79

Wurde kein Photosensibilisator dem System hinzugefügt, so war nur ein langsamer Abbau der beiden Farbstoffe zu beobachten. Die Halbwertszeit lag beim Abbau des β -Carotins (**2**) bei einem Wert von ca. 29 min, während beim Lycopin (**3**) die Hälfte des Farbstoffs erst nach 117 min abgebaut werden konnte. Das gleiche galt auch für die Zugabe des Alizarin-Moleküls (**5b**) als Photosensibilisator. Die Farbintensität des β -Carotins (**2**) konnte nach einer Bestrahlungsdauer von 17 min um 50 % reduziert werden und beim Lycopin (**3**) nach 62 min. Eine deutlich niedrigere Halbwertszeit konnte an den Experimenten mit den bromierten und veresterten Derivaten **17a-f** und **24a-c** detektiert werden. Die beste Wirkung als

Photosensibilisatoren stellten jedoch immer noch die Alizarin-Derivate **17a-f** und **24a-c** dar, deren Endgruppen mit einer Methylgruppe endeten und nicht weiter funktionalisiert wurden.

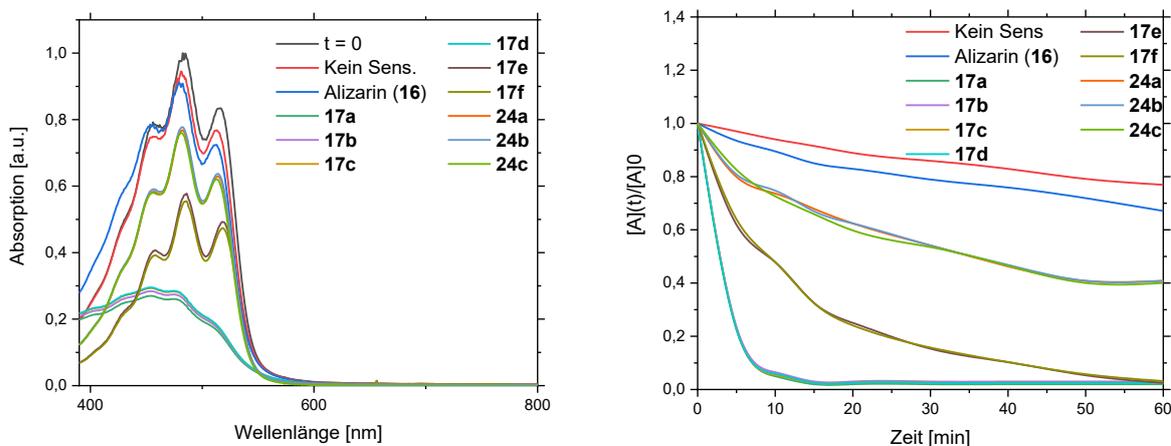


Abbildung 116: Abbau von Lycopin (**3**) durch Zugabe der Alizarin-Derivate **17a-f** und **24a-c** als Photosensibilisatoren. Die Bestrahlung erfolgte innerhalb von fünf Minuten in Chloroform durch eine blaue LED-Lampe (450 nm), $d = 1$ cm, 100 %, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

Tabelle 44: Ergebnisse der Kinetik-Studien zum Abbau von Lycopin (**3**) durch Zugabe der Alizarin-Derivate **17a-f** und **24a-c** als Photosensibilisatoren.

Eintrag	Photosensibilisator	λ [nm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
1	Kein Sensibilisator	480	0.006	107
2	Alizarin (16)	480	0.011	62.0
3	17a	480	0.280	2.50
4	17b	480	0.280	2.50
5	17c	480	0.280	2.50
6	17d	480	0.280	2.50
7	17e	480	0.057	12.1
8	17f	480	0.055	12.7
9	24a	480	0.017	41.8
10	24b	480	0.017	41.8
11	24c	480	0.017	41.0

Anhand dieser Versuchsreihe konnte festgestellt werden, dass die Photosensibilisatoren mit einer Methyl-Gruppe am Ende der Alkylkette die besten Ergebnisse erzielten, gefolgt von den bromierten Derivaten. Die Ester-Derivate schnitten durchschnittlich schlechter ab. Ein Grund hierfür könnte sein, dass die Funktionalitäten und die damit verbundene sterische Hinderung am Ende der Alkylkette einen negativen Einfluss auf die Bildung von Singulett-Sauerstoff besitzen.

Neben den unpolaren Verbindungen wurden polare Systeme hergestellt, die die Kompatibilität der Photosensibilisatoren mit der Tensidlösung einer Waschmittelrezeptur gewährleisten sollten. Da die bisherigen Derivate **17a-f** und **24a-c** nicht in den gängigen Waschmittelrezepturen oder in Wasser löslich waren, wurden Moleküle synthetisiert, die polare Funktionalitäten aufweisen und somit mit den Tensiden im Waschmittel homogen gelöst werden konnten. Daher wurden alle synthetisierten Moleküle mit einer polar funktionalisierten Endgruppe an den Alkylketten hergestellt und ebenfalls mit einer LED-Lampe bestrahlt. Wie in den Photolyseexperimenten dargestellt, wurden diese Reaktionen anhand der Substrate Chlorophyll b (**1b**), Chlorophyll a (**1a**), β -Carotin (**2**) und Lycopin (**3**) getestet. In den Graphiken werden alle isolierten, polaren Strukturen dargestellt. Als Lösungsmittel wurde Ethanol gewählt, welches Wasser aufgrund seiner Polarität am meisten ähnelt und gleichzeitig die wasserunlöslichen Chlorophylle **1** und Carotinoide (**2**, **3**) lösen konnte. Die Moleküle für die Photolyseexperimente werden in der nachfolgenden Abbildung 117 dargestellt.

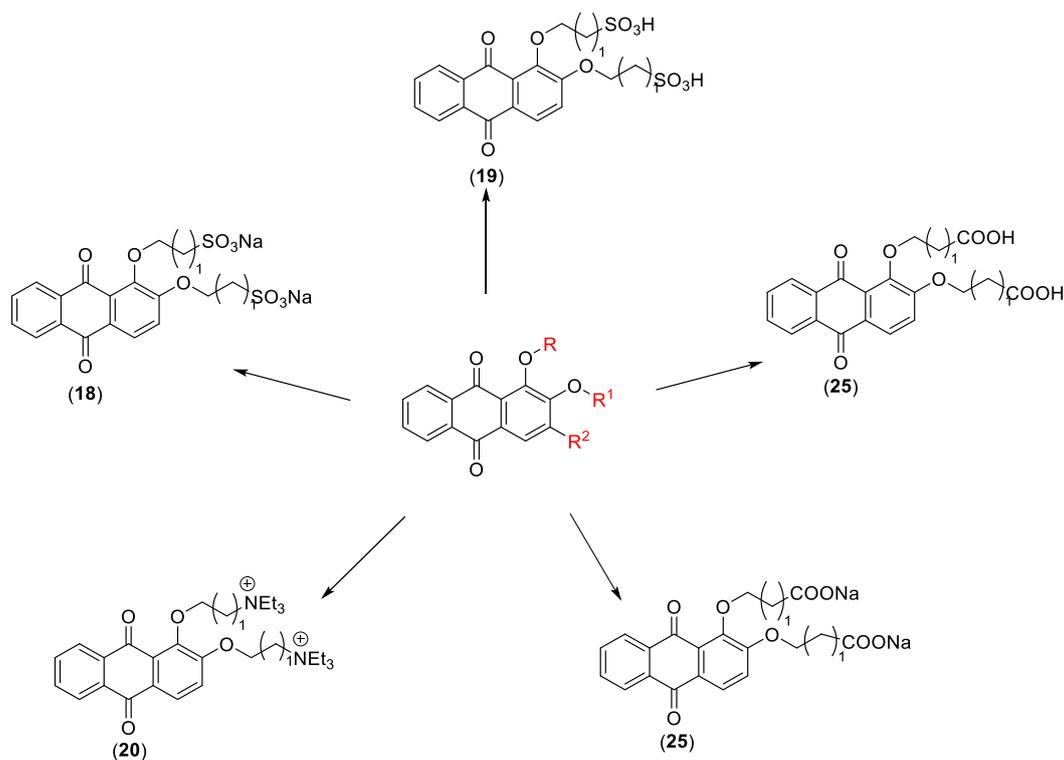


Abbildung 117: Synthetisierte, polare Alizarin-Derivate **18a-c**, **19a-c**, **20a-b** und **25a-f**.

Insgesamt wurden für die Bestrahlungsreaktionen 14 verschiedene Derivate **18a-c**, **19a-c** und **20a-b**, **25a-f** verwendet mit unterschiedlichen Funktionalitäten und Kettenlängen. Im nachfolgenden Beispiel wird das Experiment mit dem Substrat Chlorophyll b (**1b**) dargestellt. Hier wurden keine gravierenden Unterschiede in der Leistung der Photosensibilisatoren detektiert. Bereits nach ca. 1.50 min konnte in allen Versuchen ein Abbau des Farbstoffs um 50 % erreicht werden. Es konnte jedoch festgehalten werden, dass alle Photosensibilisatoren einen höheren Wirkungsgrad erzielten als ohne Zugabe eines Sensibilisators. Der Unterschied ist dabei jedoch nur minimal und kann nur anhand der Halbwertszeit differenziert werden.

Wurde kein Photosensibilisator verwendet, konnte die Hälfte des Farbstoffs nach 2.70 min abgebaut werden, während im besten Fall die Reaktionszeit auf 1.34 min verkürzt werden konnte. Werden alle polaren Produkte anhand ihrer Leistung als Photosensibilisator miteinander verglichen, so kann eine Tendenz der Wirksamkeit anhand der Funktionalität der Moleküle beobachtet werden. Die besten Ergebnisse wurden mit dem sulfonierten, salzartigen Derivat **18b** detektiert werden. Die sulfonierten Photosensibilisatoren erzielten im Schnitt bessere Ergebnisse, gefolgt von den Carbonsäure-Salzen, Triethylaminen und säurehaltigen Beispielen.

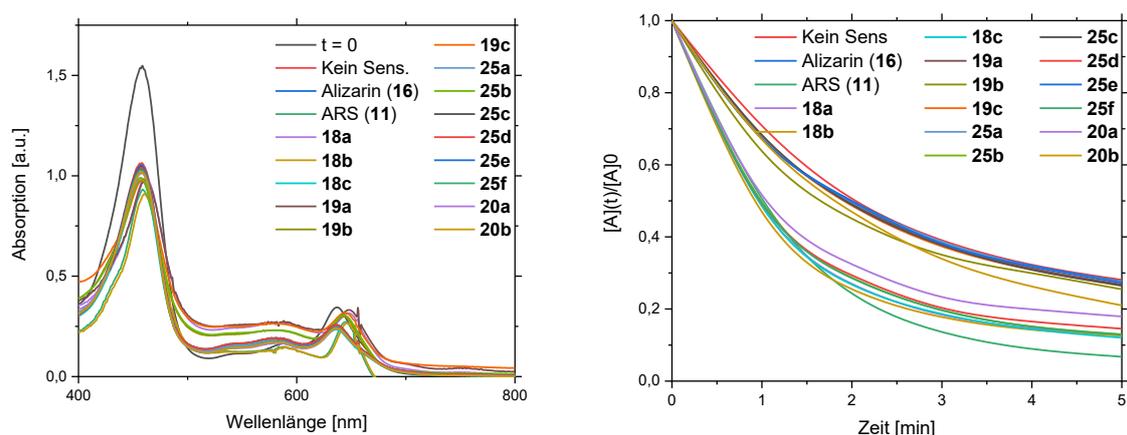


Abbildung 118: Abbau von Chlorophyll b (**1b**) durch Zugabe der Alizarin-Derivate **18a-c**, **19a-c**, **20a-b** und **25a-f** als Photosensibilisatoren. Die Bestrahlung erfolgte innerhalb von zehn Minuten in Ethanol durch eine blaue LED-Lampe (450 nm), $d = 1$ cm, 100 %, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

Tabelle 45: Ergebnisse der Kinetik-Studien zum Abbau von Chlorophyll b (**1b**) durch Zugabe der Alizarin-Derivate **18a-c**, **19a-c**, **20a-b** und **25a-f** als Photosensibilisatoren.

Eintrag	Photosensibilisator	λ [nm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
1	Kein Sensibilisator	457	0.256	2.70
2	Alizarin (16)	457	0.256	2.70
3	ARS (11)	457	0.408	1.69
4	18a	457	0.409	1.69
5	18b	457	0.55	1.26
6	18c	457	0.516	1.34
7	19a	457	0.261	2.65
8	19b	457	0.267	2.59
9	19c	457	0.265	2.61
10	25a	457	0.256	2.70
11	25b	457	0.404	1.71

Eintrag	Photosensibilisator	λ [nm]	K [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
12	25c	457	0.265	2.61
13	25d	457	0.379	1.82
14	25e	457	0.257	2.69
15	25f	457	0.405	1.71
16	20a	457	0.337	2.05
17	20b	457	0.313	2.21

Auch in dem Beispiel des Chlorophylls a (**1a**) sind die Unterschiede der Derivate in der Leistung als Photosensibilisatoren nicht deutlich zu erkennen. Auch wenn es hierbei keine extremen Differenzen in den Wirkungen gibt, so können doch Tendenzen erkannt werden, die bereits in dem Beispiel mit Chlorophyll b (**1b**) beobachtet werden konnten. Aus der folgenden Abbildung und den dazugehörigen kinetischen Studien kann gefolgert werden, dass salzartige Verbindungen bessere Ergebnisse erzielen als die säureartigen Moleküle. Die beste Performance lieferten die Natriumsulfonate, gefolgt von den Natriumcarbonaten und den Triethylammonium-Derivaten. Danach folgten erst die Sulfonsäure- und Carbonsäure-Derivate. Ein Grund hierfür ist die bessere Löslichkeit, wodurch die Leistung des Photosensibilisators besser entfaltet werden kann.

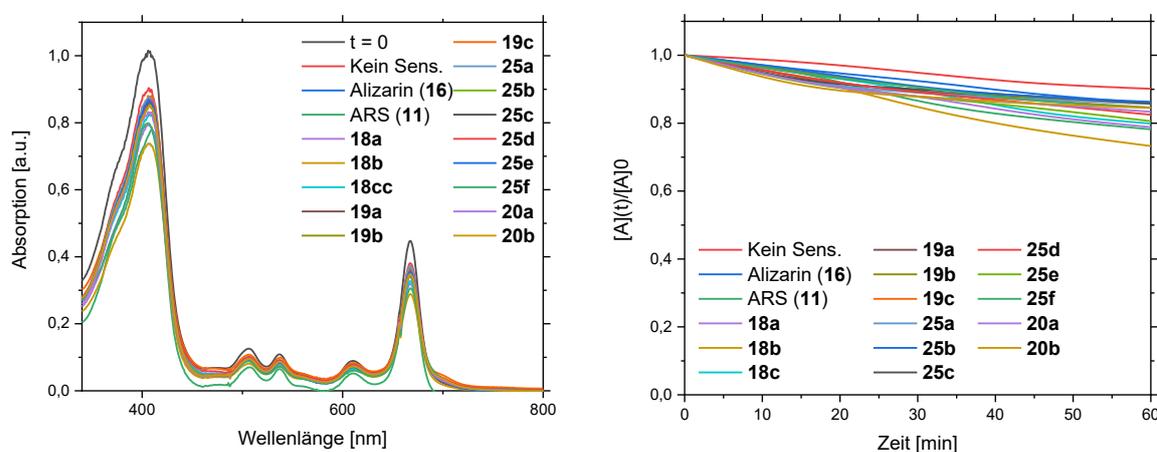


Abbildung 119: Abbau von Chlorophyll a (**1a**) durch Zugabe der Alizarin-Derivate **18a-c**, **19a-c**, **20a-b** und **25a-f** als Photosensibilisatoren. Die Bestrahlung erfolgte innerhalb von zehn Minuten in Ethanol durch eine blaue LED-Lampe (450 nm), $d = 1$ cm, 100 %, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

Tabelle 46: Ergebnisse der Kinetik-Studien zum Abbau von Chlorophyll a (**1a**) durch Zugabe der Alizarin-Derivate **18a-c**, **19a-c**, **20a-b** und **25a-f** als Photosensibilisatoren.

Eintrag	Photosensibilisator	λ [nm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
1	Kein Sensibilisator	406	0.002	294.3
2	Alizarin (16)	406	0.003	277.2
3	ARS (11)	406	0.004	161.2
4	18a	406	0.004	177.7
5	18b	406	0.005	130.8
6	18c	406	0.004	182.4
7	19a	406	0.003	277.2
8	19b	406	0.003	266.6
9	19c	406	0.003	247.6
10	25a	406	0.004	198.0
11	25b	406	0.004	198.0
12	25c	406	0.002	288.8
13	25d	406	0.003	216.6
14	25e	406	0.002	277.2
15	25f	406	0.003	239.0
16	20a	406	0.003	247.5
17	20b	406	0.003	256.7

Weitaus deutlichere Unterschiede in der Wirkung der polaren Photosensibilisatoren können bei den Carotinoiden (**2**, **3**) festgestellt werden. Im nachfolgenden Beispiel wird der Farbstoffabbau des Carotinoide β -Carotin (**2**) betrachtet.

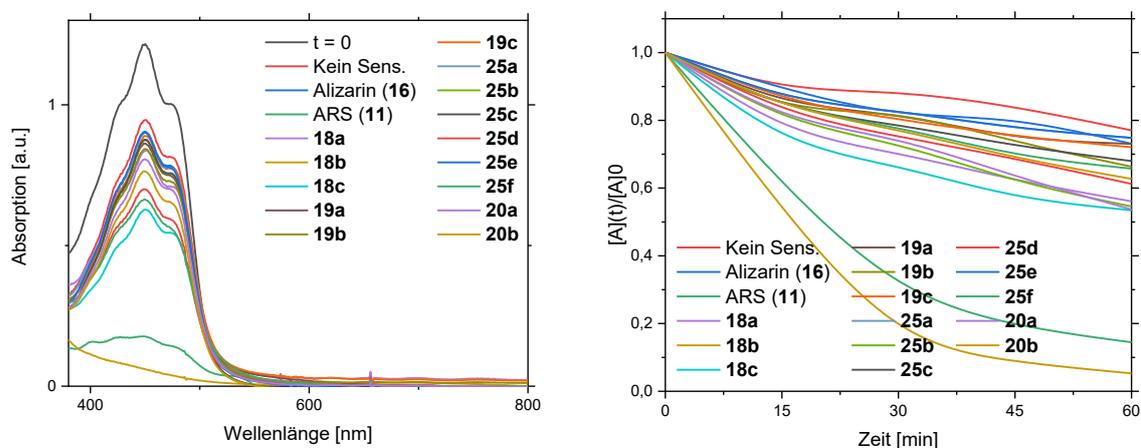


Abbildung 120: Abbau von β -Carotin (**2**) durch Zugabe der Alizarin-Derivate **18a-c**, **19a-c**, **20a-b** und **25a-f** als Photosensibilisatoren. Die Bestrahlung erfolgte innerhalb von zehn Minuten in Ethanol durch eine blaue LED-Lampe (450 nm), $d = 1$ cm, 100 %, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

Tabelle 47: Ergebnisse der Kinetik-Studien zum Abbau von β -Carotin (**2**) durch Zugabe der Alizarin-Derivate **18a-c**, **19a-c**, **20a-b** und **25a-f** als Photosensibilisatoren.

Eintrag	Photosensibilisator	λ [nm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
1	Kein Sensibilisator	450	0.005	173.3
2	Alizarin (16)	450	0.005	138.6
3	ARS (11)	450	0.033	20.81
4	18a	450	0.093	74.53
5	18b	450	0.051	13.51
6	18c	450	0.018	37.95
7	19a	450	0.010	70.01
8	19b	450	0.012	59.24
9	19c	450	0.010	71.47
10	25a	450	0.009	73.72
11	25b	450	0.011	63.01
12	25c	450	0.009	71.46
13	25d	450	0.012	59.24
14	25e	450	0.010	71.47
15	25f	450	0.011	60.80
16	20a	450	0.010	69.31
17	20b	450	0.009	72.20

Der Abbau durch das kommerziell erhältliche Alizarinrot S (**11**) als auch durch die amphiphilen Natriumsulfonat-Verbindung erzielte die besten Ergebnisse. Bei den beiden Photosensibilisatoren konnte der Farbstoff nach 30 min Bestrahlungsdauer bereits nahezu komplett abgebaut werden. Dies wird auch anhand der in der Tabelle angeführten Kinetik-Werte deutlich. Ohne Photosensibilisator-System kann die Hälfte des Farbstoffs erst nach 173 min abgebaut werden, während unter Zugabe des besten Photokatalysators **18b** die Zeit auf 13.5 min verkürzt werden konnte, was einer 13-fachen Beschleunigung entspricht. Auch anhand dieses Beispiels konnten die funktionalisierten Moleküle tendenziell in eine Reihenfolge geordnet werden, die den bisherigen Beispielen ähnelt. Die salzartigen Verbindungen erzielten bessere Leistungen als die säureartigen Strukturen, was wiederum auf die Löslichkeit der Photosensibilisatoren zurückzuführen ist. Anhand des Beispiels Lycopin (**3**) konnte die tendenzielle Wirksamkeit der hergestellten polaren Photosensibilisatoren ebenfalls festgestellt werden. Die Bestrahlungszeit, in der 50 % des Farbstoffs abgebaut wurden, lag ohne Zugabe eines Katalysators bei 247 min, während diese Zeit mittels Photosensibilisator auf 25 min bzw. 10-fach verkürzt werden konnte.

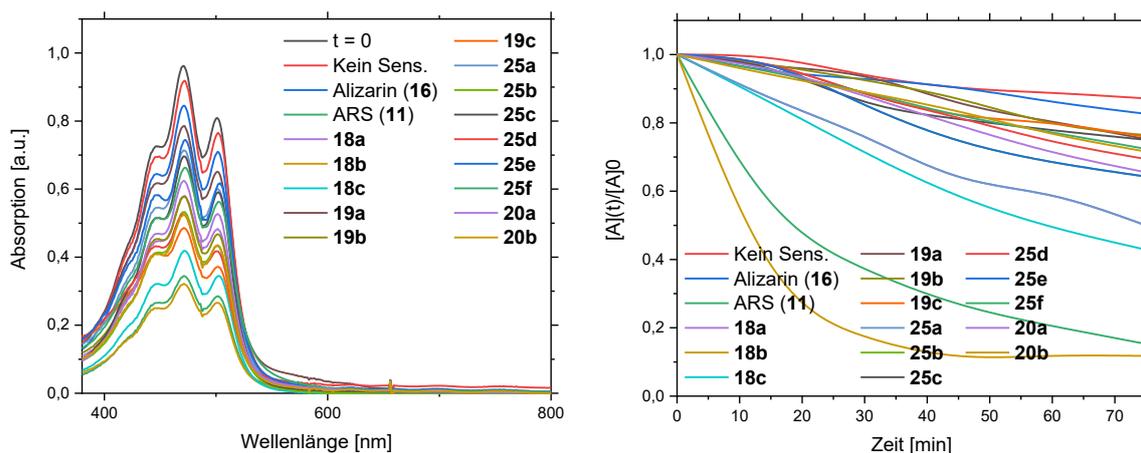


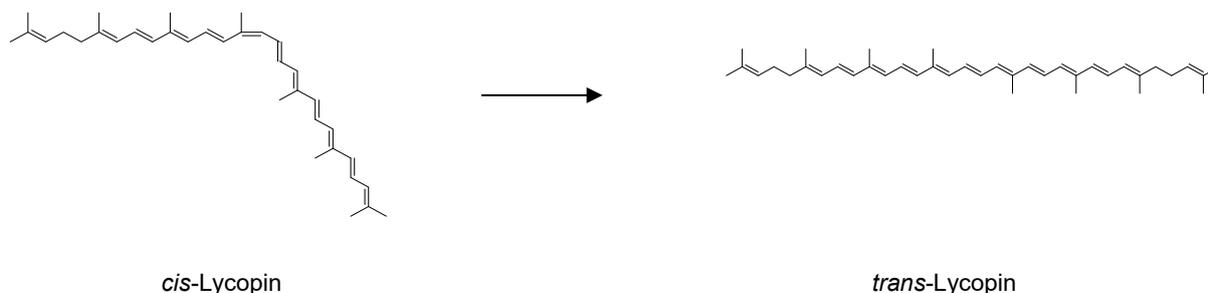
Abbildung 121: Abbau von Lycopin (**3**) durch Zugabe der Alizarin-Derivate **18a-c**, **19a-c**, **20a-b** und **25a-f** als Photosensibilisatoren. Die Bestrahlung erfolgte innerhalb von zehn Minuten in Ethanol durch eine blaue LED-Lampe (450 nm), $d = 1$ cm, 100 %, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

Tabelle 48: Ergebnisse der Kinetik-Studien zum Abbau von Lycopin (**3**) durch Zugabe der Alizarin-Derivate **18a-c**, **19a-c**, **20a-b** und **25a-f** als Photosensibilisatoren.

Eintrag	Photosensibilisator	λ [nm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
1	Kein Sensibilisator	472	0.003	247.5
2	Alizarin (16)	472	0.004	177.7
3	ARS (11)	472	0.024	28.52
4	18a	472	0.015	45.34
5	18b	472	0.028	24.84
6	18c	472	0.022	32.05
7	19a	472	0.014	50.59
8	19b	472	0.015	47.88
9	19c	472	0.015	47.88
10	25a	472	0.013	55.45
11	25b	472	0.016	41.01
12	25c	472	0.013	52.28
13	25d	472	0.016	41.46
14	25e	472	0.013	53.30
15	25f	472	0.016	42.53
16	20a	472	0.015	47.31
17	20b	472	0.015	47.47

Interessanterweise konnte bei näheren Untersuchungen im Rahmen der UV/VIS-Versuche am Farbstoff Lycopin (**3**) beobachtet werden, dass zunächst das *cis*-Lycopin^[146] in das *trans*-

Lycopin umgewandelt wird, bevor der Farbstoff vollständig abgebaut werden konnte. Ist das *cis*-Lycopin nahezu komplett abgebaut, so kann auch das *trans*-Isomer des Lycopins (**3**) durch eine Bestrahlungsreaktion abgebaut werden. Anhand der Graphik in Abbildung 122 ist zu erkennen, dass bei der ersten Bestrahlungsreaktion die Absorptionsintensität des *cis*-Lycopins sinkt, während die Intensität des Absorptionsmaximums des *trans*-Lycopins so stark ansteigt, dass es nicht mehr genau detektiert werden konnte.



Schema 18: Umwandlung von *cis*-Lycopin (**3**) in *trans*-Lycopin (**3**) durch Bestrahlung.

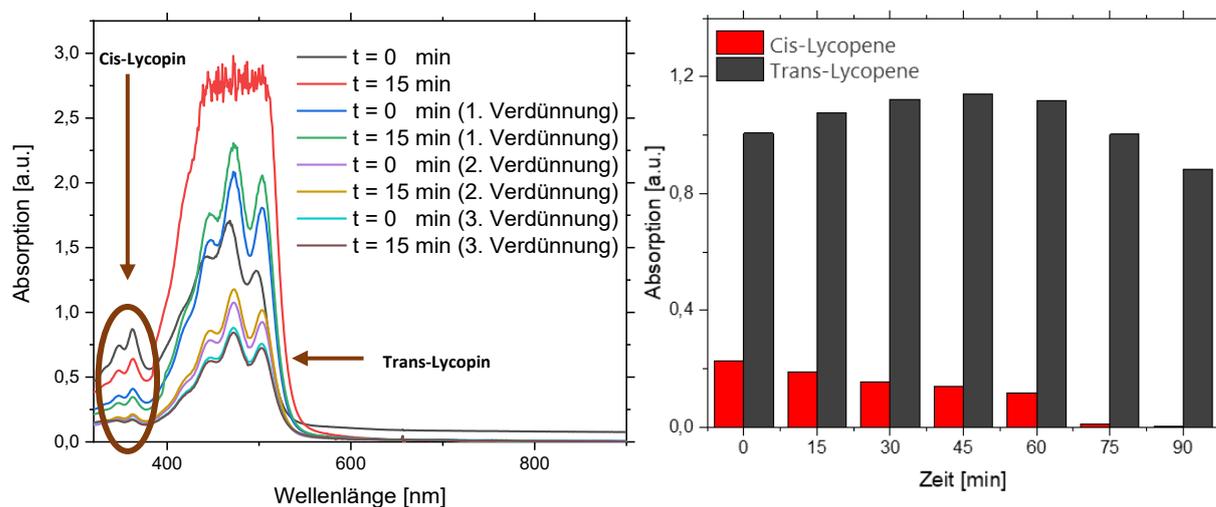


Abbildung 122: Umwandlung von *cis*-Lycopin (**3**) in *trans*-Lycopin (**3**) durch Bestrahlung.

Daher wurden nach jeweils 15 min Bestrahlungszeit die Proben auf 50 % verdünnt. In jedem Beispiel war der Abbau des *cis*-Isomers und gleichzeitige Aufbau des *trans*-Lycopins zu beobachten. Erst ab der dritten Verdünnung konnte festgestellt werden, dass kein *cis*-Lycopin vorhanden war, weshalb ab diesem Punkt das *trans*-Isomer abgebaut wurde. Anhand der Ergebnisse aus den Experimenten mit den Alizarin-Derivaten **18a-c**, **19a-c**, **20a-b** und **25a-f** konnte eine gute Einstufung der Leistung der Photosensibilisatoren erfolgen. Tendenziell konnten alle hergestellten Moleküle als Photokatalysatoren fungieren und die entsprechenden Substrate oxidativ abbauen, bis der gesamte Farbstoff der Chromophore farblos erschien. Bei allen Experimenten wurde festgestellt, dass die Natriumsulfonat-Verbindungen die besten Ergebnisse bei den Bestrahlungsreaktionen erzielten. Werden die Versuche miteinander verglichen, bei denen zum einen Alizarin (**16**) und zum anderen das entsprechende sulfonierte

Salz Alizarinrot S (**11**) als Photosensibilisatoren verwendet wurden, so sind auch hierbei deutliche Unterschiede in der Wirksamkeit zu beobachten. In jedem durchgeführten Experiment konnte das Alizarinrot S (**11**) die Farbtintensität der Substrate deutlich schneller reduzieren als Alizarin (**16**) selbst. Auch in diesem Beispiel spielt die Löslichkeit eine große Rolle.

3.2.3.2.4 Waschexperimente mit Alizarin-Derivaten

Die Alizarin-Derivate **18a-c**, **19a-c**, **20a-b** und **25a-f** wurden weiteren Tests unterzogen. Zur Erweiterung der Modellreaktionen in den Küvetten wurden Experimente durchgeführt, die den Waschprozess in stark vereinfachter Form simulieren. Dafür wurden zunächst einige Baumwolltextilien mit den zu untersuchenden Flecken der Chlorophylle **1** oder Carotinoide **2** sowie **3** angeschmutzt und wie in dem vorherigen Kapitel 3.2.2.2 zum Screening an Baumwolltextilien in Gegenwart der Photosensibilisatoren untersucht. In den Graphiken ist die Auswertung des LAB-Systems als Säulendiagramm abgebildet. Die rote Linie stellt dabei den Wert des weißen Baumwoll-textiles dar, dessen Y-Wert bei 88.2 liegt. Die Textilien wurden nach den Bestrahlungsvorgängen bezüglich ihrer Helligkeit untersucht und sollten ihren Ausgangswert wieder erreichen, sofern der Fleck vollständig entfernt werden konnte. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Bestrahlungsdauer mit einer blau leuchtenden LED-Lampe von 3 h für den Konsumenten nicht realistisch ist. Da im Rahmen dieser Arbeit jedoch die maximale Effizienz der Photosensibilisatoren beurteilt werden sollte, wurde ein langer Zeitraum für die Versuche verwendet. Die schwarze Linie stellt den Ausgangswert des angeschmutzten Textils dar. Hierbei liegen die Y-Werte für Chlorophyll b (**1b**) bei 52, für Chlorophyll a (**1a**) bei 71, für β -Carotin (**2**) bei 62 und für Lycopin (**3**) bei 72. Hierfür wurden zwei verschiedene Versuchsreihen durchgeführt, bei dem das Reaktionsmedium der Waschversuche variiert wurde. Zum einen wurde der Photosensibilisator in Wasser gelöst und zum anderen wurde dem System eine Tensid-Lösung hinzugefügt.

Anhand des Chlorophylls b (**1b**) waren deutliche Unterschiede in den Leistungen der Photosensibilisatoren zu beobachten (Siehe Abbildung 123). Alizarinrot S (**11**) sowie das Derivat **18b** wiesen hierbei die besten Ergebnisse mit einem Y-Wert von 88 nach einem Waschzyklus von 3 h auf. Die schlechtesten Ergebnisse wurden erzielt, wenn kein Photosensibilisator hinzugefügt wurde. Hierbei wurde lediglich ein Y-Wert von 77 erzielt. Weiterhin konnte beobachtet werden, dass die besten Waschergebnisse dann erreicht wurden, wenn die Photolyseexperimente in der Tensidlösung durchgeführt wurden. Demnach konnte ein geringer Boost-Effekt beobachtet werden, bei dem der Effekt der Tenside in Kombination mit den amphiphilen Photosensibilisatoren die Reinigung der Textilien begünstigen.

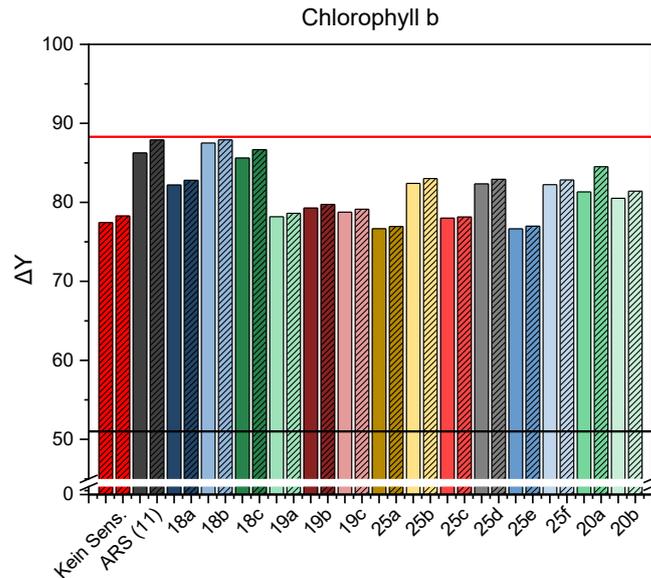


Abbildung 123: Darstellung der Waschergebnisse aller synthetisierter Alizarin-Derivate **18a-c**, **19a-c**, **20a-b** und **25a-f**. Die unschraffierten Balken beschreiben die Versuche, durchgeführt in Wasser, während die schraffierten Balken die Experimente in der Tensidlösung widerspiegeln. $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$, blaue LED-Lampe (450nm), 100 %, $t = 3 \text{ h}$, $d = 15 \text{ cm}$.

Auch anhand des Chlorophylls a (**1a**) wurden einige Experimente durchgeführt, die die Leistung der Photosensibilisatoren verdeutlichen (Siehe Abbildung 124). Wurde kein Photosensibilisator verwendet, wurde nach 3 h mittels LAB-System ein Y-Wert von 72 erreicht und unterscheidet sich somit nur minimal von dem Ausgangswert des angeschmutzten Textils. Auch in dieser Versuchsreihe konnte das Derivat **18b** die besten Ergebnisse mit einem Y-Wert von 87 erzielen.

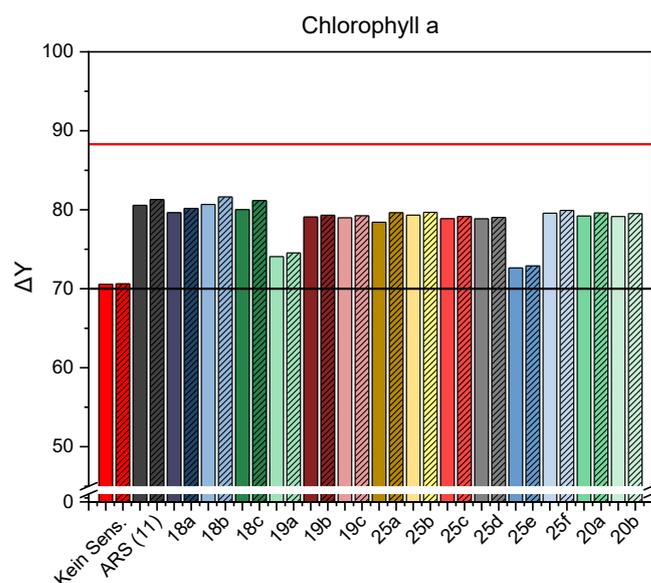


Abbildung 124: Darstellung der Waschergebnisse aller synthetisierter Alizarin-Derivate **18a-c**, **19a-c**, **20a-b** und **25a-f**. Die unschraffierten Balken beschreiben die Versuche, durchgeführt in Wasser, während die schraffierten

Balken die Experimente in der Tensidlösung widerspiegeln. $T = 293\text{ K}$, $c = 10^{-7}\text{ M}$, blaue LED-Lampe (450nm), 100 %, $t = 3\text{ h}$, $d = 15\text{ cm}$.

In der nächsten Versuchsreihe wurden die Waschversuche anhand des Substrats β -Carotin (**2**) durchgeführt. In der nachfolgenden Abbildung 125 konnte auch ohne Zugabe eines Photosensibilisators ein Abbau des Farbstoffs durch die Bestrahlungsreaktion beobachtet werden. Nach 3 h wurde der Y-Wert von 62 auf 73 erhöht. Nichtsdestotrotz konnten unter Zugabe eines Photosensibilisators die Ergebnisse in allen Fällen deutlich verbessert werden. Wie in den beiden bisherigen Beispielen, konnte anhand des Derivats **18b** die beste Waschleistung ermittelt werden, bei dem ein Y-Wert von 87 erreicht wurde.

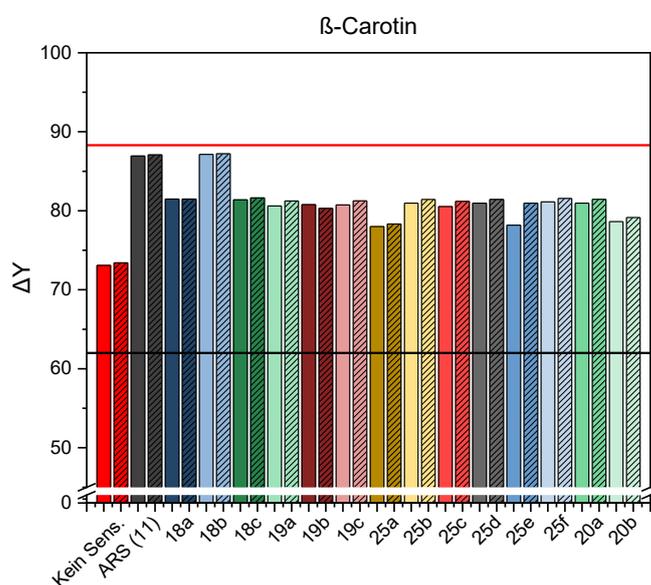


Abbildung 125: Darstellung der Waschergebnisse aller synthetisierter Alizarin-Derivate **18a-c**, **19a-c**, **20a-b** und **25a-f**. Die unschraffierten Balken beschreiben die Versuche, durchgeführt in Wasser, während die schraffierten Balken die Experimente in der Tensidlösung widerspiegeln. $T = 293\text{ K}$, $c = 10^{-7}\text{ M}$, blaue LED-Lampe (450nm), 100 %, $t = 3\text{ h}$, $d = 15\text{ cm}$.

In der letzten Versuchsreihe wurde die Waschleistung der Photosensibilisatoren anhand des Flecks Lycopin (**3**) getestet (Siehe Abbildung 126). Wurde das angeschmutzte Textil nur mit einer blau leuchtenden LED-Lampe bestrahlt, so konnte kein Abbau des Farbstoffs detektiert werden. Mit Hilfe des Photosensibilisators **18b** wurde innerhalb der Bestrahlungsreaktion ein Y-Wert von 87 erreicht und somit ein großer Teil des Substrats entfärbt. Zur Verdeutlichung der Leistung der Photosensibilisatoren wurden die Ergebnisse der Waschversuche gemeinsam in einem Graphen geplottet.

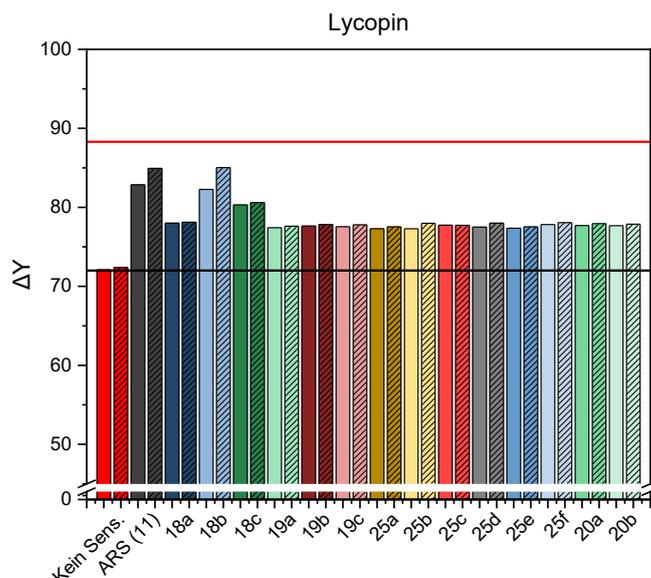


Abbildung 126: Darstellung der Waschergebnisse aller synthetisierter Alizarin-Derivate **18a-c**, **19a-c**, **20a-b** und **25a-f**. Die unschraffierten Balken beschreiben die Versuche, durchgeführt in Wasser, während die schraffierten Balken die Experimente in der Tensidlösung widerspiegeln. $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$, blaue LED-Lampe (450nm), 100 %, $t = 3 \text{ h}$, $d = 15 \text{ cm}$.

Anhand des folgenden Beispiels wird die Wirksamkeit auf einen Blick übersichtlicher gestaltet und die relevanten Kriterien miteinander verglichen. Die Auftragung wurde anhand des Natriumsulfonat-Alizarin-Derivats (**18b**) durchgeführt, da dieses Molekül in den Photolyseexperimenten die besten Ergebnisse erzielte.

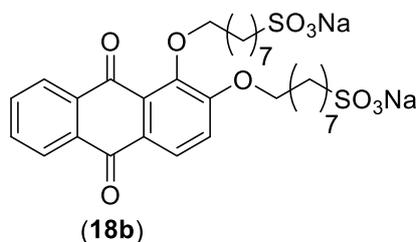


Abbildung 127: Molekülstruktur des Natriumsulfonat-Alizarin-Derivats (**18b**).

In den Graphiken in Abbildung 128 sind die Auswertungen des LAB-Systems als Säulendiagramm abgebildet. In rot markiert ist das unbehandelte weiße Textil zu erkennen, während der schwarze Balken den Ausgangswert des angeschmutzten Textils darstellt.

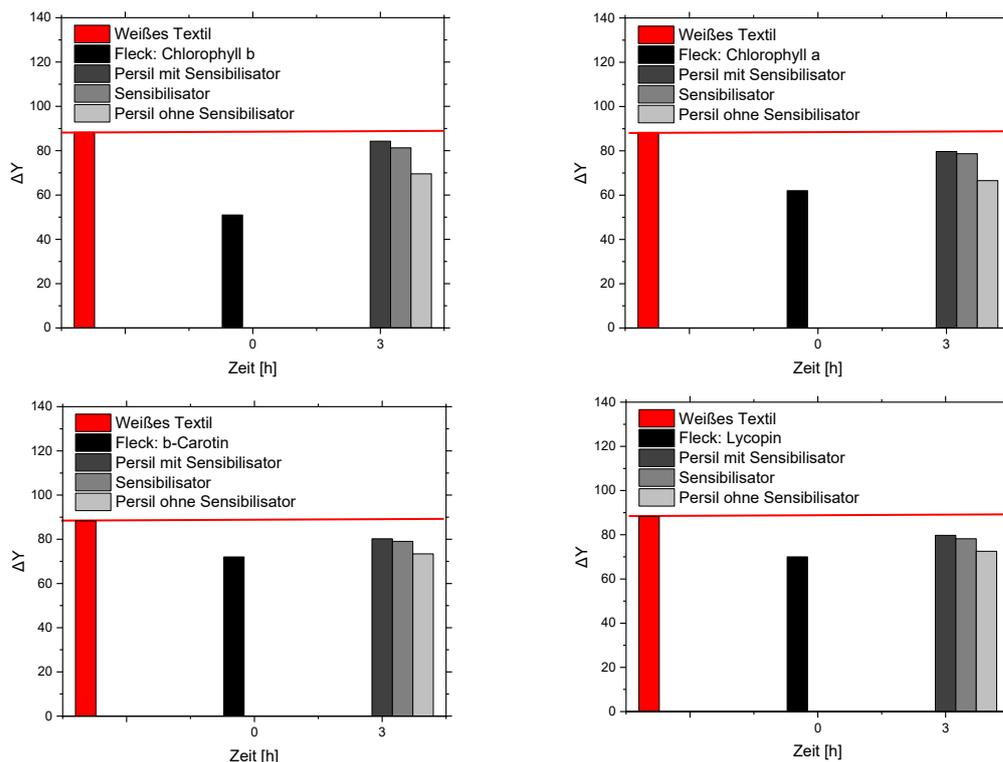


Abbildung 128: Waschversuche anhand der Flecken Chlorophyll b (**1b**) (oben links), Chlorophyll a (**1a**) (oben rechts), β -Carotin (**2**) (unten links) und Lycopin (**3**) (unten links) mit dem Photosensibilisator **18b**, gelöst in Wasser oder Tensidlösung und bestrahlt durch eine blaue LED-Lampe (450 nm), 100 %, $d = 15$ cm, $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M.

Nach 3 h Bestrahlungsdauer wurden schließlich die Ergebnisse der Leistung des Photosensibilisators **18b** dargestellt. Zum einen wurden die Versuche nur in Wasser und zum anderen in einer Tensidlösung durchgeführt. Eine Negativkontrolle ohne Zugabe des Photosensibilisators **18b** wurde ebenfalls aufgeführt. In allen vier Beispielen konnten die gleichen Tendenzen erfasst werden. Wurde das angeschmutzte Textil nur in einer Persil-Lösung gewaschen und bestrahlt, so konnte lediglich ein geringer Abbau der Farbstoffe auf den Textilien detektiert werden. Tenside bieten demnach keinen effizienten Weg, diese Chromophore zu lösen und eine Fleckentfernung zu erreichen. Wurde der in Wasser gelöste Photosensibilisator bestrahlt, so war eine bessere Leistung der Schmutzentfernung zu vernehmen. Die besten Ergebnisse wurden jedoch in Kombination der Persil-Lösung und Zugabe des Photosensibilisators erzielt, was auf einen Kombinationseffekt zwischen Tensid und Photosensibilisator hindeutet. In allen Beispielen konnte dadurch der Fleck so weit entfernt werden, dass der Ausgangswert des unbehandelten, weißen Textils fast wieder erreicht wurde. Aus den Versuchsreihen konnte entnommen werden, dass das Natriumsulfonat-Derivat **18b**, sowie das Alizarinrot S (**11**) die besten Ergebnisse erzielten. Es wird davon ausgegangen, dass die beiden Moleküle durch ihre Sulfonat-Gruppe als oberflächenaktive Substanzen gelten. Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass die Waschversuche die Modellreaktionen in den Küvetten widerspiegeln und als verlässliches Screening-Tool für

weitere Forschungen genutzt werden kann. Um die These der oberflächenaktiven Substanzen zu stützen, wurden die Oberflächenspannungen mit einem Tensiometer anhand der Ringmethode gemessen. Als Referenz dient Wasser, dessen Oberflächenspannung einen Wert von 72 mN/m^[147] aufweist. Liegen die Werte der Photosensibilisatoren unterhalb dieses Werts, so kann von einer oberflächenaktiven Substanz gesprochen werden. Die Ergebnisse werden in der nachfolgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle 49: Darstellung der Oberflächenspannung der synthetisierten Alizarin-Derivate **18a-c**, **19a-c**, **20a-b** und **25a-f**.

Eintrag	Probe	Funktionelle Gruppe	Oberflächenspannung [mN/m]
1	Wasser	H ₂ O	72.0
2	18a	SO ₃ Na-C2	58.8
3	18b	SO ₃ Na-C8	48.2
4	18c	SO ₃ Na-C12	52.7
5	19a	SO ₃ H-C2	56.2
6	19b	SO ₃ H-C8	49.4
7	19c	SO ₃ H-C12	52.9
8	25a	COOH-C2	54.3
9	25b	COONa-C2	53.2
10	25c	COOH-C6	50.4
11	25d	COONa-C6	48.4
12	25e	COOH-C10	51.3
13	25f	COONa-C10	48.7
14	20a	NEt ₃ -C8	48.2
15	20b	NEt ₃ -C12	52.6

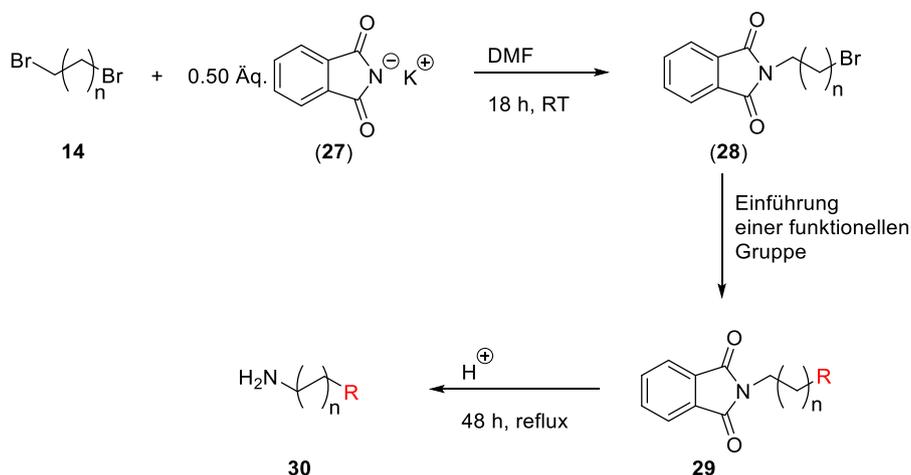
Anhand der Messungen konnte festgestellt werden, dass es sich bei allen synthetisierten Alizarin-Derivaten **18a-c**, **19a-c**, **20a-b** und **25a-f** um oberflächenaktive Substanzen handelt. Damit die amphiphilen Systeme mit Tensiden verglichen werden können, müssten jedoch weitere Versuche durchgeführt werden, die den Effekt der Photosensibilisatoren nur auf ihre amphiphile Struktur zurückführen lässt. Es ist jedoch auffällig, dass das Derivat **18b**, welches die beste Performance zeigte, auch eine der besten oberflächenaktiven Substanzen darstellt. Somit kann die These bestätigt werden, die Oberflächenaktivität die Fleckenentfernung begünstigt. Aufgrund ihrer Struktur ist es zudem möglich, diese in die bereits bestehende Waschmittelrezeptur des Persils zu integrieren. Neben den photophysikalischen Prozessen der Oxidation konnten die Derivate aufgrund ihrer Struktur auch wie herkömmliche Tenside Flecken beseitigen. Eine mögliche Theorie besteht darin, dass die Oxidation zu einer erhöhten Wasserlöslichkeit der Farbstoffe führt, sodass unter Einsatz eines Tensides diese leichter vom

Textil abtransportiert werden können. Demnach konnte im Rahmen dieser Arbeit der Prozess des Bleichens, als auch der des Fleckablösens innerhalb eines Moleküls kombiniert werden.

3.2.3.3 Xanthenfarbstoff Derivate

3.2.3.3.1 Synthese funktionalisierter Alkylketten

Auch die Xanthenfarbstoffe wurden im Rahmen dieser Arbeit mit unterschiedlichen Alkylketten derivatisiert und im Hinblick auf ihre Performance sowie Löslichkeit in Waschmittelformulierungen untersucht. Einige Alkylketten verschiedener Länge und Funktionalität waren bereits kommerziell erhältlich, andere wiederum mussten erst synthetisiert werden. Für die Verknüpfung der Alkylketten mit einem Xanthenfarbstoff **5** oder **6** mussten Alkylketten synthetisiert werden, die ein primäres Amin als funktionelle Endgruppe aufweisen. Durch dieses primäre Amin war es möglich, eine stabile Amid-Bindung zwischen dem Photosensibilisator und der aminierten Alkylkette zu generieren. Für die Bildung der primären Amine wurde die Gabriel-Synthese verwendet.^[3] Bei dieser Namensreaktion konnten selektiv primäre Amine durch eine Hydrolyse synthetisiert werden, ohne dass dabei Nebenreaktionen zu sekundären oder gar tertiären Aminen beobachtet werden konnten. Dabei reagierte zunächst das Kaliumphthalimid (**27**) mit einem Halogenalkan **14**, unter Bildung des *N*-Alkylphthalimid **28**. Durch die Einführung eines Halogenatoms am Kettenende konnten weitere verschiedene funktionelle Gruppen eingeführt werden. Im letzten Schritt konnte aus dem funktionalisierten *N*-Alkylphthalimid **29** ein primäres Amin **30** gewonnen werden. Die Reaktionsschritte werden in folgendem Schema dargestellt.

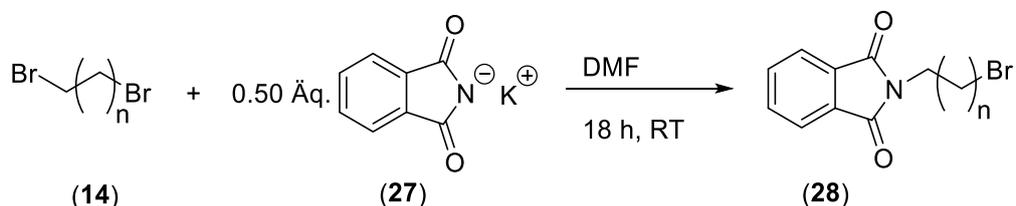


Schema 19: Gabriel-Synthese zur Einführung primärer funktioneller Gruppen.

Anhand dieser Reaktion konnten vier primäre Amine synthetisiert werden. Die Ergebnisse und die dazugehörigen Mechanismen werden im weiteren Verlauf näher diskutiert.

Im ersten Schritt der Gabriel-Synthese wurde ein Dibromalkan **14** mit Kaliumphthalimid **27** umgesetzt. Dabei griff in einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion zunächst das partial negativ geladene Stickstoffatom des Kaliumphthalimids **27** als ein Nucleophil den partial positiv geladenen Rest der dibromierten Alkylkette **14** unter Abspaltung des Salz Kaliumbromid an. Die Synthese des

daraus resultierenden bromierten *N*-Alkylphthalimids **18** erfolgte innerhalb von 18 Stunden bei Raumtemperatur. Daraus resultierten sehr gute Ausbeuten zwischen 95 – 98 % für Strukturen mit einer Kettenlänge von insgesamt acht und zwölf C-Atomen. Die Ergebnisse für den ersten Schritt der Gabriel-Synthese werden in der nachfolgenden Tabelle 50 dargestellt.

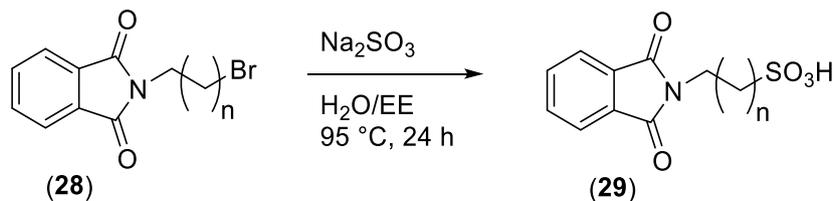


Schema 20: Bildung eines funktionalisierten *N*-Alkylphthalimids durch die Gabriel-Synthese.

Tabelle 50: Ergebnisse des ersten Schritts der Gabriel-Synthese.^[3]

Eintrag	Halogenalkan 14	Produkt 28	Ausbeute [%]
1	 (14e)	 (28a)	95
2	 (14f)	 (28b)	98

Bei diesen Reaktionen wurden insgesamt zwei verschiedene Kettenlängen C8 und C12 in das System eingeführt, um in den nachfolgenden Reaktionen den Einfluss der C-Atom Anzahl im Molekül besser vergleichen zu können. Anschließend wurden Synthesen zur Isolierung von Aminoalkylsulfonsäuren durchgeführt. Die Einführung einer Sulfonsäure in das Molekül diente unter anderem dazu, die Polarität zu erhöhen und somit die Integration in ein Waschmittel zu generieren. Durch diese Gabriel-Synthese konnte das *N*-(*N*-bromalkyl)isoindolin-1,3-dion **28** als Zwischenprodukt unter Abspaltung von Kaliumbromid und anschließender Isolierung durch eine Säulenchromatographie erhalten werden. Dieses wurde im nächsten Schritt mit Natriumsulfit zum Rückfluss erhitzt, sodass unter Abspaltung von Natriumbromid das sulfonierte *N*-Alkylphthalimid **27** synthetisiert wurde. Die Reaktion wird in dem folgenden Schema 21 visualisiert und die Ergebnisse in Tabelle 51 wiedergegeben.

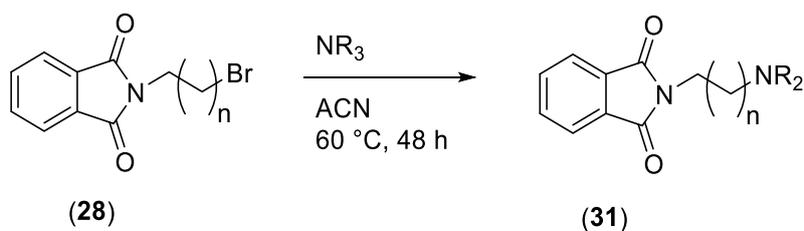


Schema 21: Bildung eines funktionalisierten *N*-Alkylphthalimids durch die Gabriel-Synthese.

Tabelle 51: Ergebnisse des zweiten Schritts der Gabriel-Synthese.^[3]

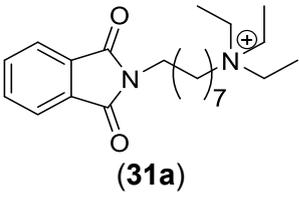
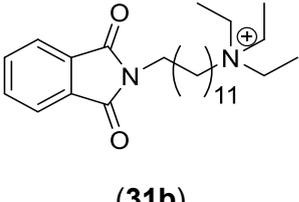
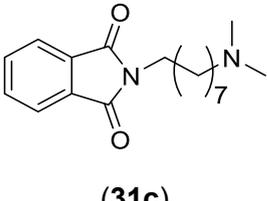
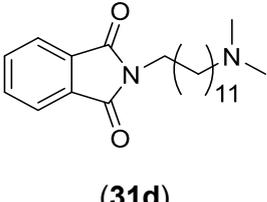
Eintrag	<i>N</i> -Alkylphthalimid 28	Produkt 29	Ausbeute [%]
1	 (28a)	 (29a)	73
2	 (28b)	 (29b)	20

Neben den sulfonierten Derivaten **29** wurden im nachfolgenden Schritt aminierte Aminoalkylketten als Beispiel für eine basische Endgruppe synthetisiert. Eine andere Variante der einzuführenden funktionellen Gruppen liefern kationische Systeme. Diese sollten ebenfalls getestet werden, weshalb zunächst die kationischen Alkylketten synthetisiert wurden. Wie weiter oben bereits erwähnt, wurden die gewünschten Produkte über eine Gabriel-Synthese eingeführt. Nach Bildung und Isolierung des bromierten *N*-Alkylphthalimids **27**, konnte dieses mit einer Aminbase umgesetzt werden. Die Reaktion wurde in Acetonitril durchgeführt und benötigte ca. zwei Tage bis zur vollständigen Umsetzung. Die dabei gebildeten funktionalisierten Phthalimide werden in der nachkommenden Tabelle aufgelistet.



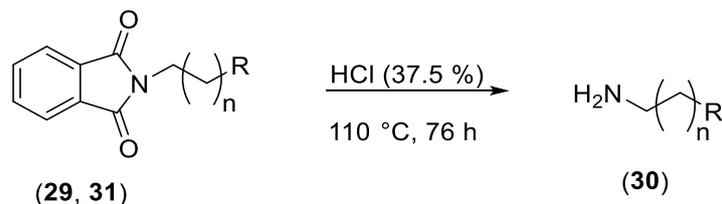
Schema 22: Bildung eines aminierte *N*-Alkylphthalimids durch die Gabriel-Synthese.

Tabelle 52: Ergebnisse des zweiten Schritts der Gabriel-Synthese.^[3]

Eintrag	Amin	Produkt 31	Ausbeute [%]
1	Triethylamin	 (31a)	72
2	Triethylamin	 (31b)	27
3	Dimethylamin	 (31c)	81
4	Dimethylamin	 (31d)	31

Neben den sulfonierten Alkylphthalimiden **27** konnten auch verschiedene ionisierte und nicht ionisierte Amine eingesetzt werden. Dabei lieferten nach Isolation die kürzerkettigen Alkylphthalimide **27** höhere Ausbeuten als die Derivate mit längerkettigen Substituenten. Ein Grund hierfür könnte die ausgeprägtere sterische Hinderung letzterer begründen. Die synthetisierten Moleküle waren aus präparativer Sicht von großem Interesse, da die Umsetzung zu primären Aminen **30** ausgehend von den Alkylphthalimiden **29** und **31** betrieben werden konnte. Nachdem das Zwischenprodukt, das funktionalisierte Phthalimid **27**, gebildet wurde, konnte der letzte Schritt der Gabriel-Synthese durchgeführt werden. Bei der Gabriel-Synthese gibt es verschiedene Wege, aus dem Kaliumphthalimid **27** ein primäres Amin **30** zu bilden. In der Literatur wird unter anderem der Weg der Hydrozinyolyse beschrieben, die über die *Ing-Manske-Variante*^[148] verläuft, bei der das Hydrazin die Carbonylgruppe des Alkylphthalimids angreift. Durch verschiedene Umlagerungsreaktionen kann daraus schließlich ein cyclisches Phthalhydrazid sowie das primäre Amin gebildet werden. Diese Variante verläuft milder und schneller und ist somit aus wissenschaftlicher Perspektive interessanter. Der Gebrauch von Hydrazin ist allerdings aufgrund der giftigen CLP-Einstufung

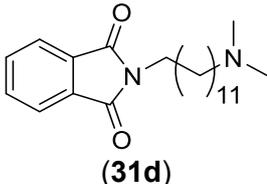
nicht erstrebenswert. Daher bot sich die zweite Variante, die Hydrolyse, an, aus einem Alkylphthalimid **29** und **31** ein primäres Amin **30** zu bilden. Somit wurde im zweiten Schritt der Gabriel-Synthese eine säurekatalysierte Hydrolyse durchgeführt, bei der neben der Phthalsäure auch das gewünschte primäre Amin erhalten wurde. Die Bedingungen waren hierbei drastisch, da konzentrierte Salzsäure zum Rückfluss erhitzt werden musste. Die Reaktionsgleichung wird in dem folgenden Schema dargestellt.^[149]



Schema 23: Bildung eines funktionalisierten primären Amins durch die Gabriel-Synthese.

Tabelle 53: Ergebnisse der synthetisierten funktionalisierten primären Amine.

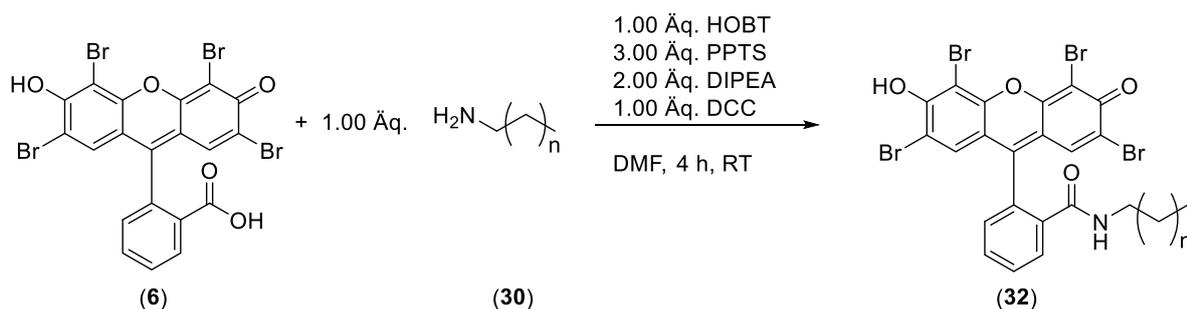
Eintrag	N-Alkylphthalimid 29, 31	Produkt 30	Ausbeute [%]
1	 (29a)	 (30a)	73
2	 (29b)	 (30b)	20
3	 (31a)	 (30c)	87
4	 (31b)	 (30d)	77
5	 (31c)	-	-

Eintrag	<i>N</i> -Alkylphthalimid 29, 31	Produkt 30	Ausbeute [%]
6	 (31d)	-	-

Durch die Gabriel-Synthese konnten insgesamt vier verschiedene primäre Amine isoliert werden. Im letzten Schritt der Synthese konnte keine Ausbeute bei den Diamin-Derivaten erreicht werden, da auch unter DC-Überprüfung kein Umsatz detektiert werden konnte. Die generierten Verbindungen konnten im weiteren Verlauf für die Synthese amphiphiler Xanthenfarbstoffe verwendet werden.

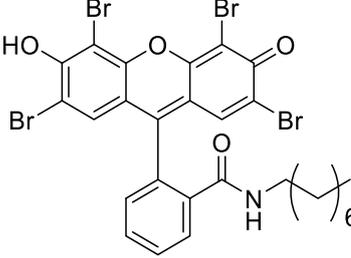
3.2.3.3.2 Synthese von Xanthenfarbstoff Derivaten

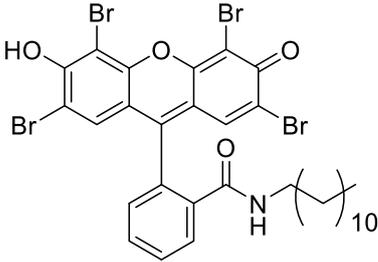
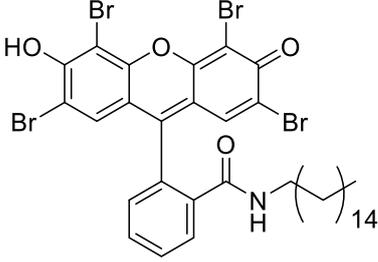
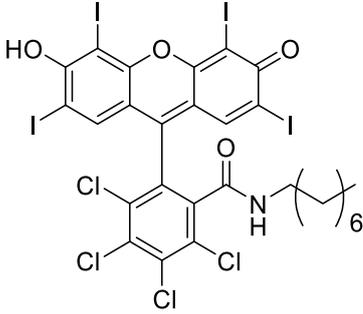
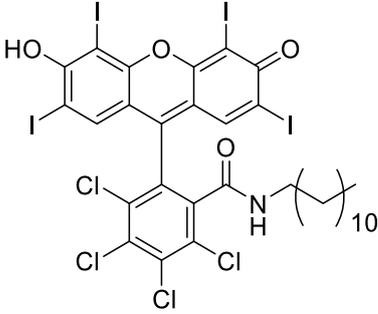
Im Falle der Xanthenfarbstoffe konnten anhand von Eosin Y (**6**) und Bengalrosa (**5**) mehrere Kohlenstoffketten mittels Amid-Bindung eingeführt werden. Die amphiphile Struktur konnte erreicht werden, indem der Xanthenfarbstoff **5** oder **6** mit einem Alkylamin **30** umgesetzt wurde. Die Reaktion wird im folgenden Schema zusammengefasst.



Schema 24: Synthese eines amphiphilen Eosin Y **6** nach Ficht^[4].

Tabelle 54: Übersicht der isolierten Xanthenfarbstoff-Derivate **32**.

Eintrag	Xanthenfarbstoff 5, 6	Aminoalkan 30	Produkt 32	Ausbeute
1	Eosin Y (6)	 (30e)	 (32a)	35 %

Eintrag	Xanthenfarbstoff 5, 6	Aminoalkan 30	Produkt 32	Ausbeute
2	Eosin Y (6)	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_{10}$ (30f)	 (32b)	42 %
3	Eosin Y (6)	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_{14}$ (30g)	 (32c)	50 %
4	Bengalrosa (5)	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6$ (30e)	 (32d)	12 %
5	Bengalrosa (5)	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_{10}$ (30f)	 (32e)	18 %

Eintrag	Xanthenfarbstoff 5, 6	Aminoalkan 30	Produkt 32	Ausbeute
6	Bengalrosa			22 %
	(5)	(30g)	(32f)	
7	Eosin Y			29 %
	(6)	(30h)	(32g)	
8	Eosin Y			16 %
	(6)	(30i)	(32h)	
9*	Eosin Y			53%
	(6)	(30c)	(32i)	
10*	Eosin Y			29 %
	(6)	(30d)	(32j)	

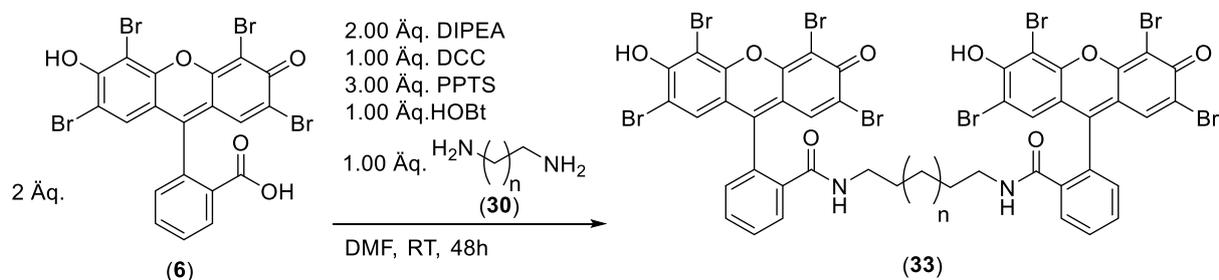
Eintrag	Xanthenfarbstoff 5, 6	Aminoalkan 30	Produkt 32	Ausbeute
11*	Eosin Y			31 %
	(6)	(30a)	(32k)	
12*	Eosin Y			18 %
	(6)	(30a)	(32l)	
13*	Eosin Y			9 %
	(6)	(30b)	(32m)	
14*	Eosin Y			11 %
	(6)	(30b)	(32n)	

Wie in Tabelle 54 zu sehen, konnten einige Beispiele für Photosensibilisatoren mit einem Xanthen-Grundgerüst **5** und **6** synthetisiert werden. Die Ausbeuteverluste lassen sich aufgrund der sich häufig wiederholenden Aufreinigungsschritte erklären.

Des Weiteren wurden Versuche durchgeführt, bei denen insgesamt zwei Farbstoffmoleküle über eine Alkylkette miteinander verbunden wurden. Hierbei wurde durch weitere Tests ermittelt, ob ein Photosensibilisator, bestehend aus zwei miteinander verknüpften Farbstoffmolekülen, effizienter wirkt als ein Photosensibilisator mit nur einem Farbstoffmolekül.

In der Theorie wäre anzunehmen, dass die Ausbeute des zu generierenden Singulett-Sauerstoffs mit nur einem Molekül verdoppelt werden könnte.

Die Synthese des gekoppelten Farbstoffmoleküls erfolgte, wie in der Synthesevorschrift für das einfach substituierte Farbstoffmolekül, mit der Ausnahme, dass zwei Äquivalente des Farbstoffs verwendet wurden. Die Reaktionsgleichung sieht dann wie folgt aus.



Schema 25: Synthese eines doppelt verknüpften Farbstoffmoleküls anhand des tensidartigen Eosin Y-Derivat **6**.

Tabelle 55: Übersicht der isolierten Xanthenfarbstoff-Derivate **33**.

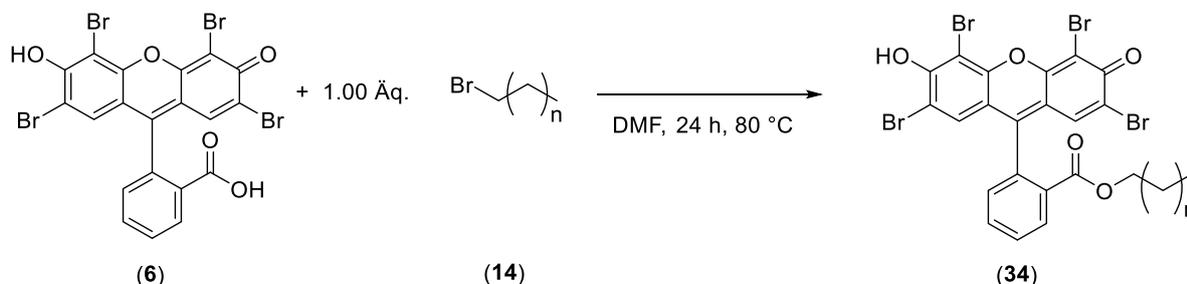
Eintrag	Xanthenfarbstoff 6	Aminoalkan 30	Produkt 33	Ausbeute
1	Eosin Y (6)	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}_2$ (30j)	 (33a)	26%
2	Eosin Y (6)	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{NH}_2$ (30i)	 (33b)	23%

Wie in der Tabelle ersichtlich, wurden zwei Moleküle synthetisiert, bei denen zwei Eosin Y (**6**) Moleküle durch eine Alkylkette miteinander verbunden werden konnten. Zum einen wurde ein Molekül bestehend aus einer verbindenden Alkylkette mit insgesamt sechs C-Atomen hergestellt und zum anderen eine Alkylkette, welche insgesamt zwölf C-Atome aufweist. Hierdurch sollte ein Vergleich der Effizienz zwischen den Kettenlängen ermöglicht werden.

Die Ausbeuten der isolierten Verbindungen der modifizierten Xanthenfarbstoffe **33** waren zwischen 16 % und 50 %. Die Aufreinigung der Produkte erwies sich als schwierig, weshalb die einzelnen Produkte mehrmals säulenchromatographisch getrennt werden mussten, um Nebenprodukte und nicht umgesetztes Edukt abtrennen zu können. Des Weiteren ist auffällig, dass die Synthese der Eosin Y-Derivate **33** besser vonstatten lief und mit höheren Ausbeuten

isoliert werden konnte als mit den Bengalrosa-Derivaten **33**, bei denen keine doppelt substituierten Produkte isoliert werden konnten.

Neben den Amid-Bindungen sollte anhand eines Beispiels auch eine Ester-Verbindung synthetisiert und auf seine photophysikalischen Eigenschaften untersucht werden. Daher wurde eine Synthese nach *Lutz et al*^[150] nachgestellt, bei der ein Alkylbromid mit dem Xanthenfarbstoff eine Reaktion unter Bildung eines Ester-Derivats eingeht.



Schema 26: Synthese eines Ester-Eosin Y-Derivats **34**.

Tabelle 56: Übersicht der synthetisierten Derivate **34**.

Eintrag	Xanthenfarbstoff 6	Bromalkan 14	Produkt 34	Ausbeute
1	Eosin Y (6)	 (14c)	 (34)	62 %

Dabei konnte ein alkylester Xanthenfarbstoff-Photokatalysator **34** mit einer Kettenlänge von zwölf Kohlenstoffatomen generiert werden. Die Isolation des Moleküls wurde mittels Säulenchromatographie durchgeführt. Nach Aufreinigung des Produktes konnten dabei 62 % Ausbeute erzielt werden. Bei dem Xanthenfarbstoff handelte es sich um das Eosin Y (**6**) Molekül, welches als Edukt eingesetzt wurde.

3.2.3.3 Strukturaufklärung und spektroskopische Charakterisierung

Die dargestellten tensidartigen Xanthenfarbstoffe **32**, **33** und **34** wurden mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie untersucht, wobei die Einteilung in primäre, sekundäre, tertiäre und quartäre Kohlenstoffkerne durch ein 135-DEPT-Experiment erfolgte. Des Weiteren wurden Massenspektrometrie und IR-Spektroskopie durchgeführt, um die Verbindungen vollständig zu charakterisieren. Exemplarisch wird hier das ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum eines Eosin-C16 (**32c**) Derivats dargestellt. Nach der Durchführung von COSY-, HMBC- und HSQC-NMR-Experimenten konnte eine exakte Zuordnung der Kerne des Derivats vorgenommen werden.

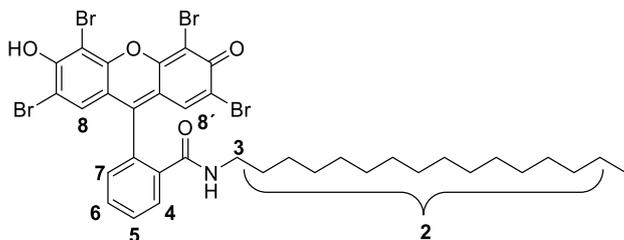


Abbildung 129: Lokantensatz von *N*-Hexadecyl-2-(2,4,5,7-tetrabromo-6-hydroxy-3-oxo-3H-xanthen-9-yl)benzamid (**32c**).

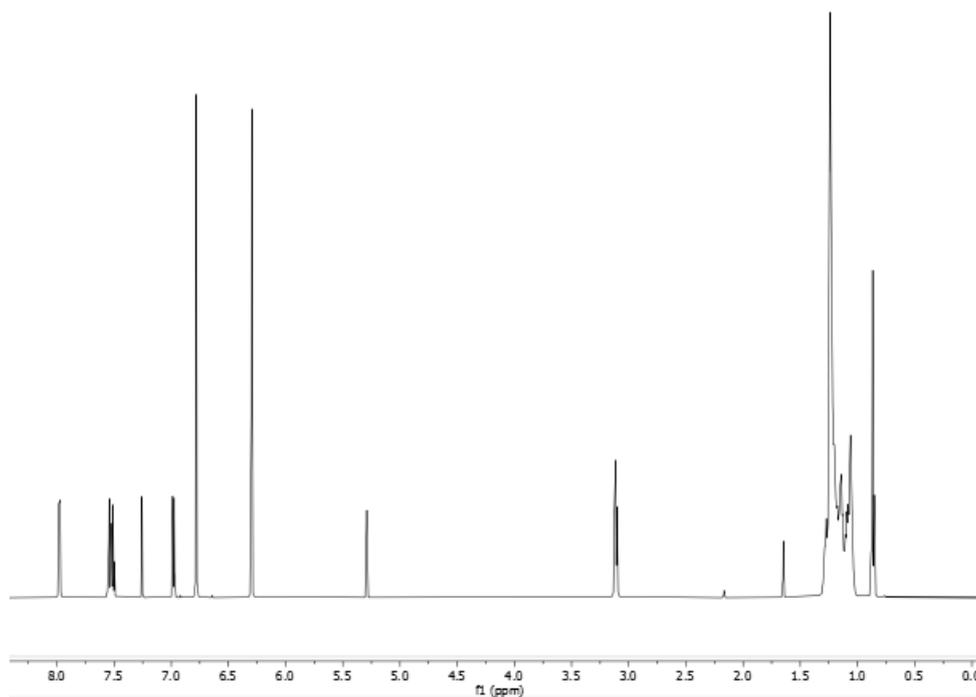


Abbildung 130: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum des Eosin-C16-Derivats (**32c**), aufgenommen in CDCl_3 bei 400 MHz, 298 K.

Die Xanthenfarbstoff-Derivate **32**, **33** und **34** unterscheiden sich in nicht sehr stark in ihrer chemischen Verschiebung. Wird die Variation der Kettenlängen miteinander verglichen, so wird deutlich, dass nur die Anzahl der Protonen im aliphatischen Bereich des NMR-Spektrums verändert werden. Durch die Einführung verschiedener Substituenten am Kettenende werden zumeist nur weitere Signale im Spektrum sichtbar, die sich eindeutig den Protonen der funktionellen Gruppen zuordnen lassen. In der Abbildung wird ein Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von *N*-Hexadecyl-2-(2,4,5,7-tetrabromo-6-hydroxy-3-oxo-3H-xanthen-9-yl)benzamid (**32c**) dargestellt. Die Signale der Protonen der Alkylkette sind in dem Spektrum im Bereich von δ 0.50 – 3.50 vorzufinden. Weit Hochfeldverschoben kann dabei das Signal der drei Protonen der CH_3 -Gruppe am Ende der Alkylkette mit einem Triplett bei δ 0.75 – 0.81 detektiert und somit dem Wasserstoffkern H1 zugeordnet werden. Die Signale der 28 Protonen H2 des mittleren Teils der Kette überlagern sich zu einem Multipllett bei δ 0.98 – 1.25. Die beiden Protonen H3 der CH_2 -Gruppe liegen aufgrund der Nähe zu der angrenzenden Stickstoffgruppe weit tieffeldverschoben bei δ 3.01 – 3.09 als Multipllett vor. Neben den

Signalen der Alkylkette weist auch das Xanthenfarbstoff-Grundgerüst insgesamt sechs Protonen im aromatischen Bereich auf. Die Signale der beiden Protonen H8 und H8' werden im Spektrum als Singulett bei δ 6.72 dargestellt. Die restlichen Signale der vier verbleibenden Protonen des Aromaten liegen jeweils als Multipllett bei δ 6.91 – 6.99, δ 7.45 – 7.52 und δ 7.88 – 7.95 vor. Damit eine gute Übersicht über die Struktur der synthetisierten Moleküle gegeben werden kann, wurden noch andere analytische Methoden herangezogen, wie das ^{13}C -NMR-Spektrum. Im Ausschnitt des ^{13}C -NMR-Spektrums der Verbindung **32c** konnte unter Zuhilfenahme des 135-DEPT-Experiments eine Zuordnung der Signale der Kohlenstoffkerne vorgenommen werden. Der dafür nötige Lokantensatz des Moleküls, auf den im Weiteren für die Diskussion Bezug genommen wird, so wie das dazugehörige Spektrum werden in den nachfolgenden Abbildungen dargestellt und näher erläutert.

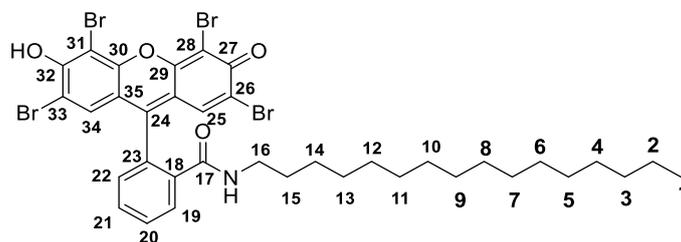


Abbildung 131: Lokantensatz von *N*-Hexadecyl-2-(2,4,5,7-tetrabromo-6-hydroxy-3-oxo-3H-xanthen-9-yl)benzamid (**32c**).

Die Resonanz bei δ 17.8 konnte mittels 135-DEPT als ein tertiärer Kohlenstoffkern identifiziert werden und ist somit dem Signal C1, also der einzigen Methylgruppe des Moleküls, zuzuordnen. Die nachfolgenden Signale zwischen δ 26.5 und δ 31.9 gehören zu den CH_2 -Verbindungen C2-C15 der Alkylkette des Moleküls. Aufgrund der Überlagerung der Protonen, ist es nicht möglich, die einzelnen Kohlenstoffkerne den jeweiligen Protonen in einem HSQC oder HMBC 2D-Spektrum genau zuzuweisen. Bei einer Resonanz von δ 40.9 wird der Kohlenstoffkern C16 zugeordnet, da dieser aufgrund der Abschirmung zum benachbarten Stickstoffatom weiter tieffeldverschoben vorliegt als die anderen Signale der Alkylkette. Die Resonanz bei δ 68.5 entspricht dem quartären Kohlenstoffkern C17 der Amidbindung, welches aufgrund des 135-DEPT-Experiments und der Korrelation des HMBC-2D-Spektrums über mehrere Bindungen verdeutlicht werden konnte. Denn hierbei wurde festgestellt, dass der Kohlenstoffkern sowohl mit den Protonen der Alkylkette als auch mit den Protonen des Aromaten wechselwirkt. Die Resonanzen bei δ 103.7 und δ 109.8 werden den Kohlenstoffkernen C26 und C33 zugeordnet. Dies sind quartäre Kohlenstoffkerne mit jeweils einer Bindung zu einem Bromatom, die über mehrere Bindungen mit den Protonen H8 des Aromaten koppeln. Die Resonanzen bei δ 99.0 und δ 105.2 werden den anderen beiden quartären bromsubstituierten Kohlenstoffkernen C28 und C31 zugeordnet. Die Signale des vierfach protonierten Aromaten C19-C22 sind bei einer chemischen Verschiebung von δ 113.8, δ 123.4, δ 129.5 und δ 130.3 zu sehen. Die Resonanz bei δ 133.3 kann aufgrund des

135-DEPT-Experiments dem quartären Kohlenstoffkern C24 zugeordnet werden. Somit verbleiben noch die quartären Kohlenstoffkerne C27 und C32, die aufgrund der benachbarten Sauerstoff-Atome weit tieffeldverschoben vorliegen. Dadurch sind die Resonanzen bei δ 151.6 und δ 167.9 diesen beiden C-Atomen zuzuschreiben.

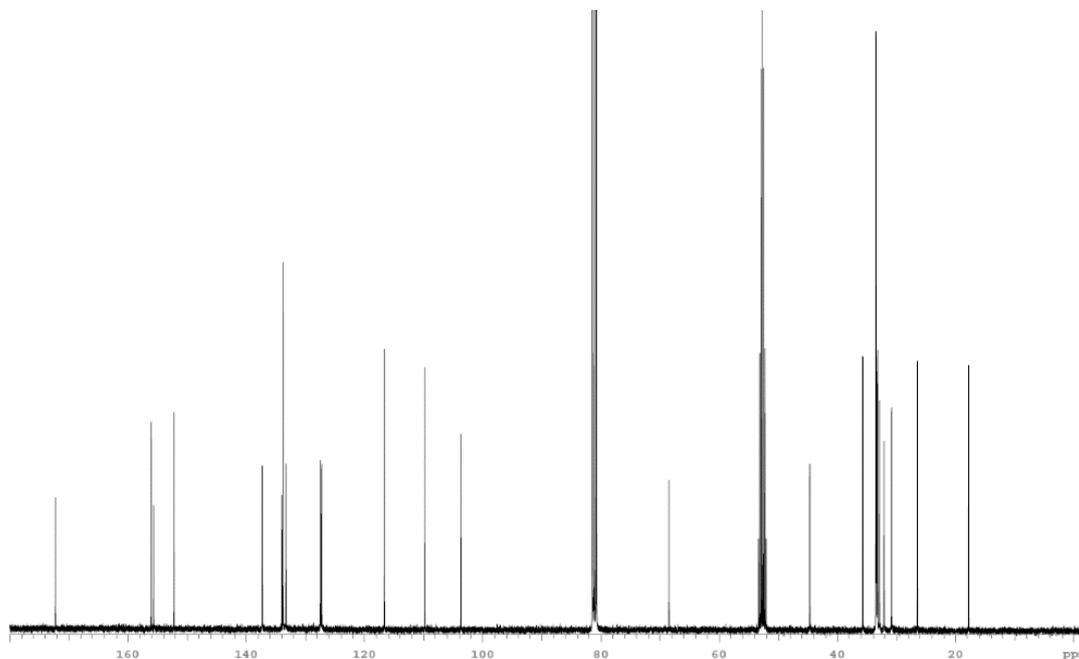


Abbildung 132: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum des Eosin-C16-Derivats (**32c**), aufgenommen in CDCl_3 bei 75 MHz, 298 K.

3.2.3.3.4 Photolyseexperimente mit Xanthenfarbstoff-Derivaten

Wie in den vorherigen Kapiteln beschrieben, wurden ebenfalls für die modifizierten Xanthenfarbstoffe **32**, **33** und **34** Photolysereaktionen durchgeführt, um die Effektivität der einzelnen Derivate auf seine photophysikalischen Eigenschaften als Katalysator zur Oxidation bestimmter Substrate näher zu untersuchen. Aufgrund ihrer amphiphilen Struktur sollten diese näher an die zu entfernenden Flecken gelangen und die Substrate durch den in situ gebildeten Singulett-Sauerstoff oxidieren können. Zunächst wurden alle unpolaren Verbindungen miteinander verglichen. Die unpolaren, wasserunlöslichen Derivate wurden daher in Chloroform vermessen, eines der wenigen Lösungsmittel, in denen die Proben gelöst werden konnten. Die Bestrahlung wurde wieder mit einer blauen LED-Lampe mit einem Emissionsmaximum von 450 nm durchgeführt. Auch wenn die Absorptionsmaxima der Xanthenfarbstoffe **5** und **6** eher bei 525 nm liegen, wurde aus vorherigen Experimenten deutlich, dass eine kürzerwelligere LED-Lampe aufgrund seiner höheren Energie zu besseren Ergebnissen führte. In der folgenden Abbildung werden alle hergestellten unpolaren Produktgruppen der Xanthenfarbstoffe **32a-f**, **33a-b** und **34** dargestellt.

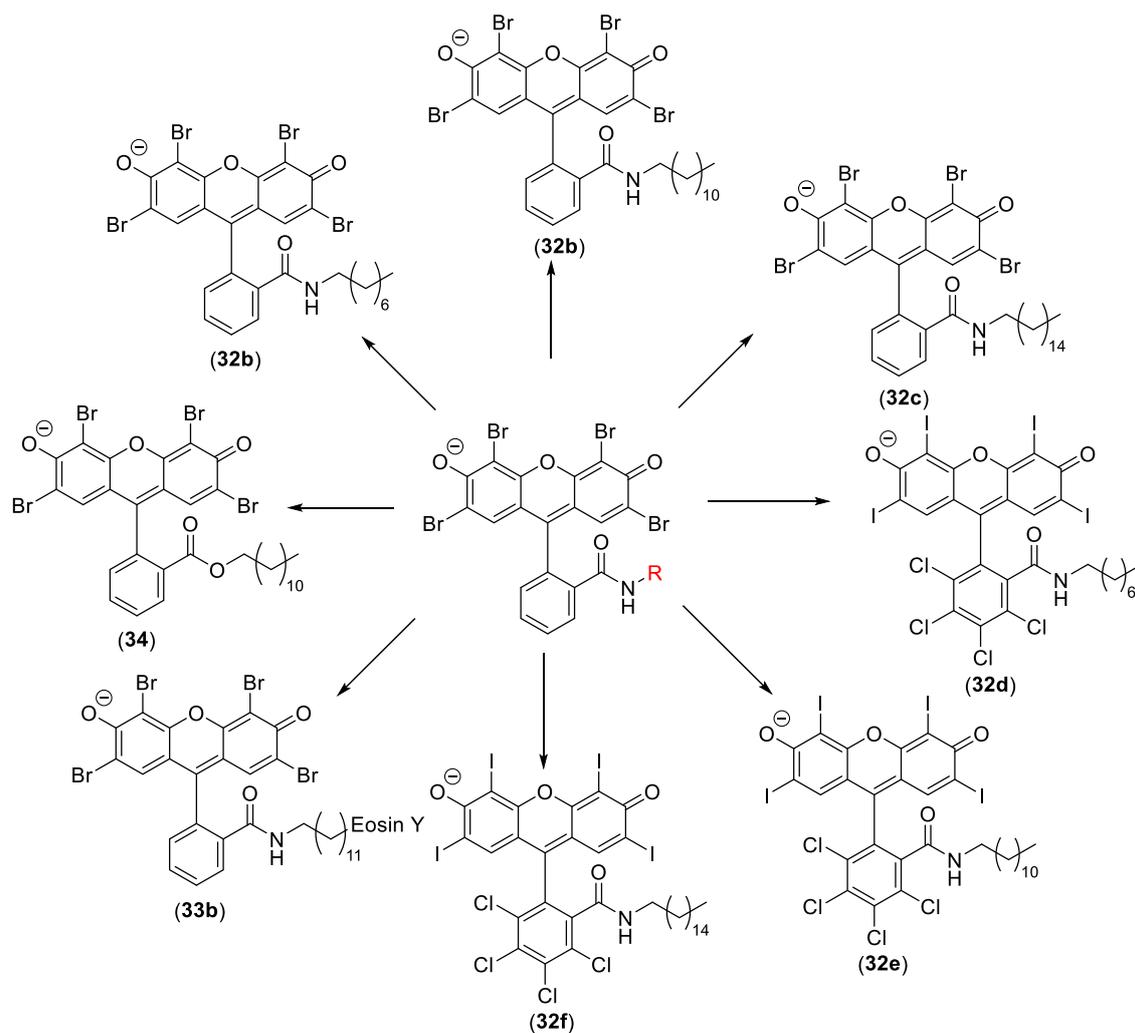


Abbildung 133: Ergebnisse der synthetisierten unpolaren Xanthenfarbstoff-Verbindungen **32a-f**, **33a-b** und **34**.

Wie sich in einigen Versuchsreihen herausstellte, waren die photokatalytischen Effekte der synthetisierten Moleküle stark pH-Abhängig. In ihrer neutralen Form waren die Xanthenfarbstoff-Derivate **32a-f**, **33a-b** und **34** farblos, was auf ihre spirocyclische Struktur hindeutete. Das zuvor orange-braune Eosin Y (**6**) wurde in der derivatisierten Form als weißer Feststoff erhalten, wie in der folgenden Abbildung zu erkennen ist.

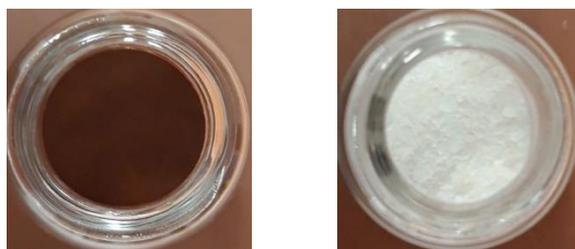


Abbildung 134: Farbigkeiten des kommerziell erhältlichen Eosin Y (**6**) (links) und des amphiphilen Derivats **32b** (rechts).

Durch die spirocyclische Form des Eosin Y-Derivats **6** wurde das konjugierte π -System der Xanthenfarbstoffe durchbrochen und die damit zusammenhängende Farbigkeit war nicht mehr

vorhanden. Die spirozyklische Form des Xanthenfarbstoffs **32b** kann durch eine einfache Prototropie in den ringöffnenden Zustand umgewandelt werden. Wird der pH-Wert weiterhin angepasst, so verändert sich auch die neutrale Form in die ionische Variante des Photosensibilisators und übt somit einen großen Effekt auf die photophysikalischen Eigenschaften des Farbstoffes aus. Erst durch die anionische Struktur wird der Photokatalysator aktiv.^[151]

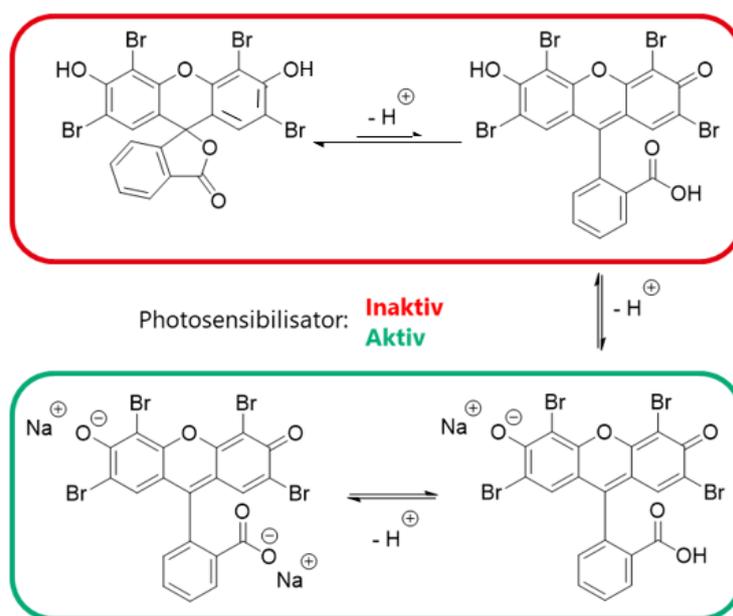


Abbildung 135: Verschiedene neutrale und ionisierte Formen des Xanthenfarbstoffs Eosin Y (**6**).^[151]

Daher wurden einige Photolyseexperimente anhand des Farbstoffs β -Carotin (**2**) unter Zugabe einer Base durchgeführt, um die Leistung der Photosensibilisatoren zu vergleichen. Wie in dem Absorptionsspektrum in Abbildung 136 zu erkennen, weist die farblose, neutrale Form des Photosensibilisators keine Absorption auf, erst durch Zugabe von 0.10 % DIPEA konnte ein Spektrum vermessen werden. Für die Experimente wurden verschiedene Reaktionsbedingungen aufgestellt und nach einer Bestrahlungszeit von fünf Minuten miteinander verglichen. Die katalytischen Eigenschaften der Photosensibilisatoren und deren angepassten Bedingungen wurden anhand des Chromophors β -Carotin (**2**) beispielhaft durchgeführt. In dem Absorptionsspektrum wurde zunächst das System ohne Zugabe eines Katalysators untersucht, dabei wurde deutlich, dass der Chromophor nur minimal abgebaut werden konnte. Auch mithilfe einer Base konnte das β -Carotin (**2**) nicht gut abgebaut werden. Der unmodifizierte Photosensibilisator Eosin Y **6** konnte den Chromophor nach fünf Minuten bereits zu 30 % abbauen. Im Vergleich zu den kommerziell erhältlichen Molekülen, schnitten die synthetisierten amphiphilen Photosensibilisatoren besser ab. Obwohl die spirocyclische Form des Xanthenfarbstoffs **32b** keine Farbigkeit aufwies, besaß dieser katalytischen Eigenschaften. Ein Grund hierfür könnte sein, dass der Photosensibilisator in Kombination mit

Licht aktiviert wird und dadurch den Farbstoff abbauen konnte. Durch Zugabe von DIPEA wurde der Spirocyclus geöffnet, wodurch die katalytischen Effekte besser zur Geltung kamen. Daraus folgte, dass eine Base die Photoreaktion nicht katalysiert, der anionische amphiphile Photosensibilisator hingegen am effizientesten wirkt.

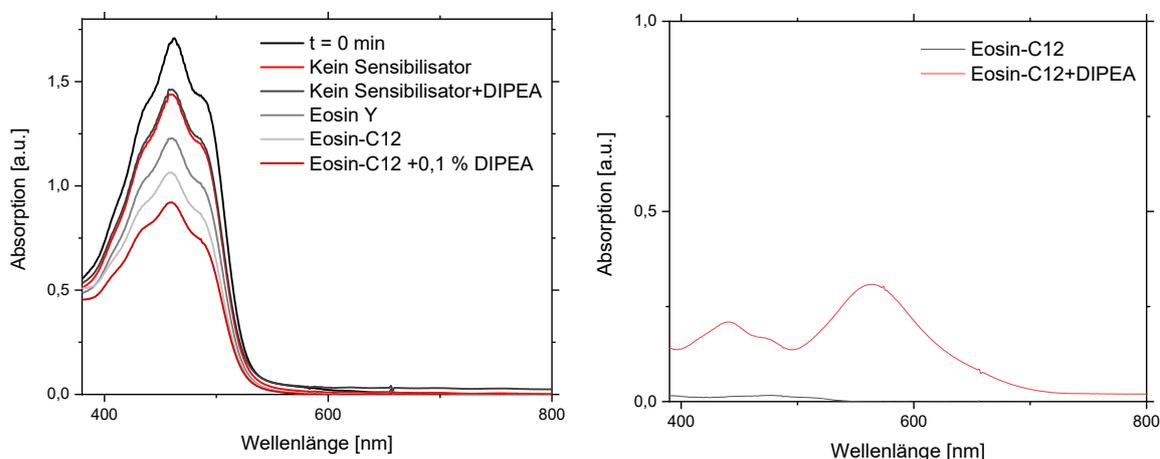
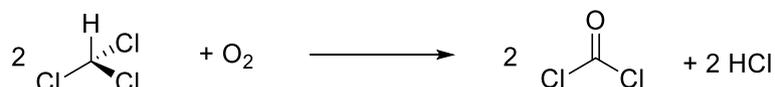


Abbildung 136: Abbau von β -Carotin (**2**) durch Zugabe des Eosin-Derivats **32b** als Photosensibilisatoren mit diversen Reaktionsbedingungen. Die Bestrahlung erfolgte in Chloroform durch eine blaue LED-Lampe (450 nm), 100 %, $d = 1$ cm, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde festgestellt, dass das Lösungsmittel eine große Rolle spielt. Chloroform kann durch Anwesenheit von Sauerstoff und unter Bestrahlung in das giftige Phosgen und Salzsäure gespalten werden. Die Reaktion wird im Folgenden abgebildet.



Schema 27: Reaktionsgleichung von der Bestrahlung von Chloroform in Anwesenheit von Sauerstoff.

Die dabei entstehende Salzsäure könnte dazu führen, dass das pH-abhängige System aus der anionischen Form des tensidartigen Xanthenfarbstoffs **32b** stets einen farblosen und inaktiveren Spirocyclus formt. Dadurch wird die katalytische Leistung stark beeinträchtigt. Zudem wurden Versuche durchgeführt, bei denen den Photosensibilisatoren eine Base beigemischt wurde, um die Rückreaktion zu der spirocyclischen Form zu unterbinden. Die Versuche werden nur anhand des Beispiels β -Carotin (**2**) dargestellt. Diese sind jedoch nahezu identisch mit den anderen Verbindungen, den Chlorophyllen **1** und Lycopin (**3**) als Carotinoid. In der ersten Abbildung ist zu sehen, dass das Absorptionsmaximum des β -Carotins (**2**) in THF oder Chloroform unverändert bleibt. In dem photostabilen Dichlormethan konnten diese Versuche nicht durchgeführt werden, da die Proben in diesem Lösungsmittel nicht löslich waren. In der zweiten Darstellung wird ein Photolyseexperiment dargestellt, bei dem anhand des tensidartigen Xanthen-Moleküls (**34**) die katalytische Leistung detektiert werden kann. Der dafür verwendete Photosensibilisator wird in der nachfolgenden Abbildung 137 dargestellt.

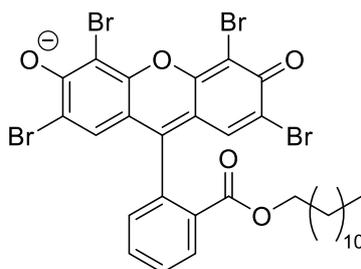


Abbildung 137: Molekülstruktur des verwendeten Photosensibilisators (**34**).

Dabei ist zu erkennen, dass in THF eine solche Photolysereaktion durchführbar ist und bessere Ergebnisse erzielt werden als ohne Zugabe eines Katalysators. In der nächsten Abbildung 138 ist der Vergleich zwischen den beiden Lösungsmitteln THF und Chloroform dargestellt.

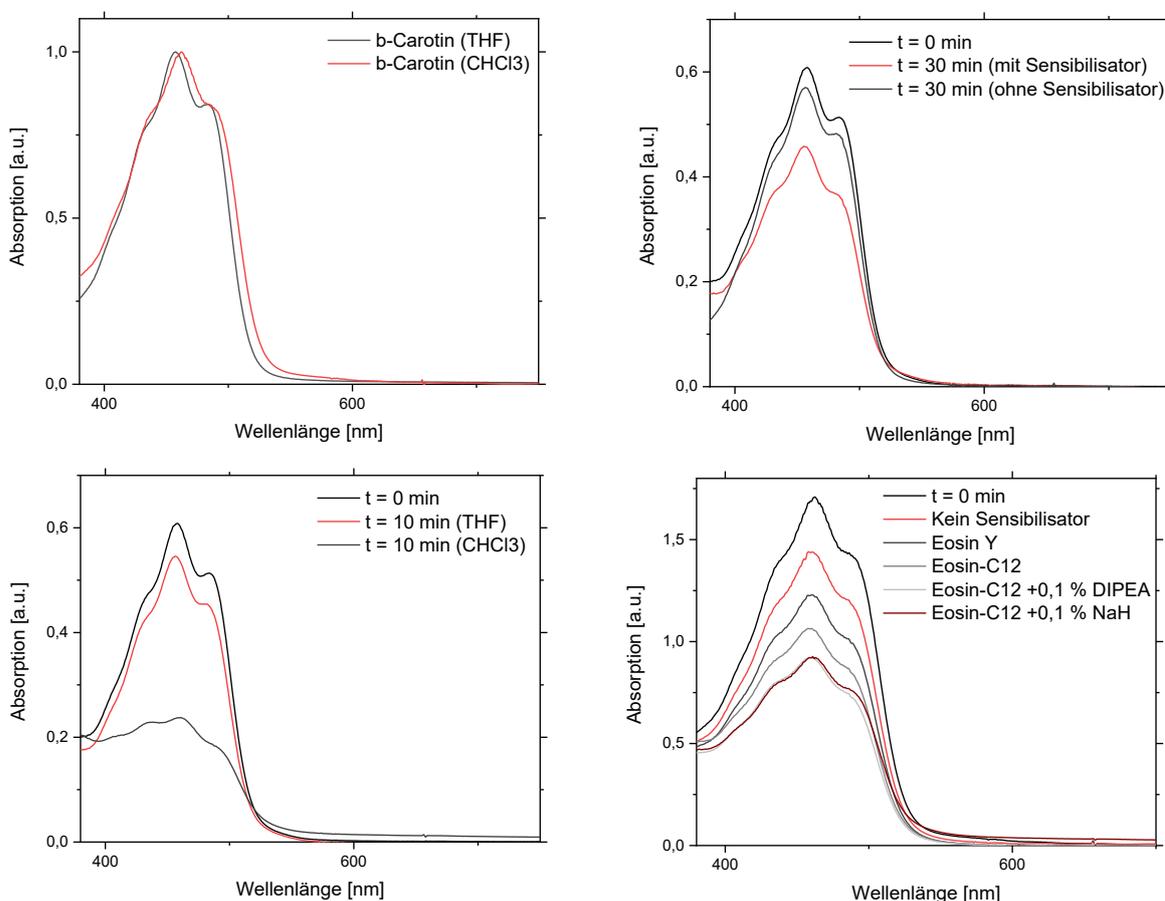


Abbildung 138: Absorptionsmaxima in THF und Chloroform (links) und Ergebnisse der Bestrahlungsreaktionen mit und ohne Photosensibilisator **34**, durchgeführt in THF und einer blauen LED-Lampe (rechts). Ergebnisse der Bestrahlungsreaktionen in THF oder Chloroform (links) und Bestrahlungsreaktion in Kombination aus Photosensibilisator **34** und Base (rechts), blaue LED-Lampe (450 nm), 100 %, $d = 1$ cm, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

Hierbei können große Unterschiede beobachtet werden. Werden nach 10 min Bestrahlungsdauer in THF ca. 10 % des Farbstoffs abgebaut, kann unter den gleichen Bedingungen die Farbintensität des β -Carotins (**2**) mit Chloroform als Reaktionsmedium,

bereits um 60 % reduziert werden. Daher kann festgehalten werden, dass trotz der Bildung von HCl durch die Bestrahlung von Chloroform dieses Lösungsmittel weiterhin die besten Ergebnisse liefert. Aus diesem Grund und aus Vergleichszwecken mit den anderen bisher getesteten Photosensibilisator-Systemen wurde weiterhin mit diesem Lösungsmittel gearbeitet. Im nächsten Schritt wurden verschiedene Basen getestet, die die Rückreaktion zu der inaktiven spirocyclischen Form verhindern sollten. In der letzten Abbildung sind die Ergebnisse dieser Studie zusammengefasst. Es wird deutlich, dass die Zugabe einer Base die photolytischen Eigenschaften der Photosensibilisatoren steigern können. Wie in den Versuchsreihen beobachtet werden konnte, haben sowohl das Lösungsmittel als auch der pH-Wert einen großen Einfluss auf die photokatalytischen Eigenschaften. Nachdem einige Versuche zur Optimierung der Xanthenfarbstoff-Systeme näher untersucht werden konnten, wurden die Versuchsreihen mit den unpolaren Derivaten durchgeführt. Zu Vergleichszwecken wurde analog zu den vorherigen Kapiteln zum Abbau der Farbstoffe mit Phenanzinen **12** und Alizarinen **17** sowie **24** die Bestrahlungsreaktionen in Küvetten mit Chloroform als Reaktionsmedium und einer blau leuchtenden LED-Lampe durchgeführt.

Bei Chlorophyll b (**1b**) konnte der Farbstoff bereits nach ca. 1 min komplett abgebaut werden. Nach 10 s Bestrahlung konnten minimale Unterschiede in der Leistung der Photosensibilisatoren festgestellt werden.

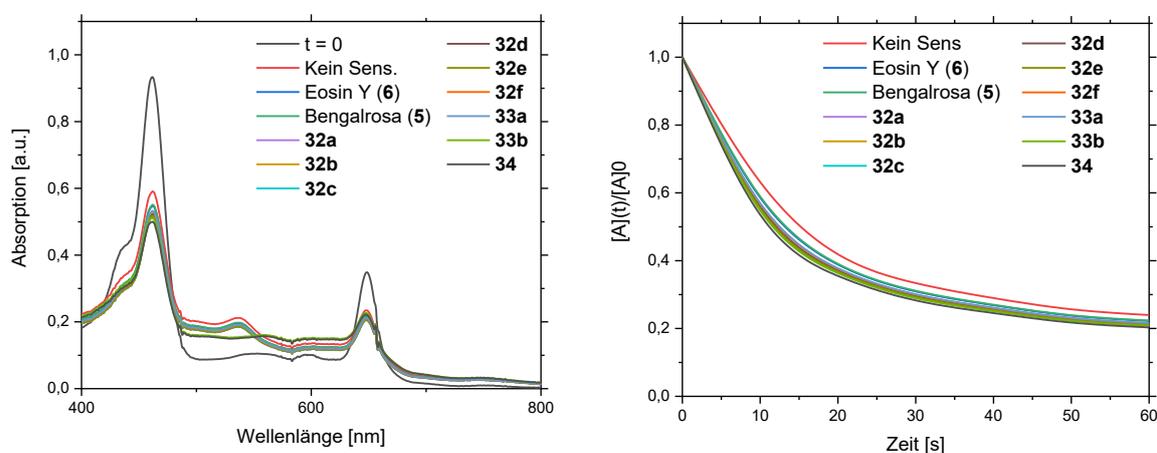


Abbildung 139: Abbau von Chlorophyll b (**1b**) durch Zugabe der Xanthen-Derivate **32a-f**, **33a-b** und **34** als Photosensibilisatoren. Die Bestrahlung erfolgte innerhalb von fünf Minuten in Chloroform durch eine blaue LED-Lampe (450 nm), 100 %, $d = 1$ cm, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

Tabelle 57: Ergebnisse der Kinetik-Studien zum Abbau von Chlorophyll b (**1b**).

Eintrag	Photosensibilisator	λ [nm]	k [s ⁻¹]	$t_{1/2}$ [s]
1	Kein Sensibilisator	459	0.026	26.5
2	Bengalrosa (5)	459	0.028	25.0
3	Eosin Y (6)	459	0.028	25.0

Eintrag	Photosensibilisator	λ [nm]	k [s ⁻¹]	$t_{1/2}$ [s]
4	32a	459	0.028	25.0
5	32b	459	0.029	24.0
6	32c	459	0.029	24.0
7	32d	459	0.029	24.0
8	32e	459	0.029	24.0
9	32f	459	0.028	25.0
10	33a	459	0.028	25.0
11	33b	459	0.029	24.0
12	34	459	0.029	24.0

Bei Chlorophyll a (**1a**) konnte bewiesen werden, dass die Xanthenfarbstoffe **32a-f**, **33a-b** und **34** gute Photokatalysatoren darstellen. Neben den UV/VIS-Spektren in Abbildung 140 wurden daher Kinetik-Studien durchgeführt und die dazugehörigen Werte berechnet.

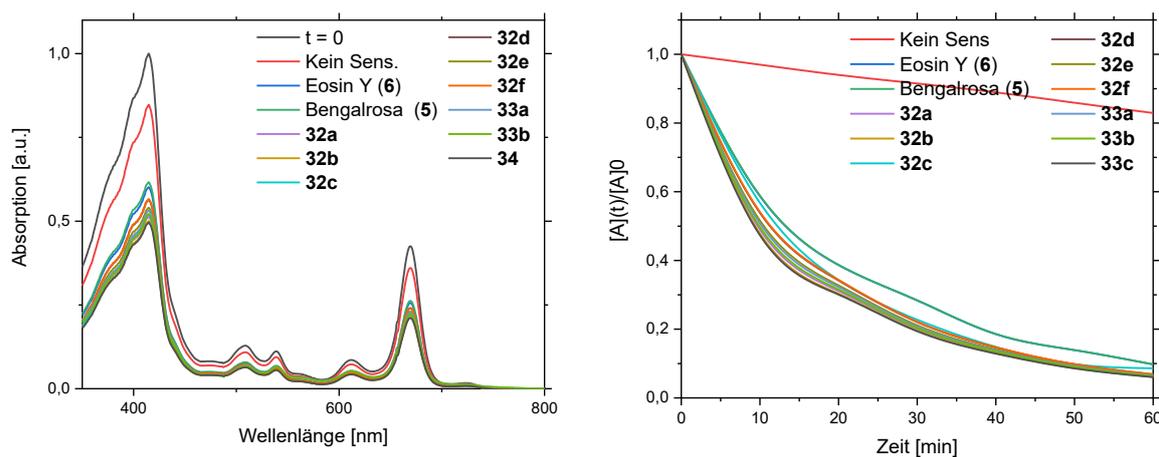


Abbildung 140: Abbau von Chlorophyll a (**1a**) durch Zugabe der Xanthen-Derivate **32a-f**, **33a-b** und **34** als Photosensibilisatoren. Die Bestrahlung erfolgte innerhalb von fünf Minuten in Chloroform durch eine blaue LED-Lampe (450 nm), 100 %, $d = 1$ cm, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

Tabelle 58: Ergebnisse der Kinetik-Studien zum Abbau von Chlorophyll a (**1a**).

Eintrag	Photosensibilisator	λ [nm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
1	Kein Sensibilisator	415	0.003	224
2	Bengalrosa (5)	415	0.043	16.0
3	Eosin Y (6)	415	0.042	16.0
4	32a	415	0.045	15.4
5	32b	415	0.045	15.3
6	32c	415	0.044	15.7
7	32d	415	0.044	15.7

Eintrag	Photosensibilisator	λ [nm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
8	32e	415	0.044	15.6
9	32f	415	0.044	15.8
10	33a	415	0.045	15.4
11	33b	415	0.045	15.4
12	34	415	0.046	15.1

Wurde kein Katalysator hinzugefügt, so konnte die Hälfte des Farbstoffs erst nach 224 min abgebaut werden. Unter Zugabe der einzelnen Photosensibilisatoren konnte innerhalb 15 min die Intensität des Farbstoffs um 50 % reduziert werden. Auch hierbei waren die Unterschiede untereinander nur minimal. Eine Tendenz ließ sich aber in beiden Fällen erkennen. Die Derivate **32a-f**, **33a-b** und **34** erwiesen sich als bessere Photosensibilisatoren als die Ausgangsmoleküle Eosin Y (**6**) und Bengalrosa (**5**). Des Weiteren war festzustellen, dass die Eosin Y-Derivate **3** eine stärkere Photolyseeigenschaft aufwiesen als die Derivate des Bengalrosas **3**. Zudem war die Leistung der Derivate mit einer Kettenlänge von 12 C-Atomen besser als die Moleküle mit einer kürzeren oder längeren Tensidkette. Die Verbindungen mit den doppelt funktionalisierten Eosin Y Derivaten **3** stellten ebenfalls gute Sensibilisatoren dar. Entgegen der Vermutung, dass eine doppelte Menge an Photosensibilisator zu einer doppelt so guten Wirkung führt, konnte diese Leistung hier nicht beobachtet werden (Eintrag 10). Die besten Ergebnisse konnten jedoch mit dem Ester-Derivat **34** erzielt werden. Wird dieses Molekül mit dem amidierten Derivat der gleichen Kettenlänge verglichen, so ist zu beobachten, dass das Ester-Derivat in der gleichen Bestrahlungsdauer mehr von dem Farbstoff abbauen konnte.

Die gleichen Tendenzen konnten auch in den Experimenten mit den Carotinoiden **2** und **3** festgestellt werden. Hierbei waren die Unterschiede besser zu erkennen. Mit großem Abstand wurden die besten Ergebnisse ebenfalls mit dem Ester-Derivat (**34**) erzielt. In den nachfolgenden Abbildungen werden die erzielten Ergebnisse anhand des Beispiels β -Carotin (**2**) dargestellt und die errechneten Kinetiken tabellarisch aufgeführt.

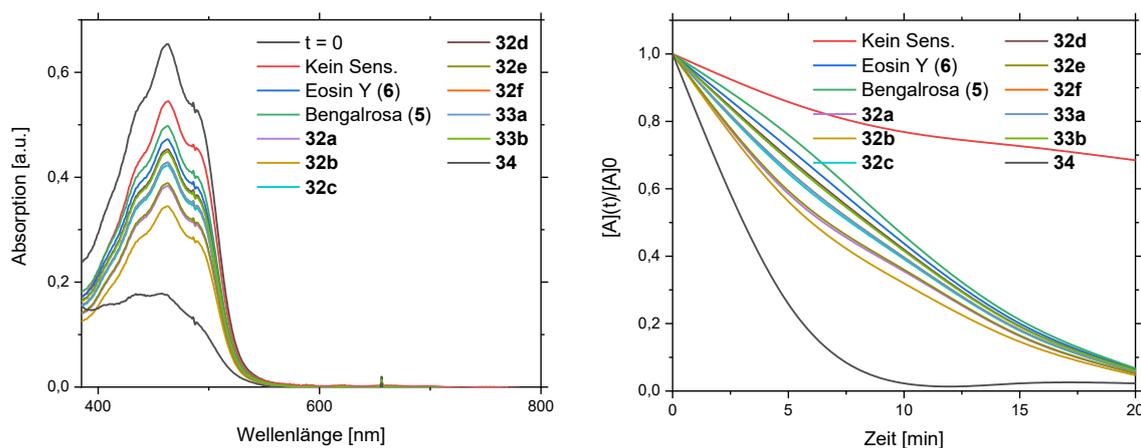


Abbildung 141: Abbau von β -Carotin (**2**) durch Zugabe der Xanthen-Derivate **32a-f**, **33a-b** und **34** als Photosensibilisatoren. Die Bestrahlung erfolgte innerhalb von fünf Minuten in Chloroform durch eine blaue LED-Lampe (450 nm), 100 %, $d = 1$ cm, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

Tabelle 59: Ergebnisse der Kinetik-Studien zum Abbau von β -Carotin (**2**).

Eintrag	Photosensibilisator	λ [nm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
1	Kein Sensibilisator	462	0.027	29.0
2	Bengalrosa (5)	462	0.133	5.18
3	Eosin Y (6)	462	0.135	5.10
4	32a	462	0.144	4.81
5	32b	462	0.148	4.67
6	32c	462	0.140	4.94
7	32d	462	0.137	5.04
8	32e	462	0.143	4.83
9	32f	462	0.139	4.96
10	33a	462	0.139	4.96
11	33b	462	0.137	5.03
12	34	462	0.181	3.82

Als Negativkontrolle wurde kein Photosensibilisator verwendet. Hierbei lag die Halbwertszeit bei 29 min und konnte unter Verwendung des Sensibilisators **34** auf 3.82 min verkürzt werden. Auch beim Lycopin (**3**) erzielte der Photosensibilisator **34** die besten Ergebnisse. In diesem Beispiel wurde die Halbwertszeit der Negativkontrolle von anfänglichen 161.1 min auf 21.19 min verkürzt. Die Auswertungen sind in den nachfolgenden Graphiken in Abbildung 142 und der dazugehörigen Kinetik tabellarisch (Tabelle 60) dargestellt.

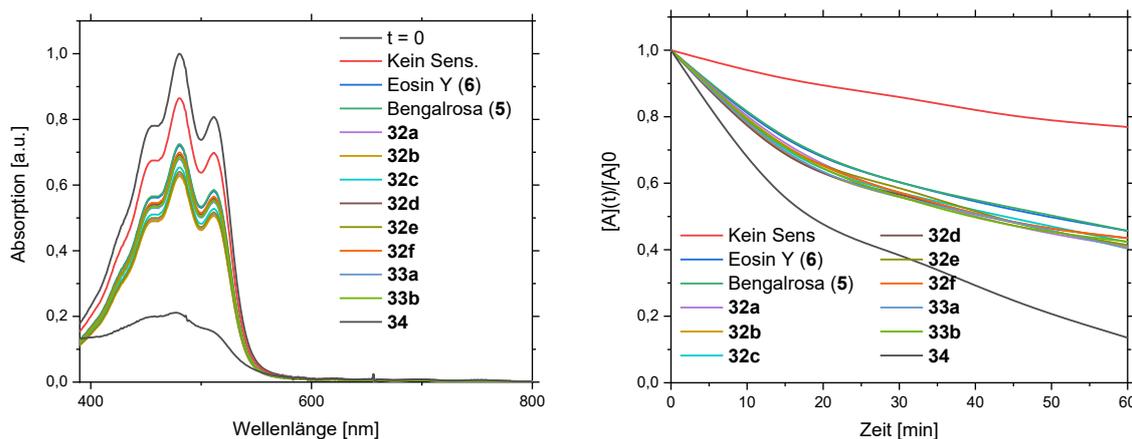


Abbildung 142: Abbau von Lycopin (**3**) durch Zugabe der Xanthen-Derivate **32a-f**, **33a-b** und **34** als Photosensibilisatoren. Die Bestrahlung erfolgte innerhalb von fünf Minuten in Chloroform durch eine blaue LED-Lampe (450 nm), 100 %, $d = 1$ cm, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

Tabelle 60: Ergebnisse der Kinetik-Studien zum Abbau von Lycopin (**3**).

Eintrag	Photosensibilisator	λ [nm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
1	Kein Sensibilisator	480	0.0040	161.1
2	Bengalrosa (5)	480	0.0119	58.24
3	Eosin Y (6)	480	0.0118	58.74
4	32a	480	0.0140	49.51
5	32b	480	0.0140	49.51
6	32c	480	0.0132	52.51
7	32d	480	0.0124	55.89
8	32e	480	0.0137	50.59
9	32f	480	0.0124	55.89
10	33a	480	0.0327	21.19
11	33b	480	0.0128	54.15
12	34	480	0.0327	21.19

Neben den wasserunlöslichen Derivaten wurden ebenfalls Moleküle hergestellt, die in Wasser löslich sind. Die synthetisierten Verbindungen werden in der nachfolgenden Abbildung dargestellt. Hierbei konnten insgesamt acht verschiedene Beispiele isoliert werden, mit polaren Endfunktionalitäten, die das Photokatalysator-System wasserlöslich gestalteten. Dadurch konnten die amphiphilen Moleküle sowohl als Tensid in wässrigen Lösungen eingesetzt als auch mit den bereits bestehenden Waschmittelrezepturen kombiniert werden.

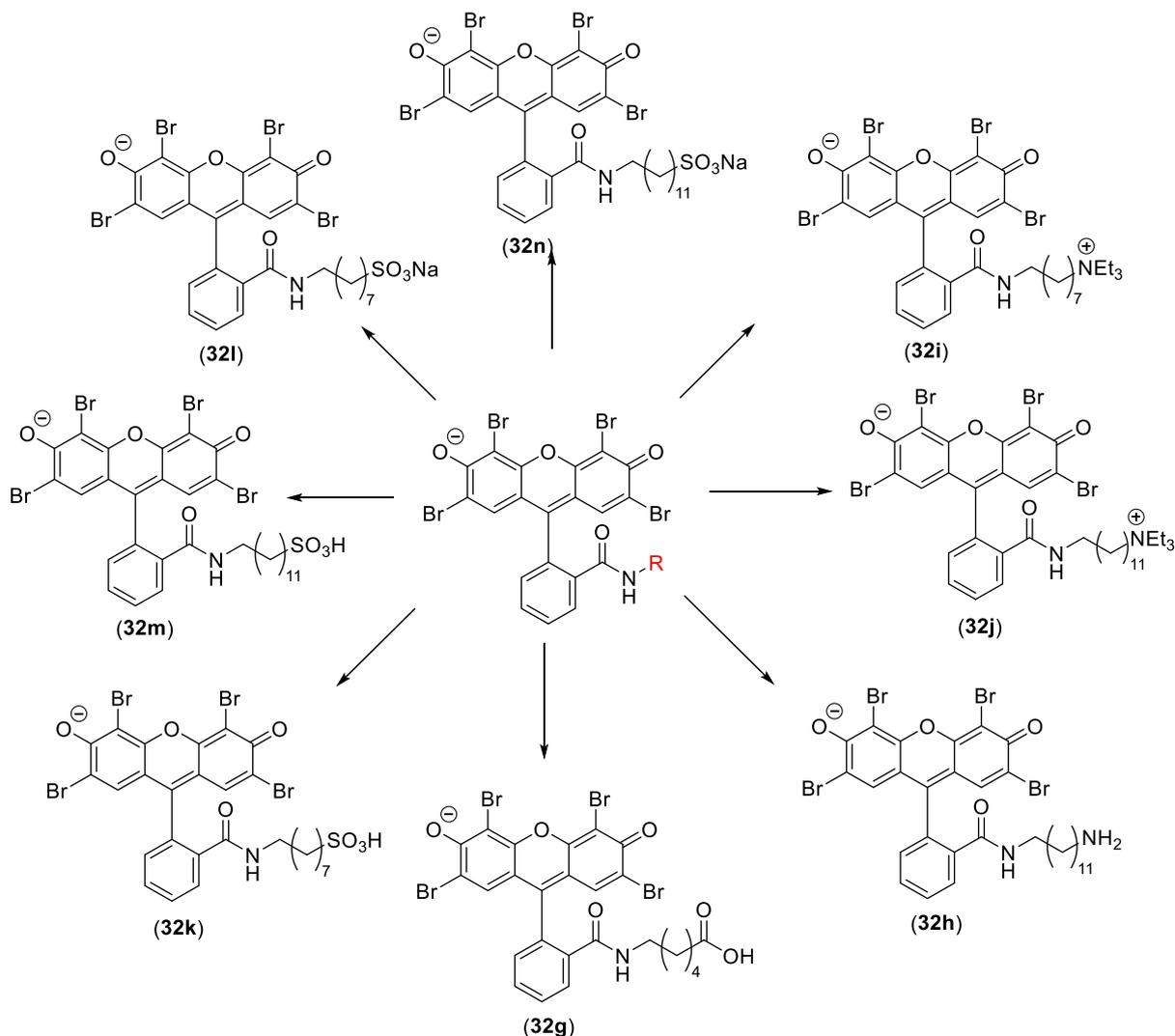


Abbildung 143: Darstellung der synthetisierten, polaren Xanthenfarbstoff-Derivate **32g-n**.

Die Photolyseexperimente wurden in Ethanol und mit einer blau leuchtenden LED-Lampe mit einem Emissionsmaximum von 450 nm durchgeführt. Wie in den vorherigen Kapiteln deutlich wurde, musste Ethanol anstelle von Wasser gewählt werden, um die Flecken zu lösen und die Reaktionen via UV/VIS-Detektor beobachten zu können. In allen Beispielen waren die tendenziellen Leistungen der Photosensibilisatoren ähnlich. Hierbei konnte festgestellt werden, dass unter Zugabe eines Photosensibilisators **32g-n** die Halbwertszeit des Farbstoffabbaus verkürzt wurde. Beim Chlorophyll b (**1b**) konnte die Zeit unter Verwendung des Photosensibilisators **32i** von 2.70 min auf 1.97 min reduziert werden. Wurden die anderen Photosensibilisatoren verwendet, konnten ähnliche Ergebnisse erzielt werden. Zusammengefasst lag die Reaktionszeit, bei der das Substrat komplett abgebaut werden konnte, bei durchschnittlich 4 min. Die Ergebnisse werden in der nachfolgenden Abbildung 144 verdeutlicht.

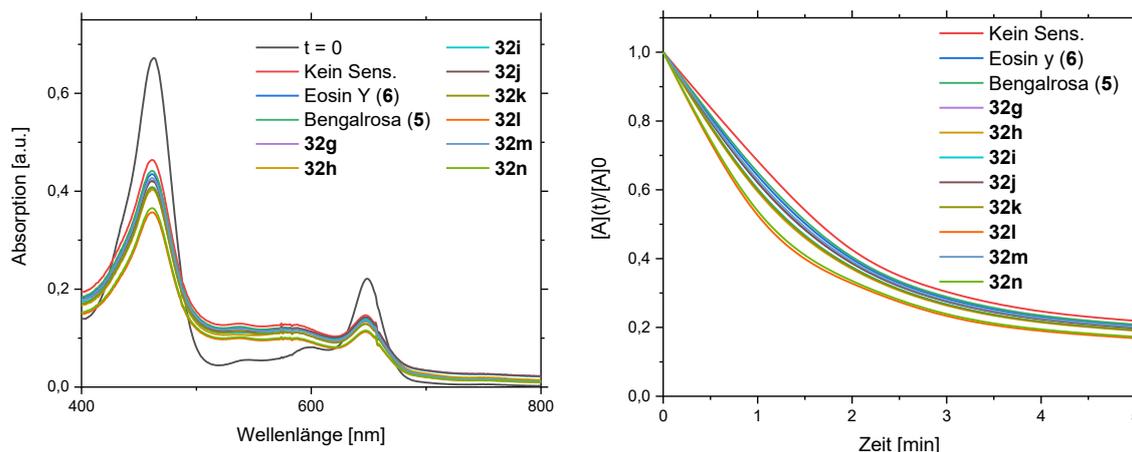


Abbildung 144: Abbau von Chlorophyll b (**1b**) durch Zugabe der Xanthen-Derivate **32g-n** als Photosensibilisatoren. Die Bestrahlung erfolgte innerhalb von fünf Minuten in Chloroform durch eine blaue LED-Lampe (450 nm), 100 %, $d = 1$ cm, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

Tabelle 61: Ergebnisse der Kinetik-Studien zum Abbau von Chlorophyll b (**1b**).

Eintrag	Photosensibilisator	λ [nm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
1	Kein Sensibilisator	457	0.256	2.70
2	Bengalrosa (5)	457	0.321	2.15
3	Eosin Y (6)	457	0.323	2.14
4	32g	457	0.321	2.15
5	32h	457	0.333	2.07
6	32i	457	0.331	2.08
7	32j	457	0.327	2.11
8	32k	457	0.332	2.08
9	32l	457	0.351	1.97
10	32m	457	0.325	2.12
11	32n	457	0.327	2.11

In den Versuchsreihen zu den Photolyseexperimenten von Chlorophyll a (**1a**) wurde die Halbwertszeit, bei der die Farbintensität des Substrats auf 50 % reduziert werden konnte, von 459 min auf 165 min verkürzt. Auch in diesem Beispiel konnten katalytische Eigenschaften der synthetisierten Photosensibilisatoren verifiziert werden. Bei Betrachtung der Spektren wird ebenfalls deutlich, dass die Funktionalitäten der Moleküle zu verschiedenen Leistungsprofilen führten. Die natriumsulfonierten Derivate **32k** und **32l** erzielten in dieser Versuchsreihe die besten Ergebnisse (Eintrag 8 und 9), gefolgt von den kationischen Triethylamin-Derivaten und aminierten Beispielen. Die säureartigen Derivate führten zu weniger guten Ergebnissen, bei denen die Halbwertszeit im Durchschnitt bei 228 min lag. Wurden die Kettenlängen miteinander verglichen, so konnte der Trend beobachtet werden, dass C8-Alkylketten

tendenziell bessere Ergebnisse lieferten als die entsprechenden C12-Derivate. Diese Ergebnisse sind mit denen aus der Studie der Alizarin-Derivate **18a-c**, **19a-c**, **20a-b** und **25a-f** zu vergleichen. Es wird angenommen, dass die bessere Löslichkeit zu einem verbesserten Ergebnis führt.

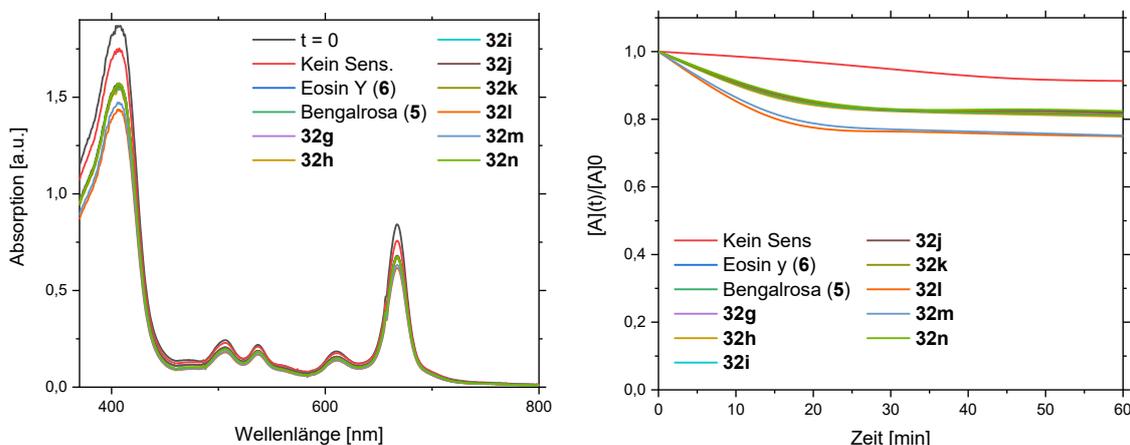


Abbildung 145: Abbau von Chlorophyll a (**1a**) durch Zugabe der Xanthen-Derivate **32g-n** als Photosensibilisatoren. Die Bestrahlung erfolgte innerhalb von fünf Minuten in Chloroform durch eine blaue LED-Lampe (450 nm), 100 %, $d = 1$ cm, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

Tabelle 62: Ergebnisse der Kinetik-Studien zum Abbau von Chlorophyll a (**1a**).

Eintrag	Photosensibilisator	λ [nm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
1	Kein Sensibilisator	406	0.0014	459.10
2	Bengalrosa (5)	406	0.0031	223.59
3	Eosin Y (6)	406	0.0031	223.59
4	32g	406	0.0032	216.60
5	32h	406	0.0032	216.60
6	32i	406	0.0032	216.60
7	32j	406	0.0030	221.04
8	32k	406	0.0032	216.60
9	32l	406	0.0042	165.03
10	32m	406	0.0029	226.84
11	32n	406	0.0030	231.04

Bei den Carotinoiden **2** und **3** konnten die Halbwertszeiten minimiert werden. Von anfänglichen 173 min ohne Zugabe eines Katalysator-Systems konnte die Hälfte der Farbstoffintensität von β -Carotin (**2**) mit einem Photosensibilisator auf 38.72 min verkürzt werden. Auch in dieser Versuchsreihe konnten die diversen Funktionalitäten anhand ihrer Wirksamkeit eingeordnet werden. In diesem Falle wurde der gleiche Trend wahrgenommen, der auch in den anderen Experimenten bereits beobachtet werden konnte. Demnach wiesen die salzartigen

natriumsulfonierten-Derivate bessere photokatalytische Eigenschaften auf als die entsprechenden sulfonierten Derivate.

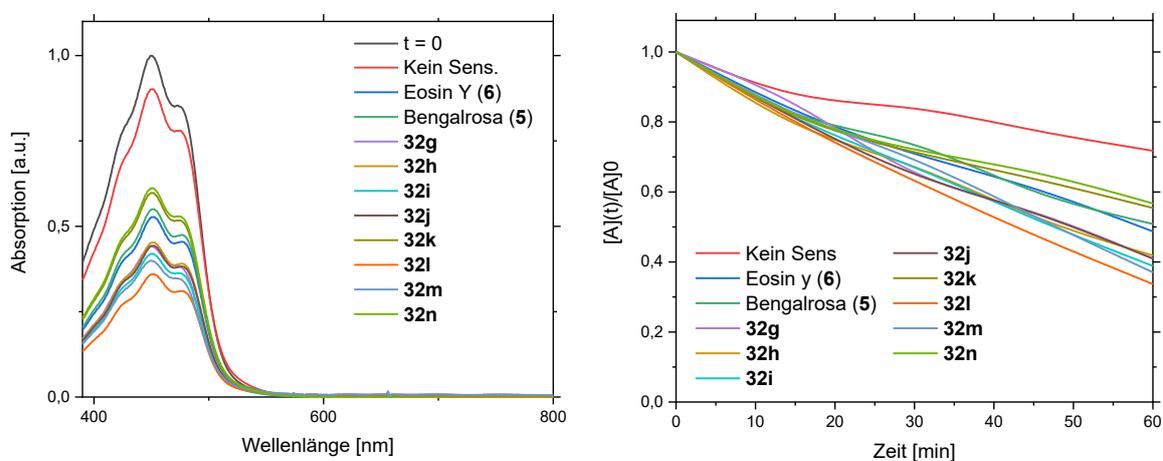


Abbildung 146: Abbau von β -Carotin (**2**) durch Zugabe der Xanthen-Derivate **32g-n** als Photosensibilisatoren. Die Bestrahlung erfolgte innerhalb von fünf Minuten in Chloroform durch eine blaue LED-Lampe (450 nm), 100 %, $d = 1$ cm, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

Tabelle 63: Ergebnisse der Kinetik-Studien zum Abbau von β -Carotin (**2**).

Eintrag	Photosensibilisator	λ [nm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
1	Kein Sensibilisator	450	0.0053	173.28
2	Bengalrosa (5)	450	0.0112	62.44
3	Eosin Y (6)	450	0.0117	59.24
4	32g	450	0.0149	46.51
5	32h	450	0.0143	48.47
6	32i	450	0.0155	44.71
7	32j	450	0.0146	47.47
8	32k	450	0.0095	72.96
9	32l	450	0.0179	38.72
10	32m	450	0.0162	42.78
11	32n	450	0.0091	76.17

Die Intensität des Farbstoffs Lycopin (**3**) konnte mittels Bestrahlung innerhalb von 247.55 min auf 50 % reduziert werden. Unter Zugabe eines Photosensibilisators konnte die Zeit jedoch auf 45.30 min und somit 5-fach verkürzt werden. Hierbei erzielten das salzartige Natriumsulfonat-Derivate **32l** die besten Ergebnisse, wie bereits bei den vorherigen Beispielen beobachtet. Darauf folgten die Moleküle mit einer Funktionalität aus Triethylammonium oder Amin. Protonenreiche Derivate, wie die Beispiele mit den Sulfonsäuren oder Alkoholen, schnitten in diesen Versuchen weniger erfolgreich ab.

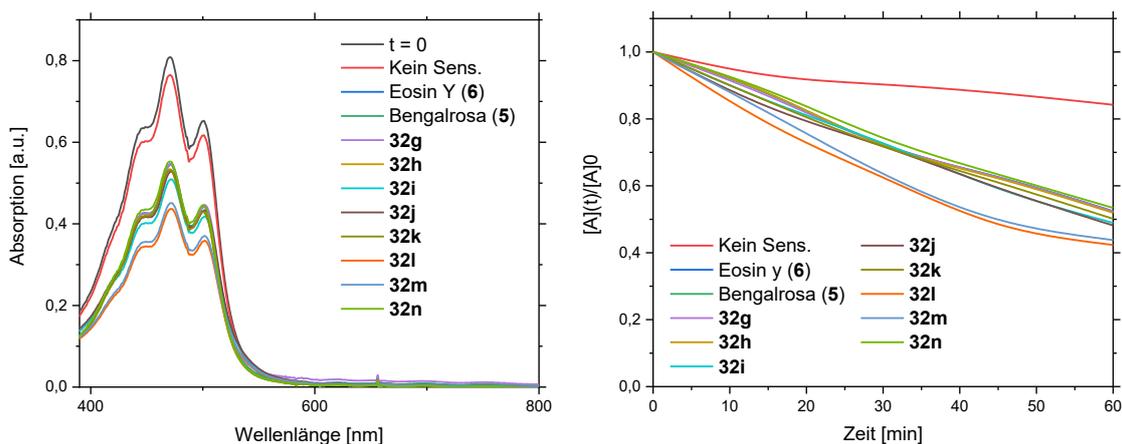


Abbildung 147: Abbau von Lycopin (**3**) durch Zugabe der Xanthen-Derivate **32g-n** als Photosensibilisatoren. Die Bestrahlung erfolgte innerhalb von fünf Minuten in Chloroform durch eine blaue LED-Lampe (450 nm), 100 %, $d = 1$ cm, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

Tabelle 64: Ergebnisse der Kinetik-Studien zum Abbau von Lycopin (**3**).

Eintrag	Photosensibilisator	λ [nm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
1	Kein Sensibilisator	472	0.0028	247.55
2	Bengalrosa (5)	472	0.0107	64.78
3	Eosin Y (6)	472	0.0106	65.39
4	32g	472	0.0106	65.39
5	32h	472	0.0111	62.44
6	32i	472	0.0119	58.24
7	32j	472	0.0111	62.44
8	32k	472	0.0110	63.01
9	32l	472	0.0153	45.30
10	32m	472	0.0146	47.47
11	32n	472	0.0103	67.29

Beim Abbau der vier verschiedenen Farbstoffe konnte auch anhand der modellhaften Küvetten-Versuche festgestellt werden, dass alle synthetisierten Moleküle als Photosensibilisatoren fungierten. Wie bereits in den Versuchsreihen mit den Alizarin-Derivaten **18a-c**, **19a-c**, **20a-b** und **25a-f** erwähnt, konnte auch anhand dieser Experimente ein Trend in der Wirksamkeit der verschiedenen Moleküle anhand deren funktioneller Gruppen beobachtet werden. Anhand der UV/VIS-Messungen und der daraus abgeleiteten Kinetiken konnten die relevanten Daten gesammelt werden, die einen Vergleich zwischen den hergestellten und den entsprechenden kommerziell erhältlichen Photosensibilisatoren ermöglichten. In allen Fällen schnitten die selbst synthetisierten Derivate besser ab als die unfunktionalisierten Moleküle

Eosin Y (**6**) und Bengalrosa (**5**). Auch in dieser Versuchsreihe konnten die besten Ergebnisse mit den salzartigen Verbindungen erzielt werden.

3.2.3.3.5 Waschexperimente mit Xanthenfarbstoff-Derivaten

Nachdem die Leistungen der Photosensibilisatoren modellhaft in Küvetten-Versuchen durchgeführt wurden, sollten die Wirksamkeiten der Moleküle zur Oxidation der Substrate Chlorophyll b (**1b**), Chlorophyll a (**1a**), β -Carotin (**2**) sowie Lycopin (**3**) anhand von modellhaften Waschversuchen überprüft werden. Zunächst wurden die Experimente anhand des Farbstoffs Chlorophyll b (**1b**) getestet. Der Y-Wert des angeschmutzten Textils lag bei 52, der in der Abbildung durch eine schwarze Linie gekennzeichnet wurde. Das Ziel dieser Bestrahlungsreaktionen war es, den Fleck zu entfernen, sodass der Ausgangswert des weißen, sauberen Textils wieder erreicht werden konnte. Der dazugehörige Y-Wert lag bei einem Wert von 88,2, wie auch in einem vorherigen Kapitel zum Screening der Baumwolltextilien beschrieben. Anhand der Versuchsreihen von Chlorophyll b (**1b**) konnte eine Autoxidation des Chromophors beobachtet werden. Bereits ohne Zugabe eines Photosensibilisators wurde nach einer Bestrahlungsreaktion von 3 h ein Y-Wert von 77 erreicht. In der Graphik ist der Unterschied zwischen einem Waschversuch in Wasser und in Tensidlösung dargestellt. Dabei wurde deutlich, dass nur minimale Unterschiede in den Ergebnissen detektierbar waren. Tendenziell erzielten die Versuche unter Zugabe eines Waschmittels bessere Ergebnisse als bei den Versuchen, die nur in Wasser als Reaktionsmedium durchgeführt wurden, was auf die Tenside zurückzuführen ist. Unter Zugabe eines Photosensibilisators konnte der Y-Wert noch weiter erhöht werden. In jedem Beispiel lagen die Y-Werte höher als 77 und erzielten damit eine bessere Waschleistung als ohne Katalysator-System. Zudem wird deutlich, dass alle selbst hergestellten Photosensibilisatoren bessere Waschleistungen erzielten als die kommerziell erhältlichen Moleküle Eosin Y (**6**) oder Bengalrosa (**5**). Die Photosensibilisatoren können sich aufgrund ihrer chemischen Struktur besser an die Flecken nähern und somit die Effizienz direkt am Fleck erhöhen. Wurde der Photosensibilisator **32I** verwendet, konnten die besten Effekte beobachtet werden, was auf seine sulfonierte Struktur zurückzuführen ist. Diese strukturelle Eigenschaft führt zu einer hohen Wasserlöslichkeit, wodurch das System besser funktionieren kann. Hierbei wurde nach einer Bestrahlungsdauer von 3 h ein Y-Wert von 86 erreicht. Auf den Textilien konnte der Abbau des grünen Farbstoffs mit bloßem Auge beobachtet werden und erreichte nach Beendigung des Versuchs nahezu den erstrebten Ausgangszustand eines weißen, sauberen Textils.

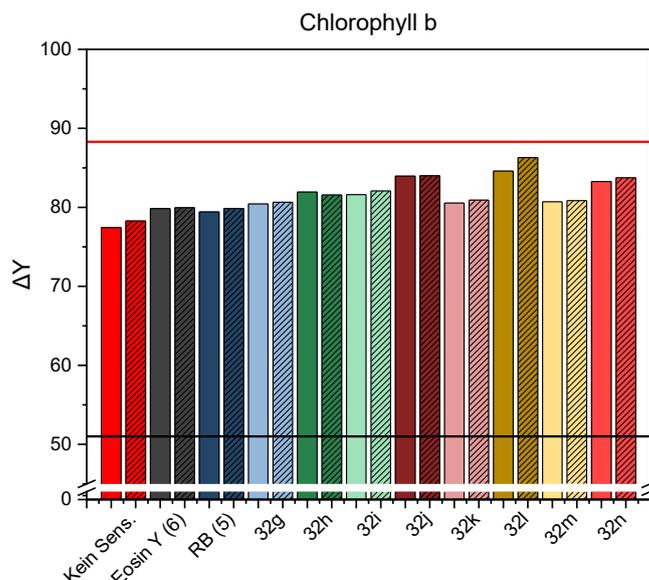


Abbildung 148: Darstellung der Waschergebnisse aller synthetisierter Xanthenfarbstoff-Derivate **32g-n**. Die unschraffierten Balken beschreiben die Versuche, durchgeführt in Wasser, während die schraffierten Balken die Experimente in der Tensidlösung widerspiegeln. Bestrahlung mit einer blau leuchtenden LED-Lampe (450 nm), 100 %, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K, $t = 3$ h.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Abbau von Chlorophyll a (**1a**) auf Baumwolltextilien näher untersucht. Die Ergebnisse werden in dem nachfolgenden Säulendiagramm dargestellt.

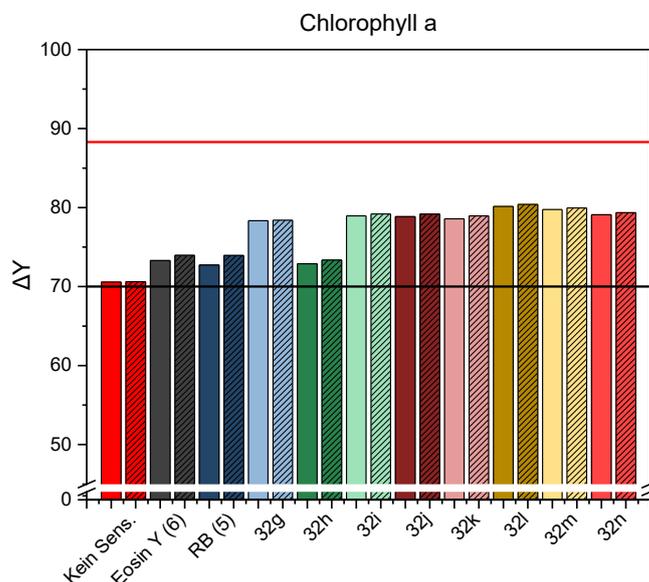


Abbildung 149: Darstellung der Waschergebnisse aller synthetisierter Xanthenfarbstoff-Derivate **32g-n**. Die unschraffierten Balken beschreiben die Versuche, durchgeführt in Wasser, während die schraffierten Balken die Experimente in der Tensidlösung widerspiegeln. Bestrahlung mit einer blau leuchtenden LED-Lampe (450 nm), 100 %, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K, $t = 3$ h.

Anhand dieser Versuchsreihe konnten ebenfalls einige Unterschiede in der Waschleistung der Photosensibilisatoren beobachtet werden. Ohne Photosensibilisator konnte der Y-Wert des

angeschmutzten Baumwolltextils von 72 nicht überschritten werden. Die besten Ergebnisse konnten auch in dieser Versuchsreihe mit dem Photosensibilisator **3o** erreicht werden. Der Y-Wert lag hierbei bei knapp 82.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden anschließend auch die Carotinoide **2** und **3** näher betrachtet. Dabei konnte festgestellt werden, dass der Fleck β -Carotin (**2**) leichter zu entfernen war als das ähnlich aufgebaute Lycopin (**3**). Im Falle von β -Carotin (**2**) konnte, genau wie beim Chlorophyll b (**1b**) eine literaturbekannte Autoxidation des Flecks festgestellt werden.^[134b] Auch ohne Zugabe eines Photokatalysators konnte die Farbintensität des Farbstoffs verringert werden. Der Y-Wert wurde von 62 auf 73 erhöht, indem das angeschmutzte Textil mit einer blauen LED-Lampe bestrahlt wurde. Unter Zugabe eines Photosensibilisators konnte die Entfernung des Flecks katalysiert werden. Die besten Ergebnisse wurden wieder anhand des natriumsulfonierten Photosensibilisators **32i** festgestellt, bei dessen Zugabe der Y-Wert auf 83 erhöht werden konnte.

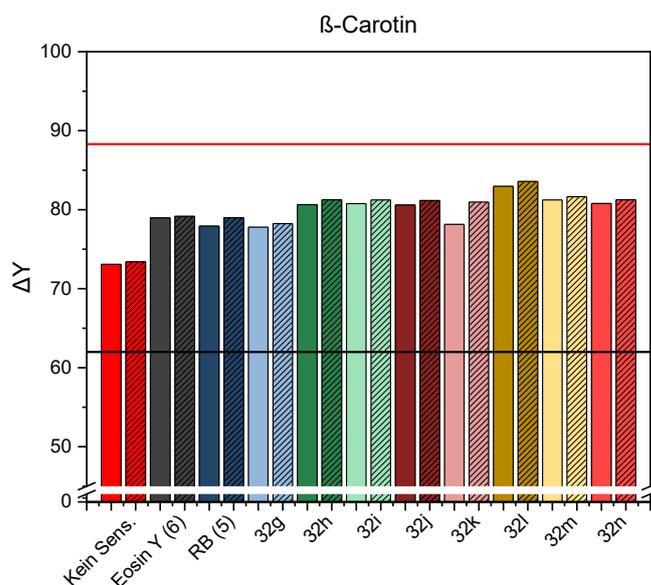


Abbildung 150: Darstellung der Waschergebnisse aller synthetisierter Xanthenfarbstoff-Derivate **32i**. Die unshraffierten Balken beschreiben die Versuche, durchgeführt in Wasser, während die schraffierten Balken die Experimente in der Tensidlösung widerspiegeln. Bestrahlung mit einer blau leuchtenden LED-Lampe (450 nm), 100 %, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K, $t = 3$ h.

Der Fleck Lycopin (**3**) konnte weniger gut abgebaut werden. Ohne Zugabe eines Katalysatorsystems blieb der anfängliche Y-Wert von 72 bestehen. Erst unter Verwendung eines Photosensibilisators wurde ein Abbau des Farbstoffs detektiert und auch auf dem Textil beobachtet. Die besten Ergebnisse wurden auch in dieser Versuchsreihe anhand des Photosensibilisators **32i** erzielt. Der Y-Wert konnte nach einer Bestrahlungsdauer von 3 h auf 78 erhöht werden.

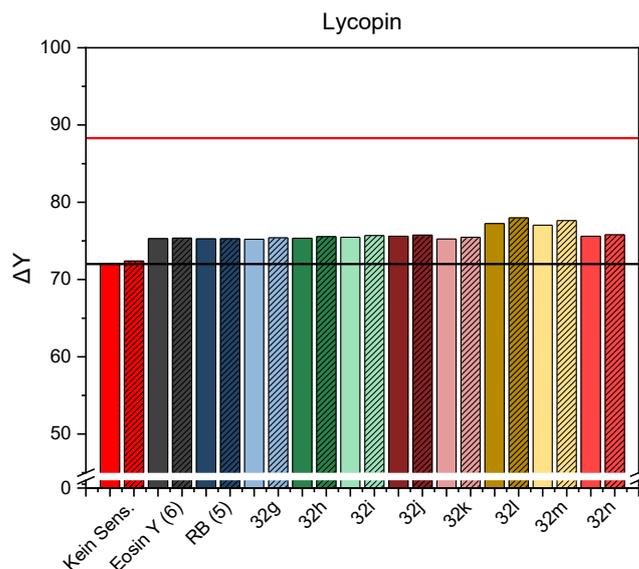


Abbildung 151: Darstellung der Waschergebnisse aller synthetisierter Xanthenfarbstoff-Derivate **32ng-n**. Die unschraffierten Balken beschreiben die Versuche, durchgeführt in Wasser, während die schraffierten Balken die Experimente in der Tensidlösung widerspiegeln. Bestrahlung mit einer blau leuchtenden LED-Lampe (450 nm), 100 %, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K, $t = 3$ h.

Anhand der Versuchsreihe mit den Xanthenfarbstoffen **32g-n** als Photosensibilisatoren konnten oxidative Abbaureaktionen beobachtet werden. Neben den modellhaften Versuchen in den Küvetten wurden auch modellhafte Waschversuche durchgeführt, die den Ergebnissen aus den Modellreaktionen ähneln. Bei allen vier Substraten Chlorophyll b (**1b**), Chlorophyll a (**1a**), β -Carotin (**2**) sowie Lycopin (**3**) konnte die Farbintensität verringert oder komplett abgebaut werden. Weitere Experimente sollten die Oberflächenaktivität der Xanthenfarbstoff-Derivate **32n-g** beweisen. Daher wurden Messungen am Tensiometer durchgeführt, die anhand der Ringmethode die Oberflächenaktivität bestimmen sollten. Die Ergebnisse werden in der nachfolgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle 65: Darstellung der Oberflächenspannung der synthetisierten Xanthenfarbstoff-Derivate **32g-n**.

Eintrag	Probe	Funktionelle Gruppe	Oberflächenspannung [mN/m]
1	Wasser	H ₂ O	72.0
2	32g	COOH-C6	61.8
3	32h	NH ₂ -C12	49.4
4	32i	NEt ₃ -C8	54.3
5	32j	NEt ₃ -C12	50.7
6	32k	SO ₃ H-C8	49.6
7	32l	SO ₃ Na-C8	50.1
8	32m	SO ₃ H-C12	49.2
9	32n	SO ₃ Na-C12	48.2

Aus der Tabelle geht hervor, dass alle Derivate **32g-n** einen niedrigeren Wert als 72 mN/m aufweisen. Typischerweise reduzieren Tenside die Oberflächenspannung, weshalb bei den synthetisierten Molekülen davon ausgegangen werden kann, dass es sich um amphiphile Derivate handelt. Bei den sulfonierten Derivaten konnte beobachtet werden, dass die Oberflächenspannung mit einem Wert von ca. 50 mN/m am weitesten herabgesetzt wurde. Demnach konnte auch anhand dieser Versuchsreihe gezeigt werden, dass die Prozesse des Bleichens, als auch die des Fleckablösens innerhalb eines Moleküls kombiniert werden konnten.

3.2.3.4 Photolyseexperimente mit Porphyrinen

Wie in den vorherigen Kapiteln zu sehen war, konnte in jedem Fall der Farbstoff Chlorophyll b (**1b**) auch ohne die Zugabe eines weiteren Photosensibilisators sehr gut abgebaut werden. Die wichtigsten Charakteristika eines solchen Photosensibilisators sind seine photophysikalischen Eigenschaften und die Effizienz zur Bildung von Singulett-Sauerstoff. Der dafür notwendige Mechanismus wurde bereits im vorherigen Kapitel 3.2.2.3.1 ausführlich diskutiert. Dabei hatte jeder Photosensibilisator die Eigenschaft ein Farbstoff zu sein, da aufgrund des durchkonjugierten π -Systems eine photochemische Anregung von seinem Grundzustand in den ersten angeregten Zustand erfolgen kann, wodurch molekularer Sauerstoff zu Singulett-Sauerstoff umgewandelt werden kann. Singulett-Sauerstoff bewirkt die Oxidation und somit Zerfall des farbgebenden konjugierten π -Systems des zu entfernenden Flecks. Der Photosensibilisator hingegen wird in diesem Prozess nicht abgebaut und fungiert somit als Katalysator in diesen Versuchsreihen. Die zu behandelnden Flecken waren ebenfalls alle Farbstoffe, allerdings waren diese nicht in der Lage effizient Singulett-Sauerstoff zu erzeugen und konnten sich somit nicht selbst abbauen. Chlorophyll b (**1b**) weist ebendiese Eigenschaft auf, weshalb es von großem Interesse war, diesen Farbstoff als Photosensibilisator zu untersuchen. Wie in der Literatur bereits bekannt, besitzen Porphyrine **1** die Fähigkeit, gut Singulett-Sauerstoff zu bilden.^{[25][145]} Bisher wurde diese Molekülklasse aufgrund ihrer Wasserunlöslichkeit in dieser Arbeit nicht verwendet. Es wurden, wie zuvor bei den selbst synthetisierten, amphiphilen Alizarin-Derivaten **17a-f** und **24a-c**, die Versuche in Chloroform zur Vergleichbarkeit durchgeführt. Die Molekülstruktur der beiden für die Versuchsreihe verwendeten Porphyrine **1** werden in der folgenden Abbildung 152 dargestellt.

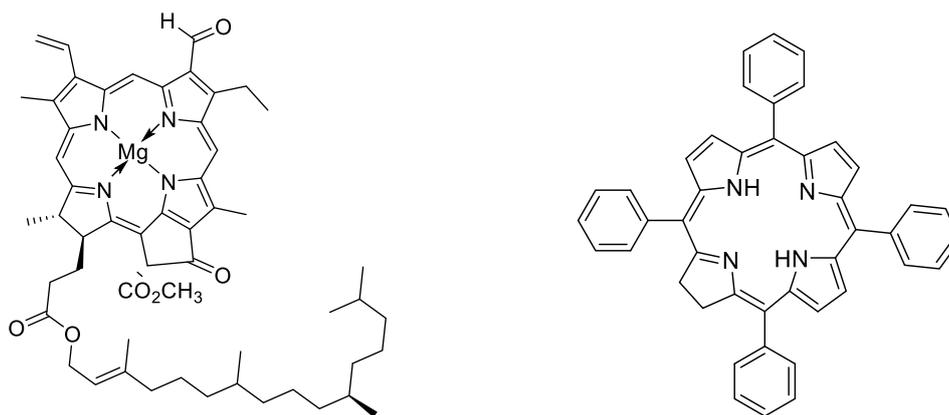


Abbildung 152: Molekülstrukturen der Chromophore Chlorophyll b (**1b**) (links) und *meso*-Tetraphenylporphyrin (**1c**) (rechts).

Zur Überprüfung der Effizienz der Porphyrine **1** wurden die zu untersuchenden Farbstoffe Chlorophyll a (**1a**), Chlorophyll b (**1b**), β -Carotin (**2**) und Lycopin (**3**) in Modellreaktionen in Küvetten mittels UV/VIS-Spektrometer untersucht. Hierbei wurde sowohl die Negativkontrolle ohne Zugabe eines Photosensibilisators, die Zugabe von Chlorophyll b (**1b**) sowie *meso*-Tetraphenylporphyrin (*m*TPP) (**1c**) als Katalysatoren untersucht und auf ihre Effizienz überprüft. Zunächst wurden einige Versuche anhand des Farbstoffs Chlorophyll b (**1b**) durchgeführt, wobei auch hier eine Autoxidation beobachtet werden konnte. Erst bei näherer Untersuchung, durch den Aufbau einer Kinetik konnte verdeutlicht werden, dass die Zugabe des *meso*-Tetraphenylporphyrins (**1c**) den Vorgang der Entfärbung beschleunigte. Die Ergebnisse dieser Studie werden in der nachfolgenden Tabelle 66 aufgelistet. Die Intensität der Absorption war zu Beginn bei einem Wert von 1.5, während nach der Bestrahlung mit einer blauen LED-Lampe die Intensität bei null lag. Dies wird in der folgenden Abbildung 153 deutlich.

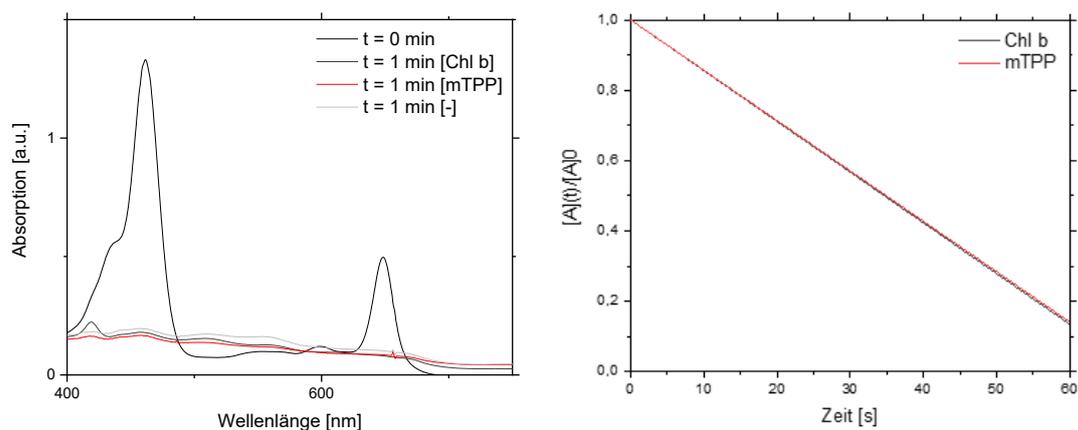


Abbildung 153: Abbau von Chlorophyll b (**1b**) durch Zugabe der Porphyrin-Derivate **1** als Photosensibilisator. Die Bestrahlung erfolgte innerhalb einer Minute in Chloroform durch eine blaue LED-Lampe (450 nm), 100 %, $d = 1$ cm, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

Tabelle 66: Ergebnisse der Kinetik-Studien zum Abbau von Chlorophyll b (**1b**).

Eintrag	Photosensibilisator	λ [nm]	k [s ⁻¹]	$t_{1/2}$ [s]
1	Kein Sensibilisator	459	0.0260	26.5
2	Chlorophyll b	459	0.0327	21.2
3	mTPP	459	0.0335	20.7

Eine weitere Versuchsreihe wurde zum Abbau des blau-grünen Farbstoffs Chlorophyll a (**1a**) gestartet. Wurde kein Sensibilisator dem System zugeführt, so fand innerhalb von 10 Minuten nur ein minimaler Abbau des Farbstoffs statt. Wurde Chlorophyll b (**1b**) als Photosensibilisator hinzugefügt, war ebenfalls nur ein geringer Abbau zu erkennen. Erst bei Zugabe des mTPP (**1c**) als Katalysator, konnte nach 10 Minuten ein Farbabbau von ca. 70 % erkannt werden.

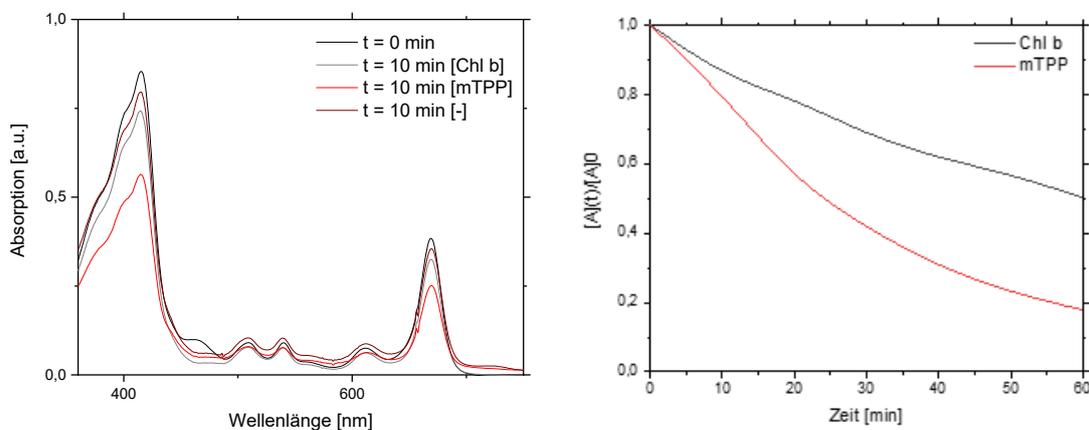


Abbildung 154: Abbau von Chlorophyll a (**1a**) durch Zugabe der Porphyrin-Derivate als Photosensibilisator. Die Bestrahlung erfolgte innerhalb einer Minute in Chloroform durch eine blaue LED-Lampe (450 nm), 100 %, $d = 1$ cm, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

Tabelle 67: Ergebnisse der Kinetik-Studien zum Abbau von Chlorophyll a (**1a**).

Eintrag	Photosensibilisator	λ [nm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
1	Kein Sensibilisator	415	0.0030	224
2	Chlorophyll b (1b)	415	0.0113	61.3
3	mTPP (1c)	415	0.0294	23.6

Dieses Ergebnis spiegelte sich auch in der Versuchsreihe wider, bei der der gelbe Farbstoff β -Carotin (**2**) abgebaut werden sollte. Die Auswirkungen des Lösungsmittels spielten hierbei eine große Rolle, denn schon ohne die Zugabe eines Photokatalysators entfärbte sich der Farbstoff nach 10 Minuten um 50 %. Wurde ein Photosensibilisator hinzugefügt, so wurde deutlich, dass innerhalb der gleichen Zeit die Farbintensität des Moleküls um bereits 85 % abnahm.

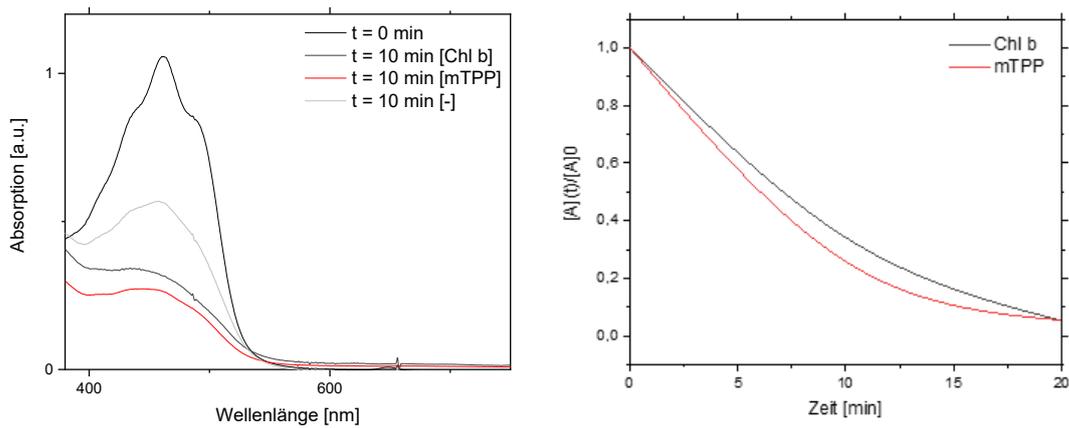


Abbildung 155: Abbau von β -Carotin (**2**) durch Zugabe der Porphyrin-Derivate als Photosensibilisator. Die Bestrahlung erfolgte innerhalb einer Minute in Chloroform durch eine blaue LED-Lampe (450 nm), 100 %, $d = 1$ cm, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

Tabelle 68: Ergebnisse der Kinetik-Studien zum Abbau von β -Carotin (**2**).

Eintrag	Photosensibilisator	λ [nm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
1	Kein Sensibilisator	462	0.0270	29.0
2	Chlorophyll b (1b)	462	0.1477	4.69
3	mTPP (1c)	462	0.1452	4.77

Im letzten Schritt dieser Versuchsreihe wurde der Farbabbau von Lycopin (**3**), der Farbstoff der Tomate, untersucht. Bei einer Bestrahlung mit einer blauen LED-Lampe konnte innerhalb von 10 Minuten kein wirklicher Farbunterschied wahrgenommen werden. Auch die Zugabe eines Photokatalysators führte nicht zu einer gewünschten Entfärbung des Systems.

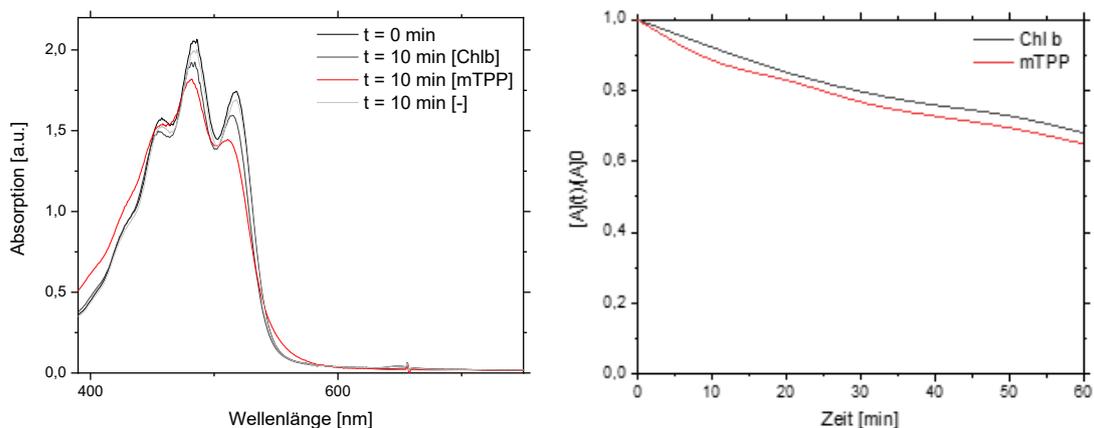


Abbildung 156: Abbau von Lycopin (**3**) durch Zugabe der Porphyrin-Derivate als Photosensibilisator. Die Bestrahlung erfolgte innerhalb einer Minute in Chloroform durch eine blaue LED-Lampe (450 nm), 100 %, $d = 1$ cm, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

Tabelle 69: Ergebnisse der Kinetik-Studien zum Abbau von Lycopin (3).

Eintrag	Photosensibilisator	λ [nm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
1	Kein Sensibilisator	480	0.0040	161
2	Chlorophyll b (1b)	480	0.0062	112
3	mTPP (1c)	480	0.0068	102

Zusammenfassend wurde bestätigt, dass Porphyrine **1** in der Lage sind, Singulett-Sauerstoff zu generieren und die Substrate somit zu oxidieren. Allerdings war die Effizienz dieser Systeme für eine Farbstofffleckenentfernung zu gering und für einen Waschzyklus einer Waschmaschine zu lang. Damit diese Systeme in der Waschmittelindustrie Anwendung finden können, müssten diese Systeme genauer untersucht und für flüssige Waschmittel optimiert werden.

Obwohl Chlorophyll b (**1b**) zunächst als vielversprechender Photosensibilisator eingestuft wurde, konnte diese These nicht bestätigt werden. Es wurde festgestellt, dass Chlorophyll b (**1b**) nicht als Photokatalysator dienen kann, da dieser bereits nach kürzester Zeit durch die Bestrahlung selbst abgebaut wurde. Zusammengefasst bilden die Porphyrine **1** keine ausreichende katalytische Wirkung und wurden daher im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht.

3.2.3.5 Photolyseexperimente modifizierter Photokatalysatoren im Vergleich

Neben den bereits durchgeführten Photolyseexperimenten mit kommerziell erhältlichen Photosensibilisatoren, sollten die für ein Waschmittel modifizierten Katalysatorsysteme getestet und miteinander verglichen werden. Damit das Ziel einer Integration des Photosensibilisators in flüssiges Waschmittel erfolgreich ablaufen konnte, wurden zu diesem Zweck amphiphile Photokatalysatoren für eine verbesserte Löslichkeit synthetisiert. Wie bei einem Tensidmolekül, sollte hierbei die Einführung einer Alkylkette für den hydrophoben Teil des Tensids sorgen, während das Grundgerüst des Sensibilisators die hydrophile Seite widerspiegelte. Da bei diesen Versuchen die Wasserlöslichkeit beschränkt war, wurden die Polaritäten der Moleküle vertauscht, indem die hydrophobe Alkylkette mit einer polaren Endgruppe funktionalisiert wurde und dadurch der Schwanz des Tensids als polar und der Kopf als unpolar eingestuft werden konnte. Hierbei wurden die Auswirkungen sowohl der Kettenlänge als auch der funktionellen Gruppen bei diversen an die Photokatalysatoren gekuppelten Substituenten näher untersucht. Wie bereits ausführlich behandelt wurde aufgrund ihrer toxischen Einstufungen und Effizienz zum Bilden von Singulett-Sauerstoff, der Fokus im Rahmen dieser Arbeit auf die drei verschiedenen Molekülklassen Phenazine, Alizarine sowie Xanthene gelegt.

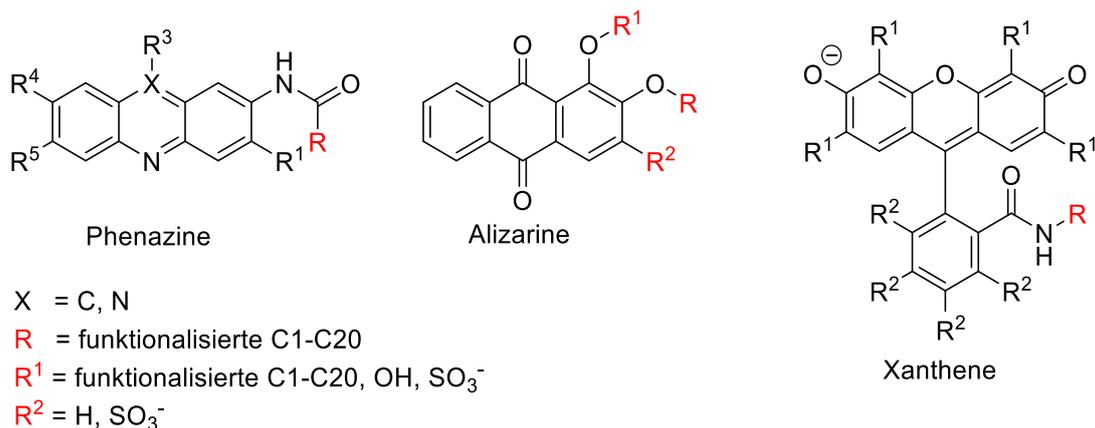


Abbildung 157: Darstellung der modifizierten Molekülklassen Phenazin (links), Alizarin (mitte) und Xanthen (rechts).

Um den effizientesten amphiphilen Photokatalysator bestimmen zu können, werden die Ergebnisse der bereits durchgeführten Photolyseexperimente anhand der Kinetik miteinander verglichen. Dafür wurden die Absorptionsspektren und die dazugehörige Kinetik miteinander verglichen. In der untenstehenden Graphik in Abbildung 158 werden die photokatalytischen Eigenschaften der Sensibilisatoren beispielhaft anhand des abzubauenen Chromophors β -Carotin (**2**) dargestellt. Es werden die Photosensibilisatoren mit einer Alkylkette von insgesamt 12 C-Atomen miteinander verglichen.

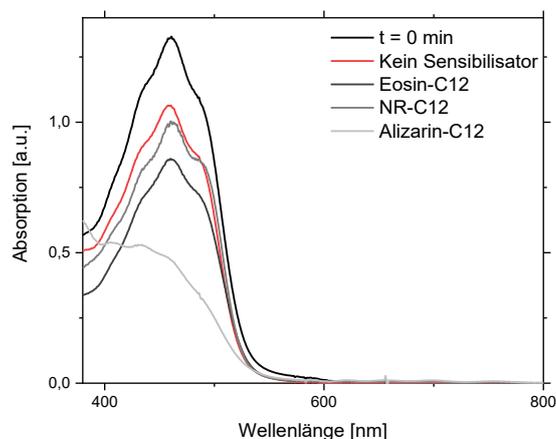


Abbildung 158: Vergleich der Photolyseleistung der Photosensibilisatoren anhand von β -Carotin (**2**).

Tabelle 70: Ergebnisse der Kinetik-Studien zum Abbau von β -Carotin (**2**).

Eintrag	Photosensibilisator	λ [nm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
1	Kein Photosensibilisator	462	0.027	29.0
2	Eosin Y – C12 (32b)	462	0.148	4.67
3	Neutralrot – C12 (12d)	462	0.100	6.43
4	Alizarin – C12 (17c)	462	0.031	2.00

Hierbei ist zu sehen, dass das Neutralrot-Derivat **12d** die schlechtesten photokatalytischen Eigenschaften im Vergleich zu den Alizarin- **17c** oder Xanthen-Derivaten **32b** aufweist. Die

Halbwertszeiten zeigen, dass ohne Verwendung eines Sensibilisators die Hälfte des Farbstoffs innerhalb von 29.0 min abgebaut werden konnte. Unter Zugabe des Phenazins **12d** wurde dieser Wert auf 6.43 min verkürzt. Das Eosin Y-Derivat **32b** hingegen besaß eine höhere katalytische Effizienz, da die Intensität des gelblichen des β -Carotins (**2**) durchschnittlich bereits nach 4.80 min abgebaut werden konnte. Das Alizarin-Derivat **17c** schnitt mit einer Halbwertszeit von 2 min mit Abstand am besten ab. Daher wurden die beiden Molekülklassen der Alizarine sowie der Xanthen-Farbstoffe für weitere Versuchsreihen ausgewählt. In diesen Experimenten wurden die wasserunlöslichen Moleküle so funktionalisiert, dass diese sowohl in Wasser als auch in Tensidmischungen löslich sind. Die beiden natriumsulfonylierten Moleküle **18b** und **32l**, mit jeweils einer Alkylkette bestehend aus acht C-Atomen, liefern in ihrer Reihe die besten Ergebnisse und sollen untereinander für eine abschließende Bewertung verglichen werden.

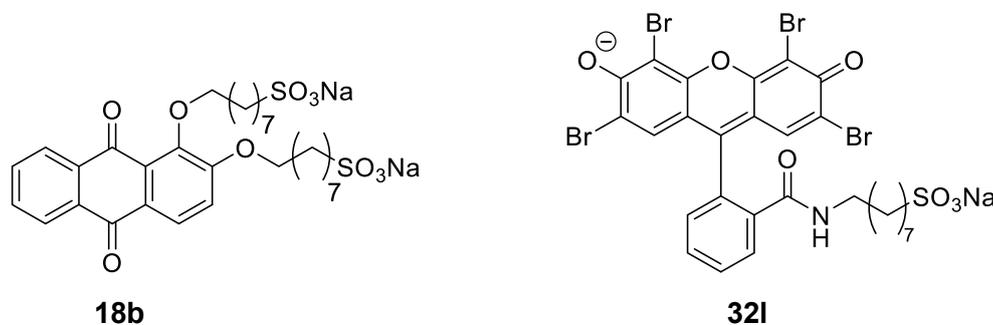


Abbildung 159: Darstellung der beiden am besten performenden Photosensibilisatoren.

In Abbildung 160 wird deutlich, dass die Leistung des Alizarin-Derivats **18b** eine höhere katalytische Eigenschaft aufweist als das Xanthenfarbstoff-Derivat **32l**. Die UV/VIS-Spektren konnten auch anhand von Kinetik-Studien dargestellt werden. Aus Tabelle 71 können die berechneten Werte der Reaktionskinetik und Halbwertszeit entnommen werden.

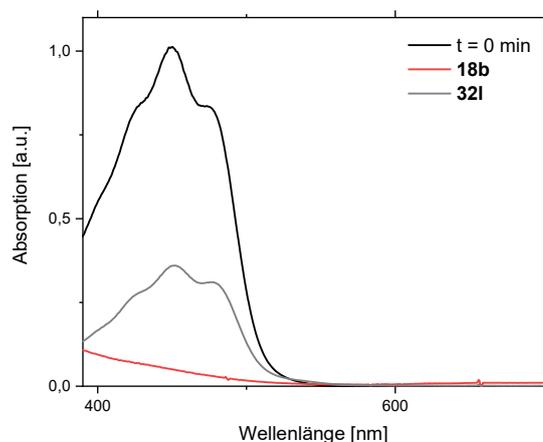


Abbildung 160: Vergleich der Photolyseleistung der Photosensibilisatoren **18b** und **32l** anhand von β -Carotin (**2**), aufgenommen in Ethanol, Bestrahlungsreaktion mit einer blau leuchtenden LED-Lampe (450 nm), 100 %, $d = 1$ cm, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

Tabelle 71: Ergebnisse der Kinetik-Studien zum Abbau von β -Carotin (**2**).

Eintrag	Photosensibilisator	λ [nm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
1	Kein Photosensibilisator	450	0.005	173.3
2	Eosin Y – C8 – SO ₃ Na (32l)	450	0.018	38.72
3	Alizarin – C8 – SO ₃ Na (18b)	450	0.051	13.51

Ohne Zugabe eines Sensibilisators konnte die Hälfte des Farbstoffs β -Carotin (**2**) innerhalb von 173,3 min abgebaut werden. Diese Zeit konnte unter Zuhilfenahme eines Photosensibilisators deutlich verkürzt werden. Wurde das Xanthenfarbstoff-Derivat **32l** verwendet, so wurde die Reaktionszeit auf 38,72 min und unter Zugabe des Alizarin-Derivats **18b** auf 13,51 min reduziert. Die unterschiedlichen Leistungen der beiden Molekülklassen, die als Photosensibilisatoren fungieren sollten, sind auf ihre photophysikalischen Eigenschaften zurückzuführen. Damit die höchstmögliche Aktivität des Photosensibilisators gewährleistet werden kann, muss die Wellenlänge des Bestrahlungsmediums dem Absorptionsmaximum des Katalysators entsprechen. Dadurch kann Singulett-Sauerstoff maximal gebildet und die Substrate somit oxidiert werden. In den Screening-Versuchen konnte bereits festgestellt werden, dass eine niedrigere Wellenlänge zu energiereicheren Systemen und somit erfolgreicherem Ergebnissen führte. Da im Anschluss an diese Erkenntnis mit der niedriger welligen, blau leuchtenden LED-Lampe gearbeitet wurde, sind die daraus gezogenen Ergebnisse der Theorie entsprechend. Die Wellenlänge der blauen LED-Lampe lag bei 450 nm, das Absorptionsmaximum für Alizarin liegt um 480 nm, das Maximum für Alizarinrot S bei 420 nm, während das Absorptionsmaximum der Eosin Y-Derivate bei 520 nm vorzufinden ist. Diese Ergebnisse konnten mittels modellhafter Waschversuche bestätigt werden. Die rote Säule des Diagramms stellt den Wert des weißen Textils dar, dessen Y-Wert von 88,2 als Referenz für die zu erreichenden Werte dient. Die schwarze Linie stellt den Ausgangszustand des mit β -Carotin (**2**) angeschmutzten Baumwolltextiles dar. In dunkelgrau ist der Y-Wert des Experiments gezeigt, der ohne Zugabe eines Photosensibilisators erreicht werden konnte. Nach einer Bestrahlungsdauer von 3 h konnte dabei ein Y-Wert von 72 erzielt werden. In dunkelblau wird der Y-Wert des am besten performenden Alizarin-Derivats **18b** und in hellblau der des Xanthenfarbstoff-Derivats **32l** dargestellt. Bei den Waschversuchen konnten einige Unterschiede in der Wirkung der Photosensibilisatoren detektiert werden, wie in der folgenden Abbildung 161 ersichtlich wird. Das Alizarin-Derivat **18b** erreichte innerhalb von 3 h einen Y-Wert von 87 und konnte somit wieder nahezu an den anfänglichen Zustand des sauberen, weißen Textils herankommen. Das amphiphile Xanthenfarbstoff-Derivat **32l** erreichte lediglich einen Y-Wert von 83.

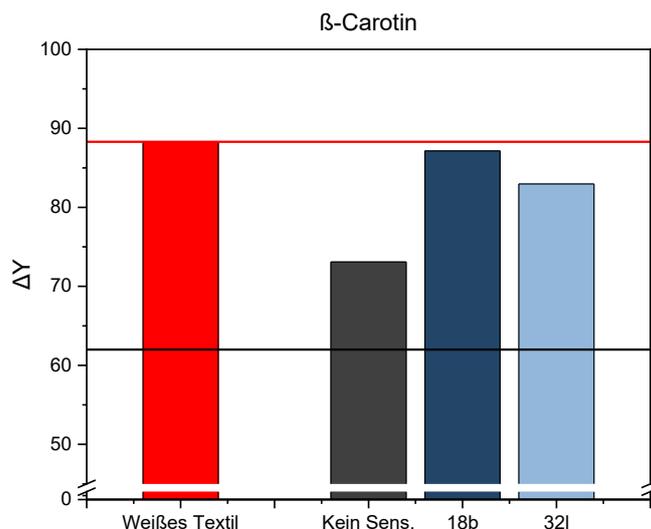


Abbildung 161: Darstellung der Waschversuche ohne und mit Zugabe eines geeigneten Photosensibilisators. Wasser als Reaktionsmedium, Bestrahlungsreaktion mit einer blau leuchtenden LED-Lampe (450 nm), 100 %, $d = 15$ cm, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

Zusammengefasst stellten auch in diesen Versuchsreihen die Katalysatorsysteme mit den Natriumsulfonat-Derivaten die besten Photosensibilisatoren dar. In den Waschversuchen konnte bewiesen werden, dass nicht nur die Photooxidation erfolgreich stattfinden, sondern dass die synthetisierten Systeme ebenfalls in Tensidlösungen integriert werden konnten. Hierbei ist immer zu beachten, dass es sich in beiden Versuchsmodellen um ideale Bedingungen handelte. Beispielsweise konnte innerhalb dieser Modellreaktion der Farbstoff auf dem Textil direkt bestrahlt werden, ohne von weiteren Textilien bedeckt zu werden. Nichtsdestotrotz konnten anhand der verschiedenen Versuchsreihen Tendenzen erkannt werden, welche Molekülklassen und welche Funktionalitäten für die besten Ergebnisse verantwortlich waren. Die Versuchsreihen konnten erfolgreich abgeschlossen werden und das Ziel, ein Bleichsystem für flüssiges Waschmittel zu generieren, konnte umgesetzt werden. Aufgrund der niedrigen Konzentration, die für den Abbau der Substrate schon genügte, war auch keine Verfärbung durch die Photosensibilisatoren zu erkennen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Verbindungen hergestellt, deren Moleküldesign so gewählt wurde, dass die Photosensibilisatoren einen amphiphilen Charakter aufweisen. Anhand der durchgeführten Versuchsreihen konnten Rückschlüsse gezogen werden, dass es möglich wäre, die Konzentration an Tensiden in Waschmitteln zu reduzieren und diese gegen die amphiphilen Photosensibilisatoren zu ersetzen. Anhand der selbst hergestellten Moleküle konnten zwei Kriterien kombiniert werden, zum einen der tensidische Charakter und zum anderen die photochemische Bleiche zur Entfernung hartnäckiger, farbiger Flecken.

4. Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden einige Photosensibilisatoren aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften zur Entfärbung von farbstoffbasierten Flecken verwendet und anhand verschiedener Experimente auf ihre Leistung überprüft. Aus diesem Screening konnten einige potenziell geeignete Photosensibilisatoren identifiziert werden. Die Voraussetzungen für diese Auswahl folgten anhand der Kriterien zur Bildung von Singulett-Sauerstoff, der Eigenschaft der Wasserlöslichkeit, eines passenden Absorptionsmaximums sowie der Funktionalisierbarkeit. Die Palette der dafür geeigneten Moleküle ist groß. Daher wäre es von großem Interesse, neben weiteren Derivaten der bereits untersuchten Moleküle, auch andere Molekülklassen zu erforschen und somit den geeignetsten Photosensibilisator zu finden.

Im Bereich der Acridine gibt es ebenfalls viele Derivate, die als organische Photokatalysatoren in der Literatur verwendet wurden.^[96, 107]

Daher wäre es interessant zu sehen, welche Auswirkungen diese Moleküle auf die Photooxidation der Substrate ausüben würden. Beispielsweise könnten hierbei die folgenden Derivate näher untersucht werden.

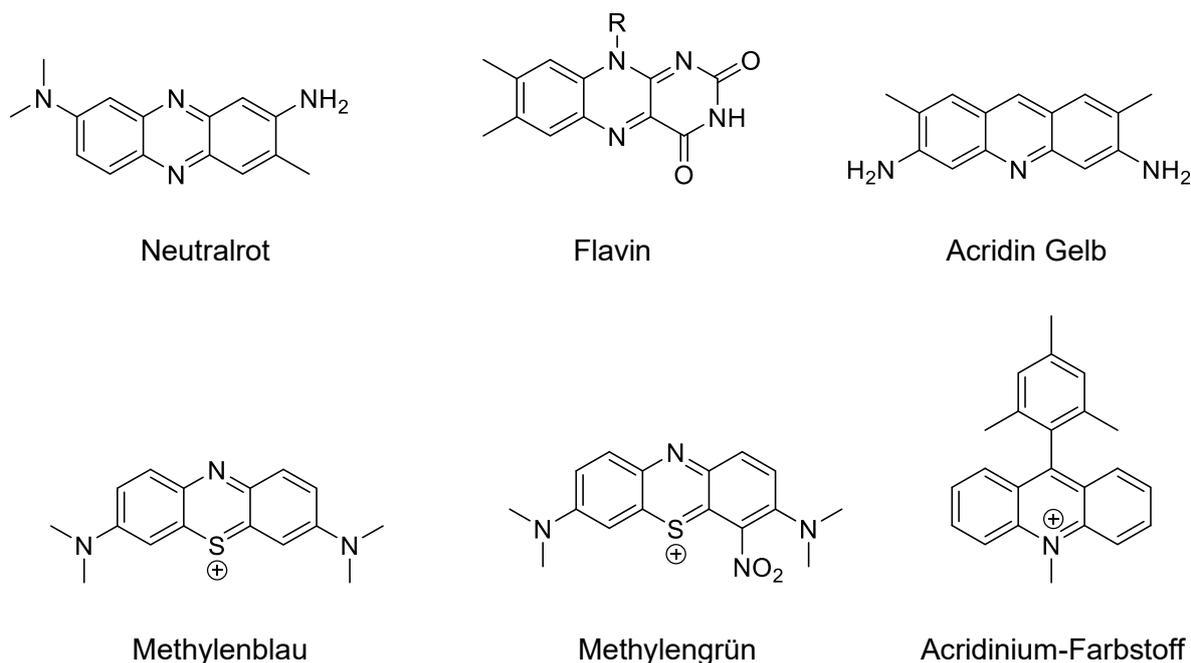


Abbildung 162: Darstellung geeigneter Photosensibilisatoren mit Acridin-Grundgerüsten.

Hierbei handelt es sich um funktionalisierte Acridine, die bereits als Photosensibilisatoren in der Literatur etabliert wurden. Sie bestehen aus einem Acridin-Grundgerüst, welches aus drei aneinandergereihten Aromaten mit einem Stickstoffatom im mittleren Ring zusammengesetzt vorliegen. Neben den Acridin-Derivaten könnten auch funktionalisierte Flavine oder Phenothiazine verwendet werden, deren Aufbau im Grundgerüst den Acridin-

Verbindungen ähneln. Anhand dieser Funktionalitäten könnten unterschiedliche Ergebnisse für die Photooxidation beobachtet werden.

Auch im Bereich der Xanthenfarbstoffe gibt es viele verschiedene Derivate, die näher untersucht werden könnten. Neben dem bereits erforschten Eosin Y und Bengalrosa, könnten noch Fluorescein, Erythrosin B sowie Eosin Blau in das Spektrum der Photosensibilisatoren aufgenommen und untereinander verglichen werden.

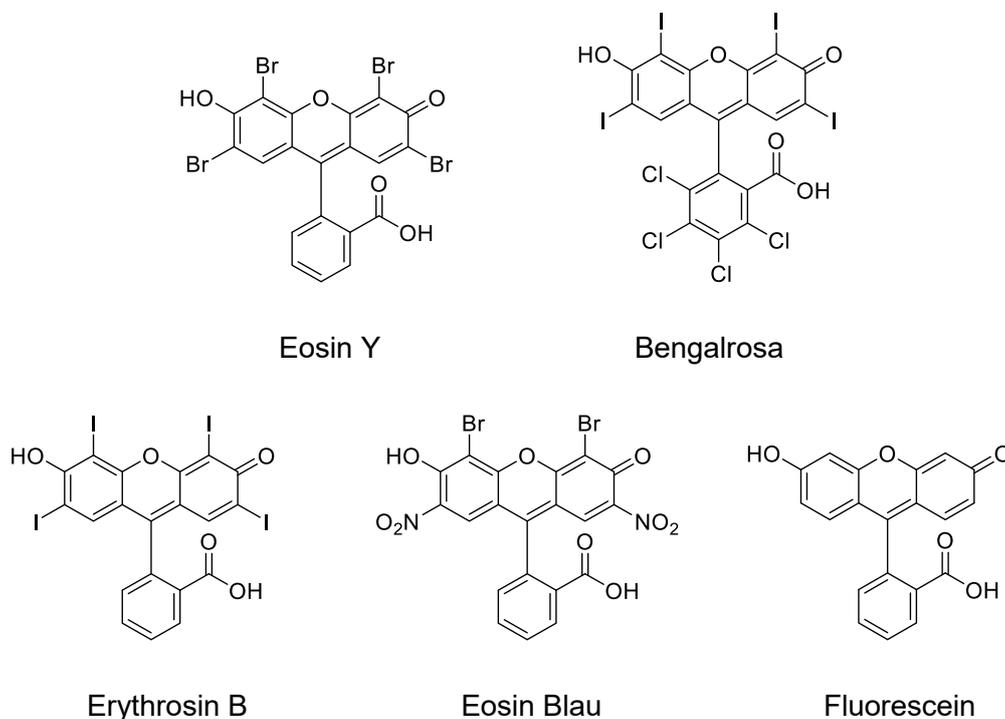


Abbildung 163: Darstellung der optionalen Xanthen-Derivate als Photosensibilisatoren.

Anhand dieser Beispiele könnte ein größeres Screening durchgeführt werden, welches die Funktionalitäten der Moleküle hervorhebt. Dadurch könnten Rückschlüsse auf die Auswirkungen der funktionellen Gruppen bezüglich der photochemischen Reaktionen gezogen werden und gegebenenfalls auf weitere Molekülklassen ausgeweitet werden.

Neben den Alizarinen kommen auch andere Antraquinone als Photosensibilisatoren in Frage.^[152] Beispielsweise könnte in diesen Versuchsreihen auch Derivate wie das Rubiadin oder Damnacanthol näher untersucht werden. Anhand des Alizarins und Alizarinrot S konnten Unterschiede in der Performanz beobachtet werden, obwohl sie im Aufbau ihrer Grundstruktur identisch sind. Neben den bereits untersuchten Verbindungen könnten andere Molekülklassen weiter untersucht werden. Während ein Vergleich der verschiedenen Funktionalitäten viel über die Molekülklasse selbst aussagt, gibt es auch andere Strukturen, die eventuell zu einem besseren Ziel der Photooxidation führen könnten. Bereits im Rahmen dieser Arbeit konnten Unterschiede zwischen den verschiedenen Molekülklassen anhand eines Screenings detektiert werden.

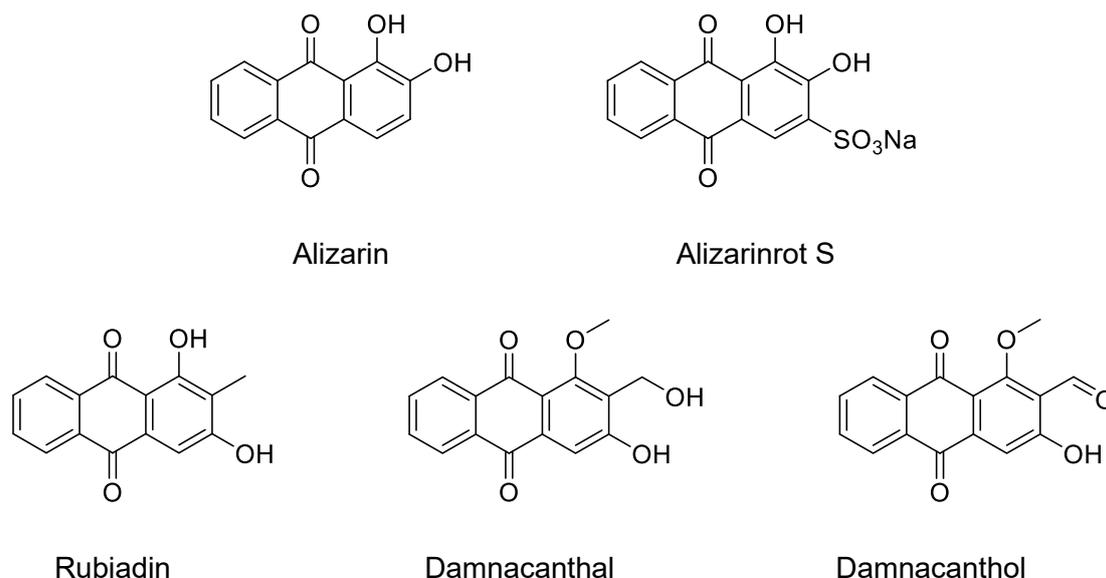


Abbildung 164: Darstellung geeigneter Photosensibilisatoren der Alizarin-Molekülklasse.

In der Literatur werden häufig Perylene als organische Photosensibilisatoren verwendet, weshalb es von großem Interesse wäre, diese Struktur genauer zu erforschen und für die Oxidation der Flecken anzuwenden.^[153]

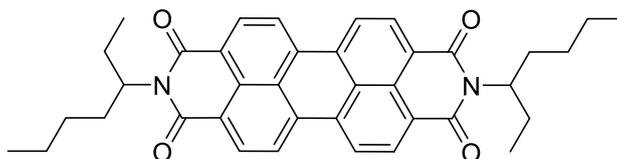


Abbildung 165: Darstellung eines als Photosensibilisator geeigneten Perylen-Derivats.

Perylene sind polycyclische, aromatische Kohlenwasserstoff-Verbindungen, die aufgrund ihrer Struktur als Photosensibilisatoren geeignet wären.

Die Palette an Photosensibilisatoren, die weiterhin untersucht werden könnten, ist groß. In dieser Arbeit wurden Experimente mit LED-Lampen durchgeführt, die entweder im blauen oder grünen Spektralbereich emittierten. Es wurde festgestellt, dass je höher die Energie und somit kürzer welligere LED-Lampen zu besseren Ergebnissen führten als niederenergetische Lampen. Je nach Emissionsmaximum der LEDs kann auch die Molekülklasse der Photosensibilisatoren daran angepasst werden. Die besten Ergebnisse wurden erzielt, wenn das Emissionsmaximum der Leuchte mit dem Absorptionsmaximum des Photosensibilisators übereinstimmte. Dadurch konnte das Molekül am besten in den ersten angeregten Zustand versetzt werden, was wiederum für die Bildung von Singulett-Sauerstoff essenziell ist.

Neben den Erforschungen weiterer Photosensibilisatoren wäre es interessant zu sehen, welche Flecken anhand der etablierten Experimente abgebaut werden könnten. In dieser Arbeit wurde der Abbau von Chlorophyll a (**1a**) und b (**1b**) sowie β -Carotin (**2**) und Lycopin (**3**) näher untersucht, da es in diesen Bereichen bisher wenige geeignete Methoden gab, diese

effizient und umweltschonend mit flüssigen Waschmitteln aus Textilien zu entfernen. In der Waschmittelindustrie gibt es einige Flecken, die bisher schwierig aus Textilien zu entfernen waren, weshalb auch in diese Richtung geforscht werden muss. Beispielsweise lassen sich Wein- oder auch Kurkuma-Flecken schwer entfernen. In weiteren Experimenten könnte daher zum Beispiel der Photosensibilisator **18b** verwendet und gegen die in den Flecken enthaltenen Farbstoffe untersucht werden. Um dabei erste Ergebnisse zu sehen, könnten die Versuche dabei zunächst in den modellhaften Küvetten-Versuchen durchgeführt werden, bevor die zeitintensiveren Waschversuche durchgeführt werden müssten.

Diese Arbeit beschäftigte sich vor allem mit modellhaften, unter idealen Bedingungen durchgeführten, Versuchen. Daher wäre der nächste logische Schritt, die am besten performenden Photosensibilisatoren unter realitätsnahen Bedingungen zu testen. In einer normalen Waschflotte werden die Textilien bewegt und überlagern eventuell gegenseitig die zu entfernenden Flecken. Dadurch wird die Bestrahlungsdauer eines Flecks eingeschränkt und kann stark schwanken. Zudem ist die eingestellte Distanz zwischen Textil und LED-Lampe nicht konstant. Für die Waschflotte müsste daher entweder eine Lampe am Rande der Trommel eingebaut werden, oder aber eine Art Zusatzgerät in die Waschmaschine gegeben werden, dass während des Waschvorgangs mit Licht bestimmter Wellenlänge die zu waschenden Textilien bestrahlt. Ein weiterer zu beachtender Faktor ist die Zusammensetzung des Textils selbst. In diesen Versuchsreihen wurden die Experimente anhand von weißen Baumwolltextilien durchgeführt. Daher müsste in weiteren Versuchen auch andere Textilien verwendet werden, um die Performanz der Photosensibilisatoren zu testen. Es gibt viele verschiedene Stoffarten, wie Baumwolle, Leinen, Wolle, Seide oder auch verschiedene Chemiefasern, die allesamt unterschiedliche Eigenschaften aufweisen.

Neben der Beschaffenheit der Textilien ist auch die Farbigkeit ein wichtiges Kriterium, welches es zu bedenken gibt. Die Photosensibilisatoren sind darauf ausgelegt, farbige Substrate zu oxidieren und somit zu entfärben. Allerdings kann neben den zu entfernenden Flecken auch die Farbigkeit der Textilien mitunter verändert werden. Ob und in welchem Rahmen dies passiert, müsste anhand weiterer Versuche erforscht werden. Neben dieser Farbschädigung sollten die Textilien auch auf eine mögliche Faserschädigung hin untersucht werden.

Wie anhand dieses Ausblicks deutlich wird, gibt es viele Bereiche, die noch erforscht werden müssen, um ein umfassendes Ergebnis zu erzielen. Anhand dieser Arbeit konnten die ersten Schritte eingeleitet und bereits gute Ergebnisse erzielt werden, um sichtbare sowie hartnäckige Flecken wie Gras- und Tomatenflecken umweltschonend zu entfernen und in flüssiges Waschmittel zu integrieren.

5. Experimenteller Teil

5.1 Angaben zu allgemeinen Arbeitstechniken und Analytik

Alle Arbeitsvorgänge wurden, sofern Sauerstofffrei gearbeitet werden musste, in ausgeheizten *Schlenk*gefäßen unter Stickstoffatmosphäre sowie unter Verwendung der Septum- und Spritzentechnik durchgeführt. Sämtliche Modellreaktionen der Photolyse wurden, wenn nicht anders angegeben, in Quarzglasküvetten durchgeführt. Als Simulation einer Waschmaschine wurde eine Petrischale mit einem Magnetrührer verwendet. Die Säulenchromatographie erfolgte mit Kieselgel M60 (mesh 230-400) der Firma *Macherey-Nagel* GmbH & Co. KG, Düren. Alle säulenchromatographischen Trennungen wurden mit Flash-Technik an der *CombiFlashPurlon*TML von Teledyne ISCO bei einem Überdruck von ca. 2 bar Druckluft durchgeführt. Die Rohprodukte wurden zuvor auf Kieselgel M60 (mesh 230-400) der Firma *Macherey-Nagel* GmbH & Co. KG adsorbiert. Bei der Dünnschicht-chromatographie kamen kieselgelbeschichtete Aluminiumfolien mit UV-Indikator (60 F₂₅₄ Merck, Darmstadt) zum Einsatz. Die Detektion erfolgte durch Verwendung von UV-Licht ($\lambda = 254$ nm). ¹H-, ¹³C- und 135-DEPT-NMR-Spektren wurden auf den Geräten *Avance 600* (600 MHz) oder *Avance 400* (400 MHz) der Firma *Bruker* bei Raumtemperatur aufgenommen. Als Standard diente immer die Resonanz des verwendeten Lösemittels. Eingesetzt wurde Chloroform (CDCl₃, δ_H 7.26, δ_C 77.2). Die Spinmultiplizitäten wurden mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), dd (Dublett eines Dubletts) und m (Multipllett) abgekürzt. Die Zuordnung von Methyl- (CH₃), Methylen- (CH₂), Methin- (CH), quartären Kohlenstoffkernen wurde unter Verwendung von 135-DEPT-Spektren vorgenommen. Sofern für die Identifizierung notwendig wurden im Einzelfall ebenfalls H-H-COSY-, HMQC- und HMBC-Spektren angefertigt. Die Massenspektren wurden mit dem Spektrometer *CombiFlashPurlon*TML von Teledyne ISCO aufgenommen. Angegeben sind alle Peaks mit einer Intensität >10 % des Basispeaks, der Molekülpeak und eventuell charakteristische Fragmentpeaks mit einer Intensität <10 %. Die Gas-Chromatographien wurden mit dem *7820A GC.System* der Firma *Agilent Technologies* durchgeführt. IR-Spektren wurden mit dem Gerät *IRAffinity-1* der Firma *Shimadzu* aufgenommen. Die Messungen erfolgten mit der ATR-Technik. Die Intensitäten der Absorptionsbanden werden mit s (stark), m (mittel) und w (schwach) abgekürzt. UV/VIS-Spektren wurden auf einem *Specord S600* der Firma *analyticjena* aufgenommen. Die Belichtungsreaktionen wurden mit LED-Lampen einer Wellenlänge von 450 nm oder 525 nm von *Sahlmann Photochemical Solutions* durchgeführt. Die Intensität, als auch die Zeit wurden durch einen LED-Controller bestimmt. Die Farbigkeit der angeschmutzten Textilien wurde mit einem LAB-Messgerät von *Chroma Meter* CR-400 gemessen und anschließend ausgewertet. Alle kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden von *Acros*, *Merck KGAA*, *Alfa Aesar* sowie *VWR* erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

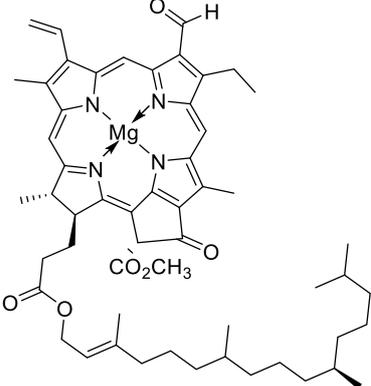
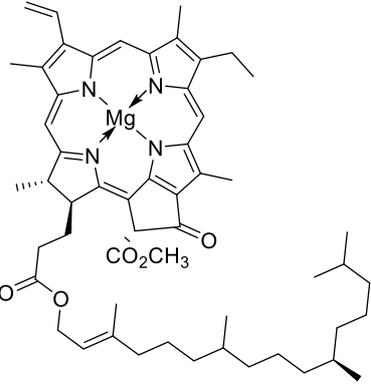
5.2 Isolation der Substrate

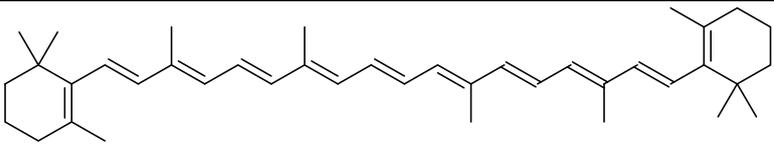
5.2.1 Extraktion aus Spinat

5.2.1.1 Allgemeine Extaktionsvorschrift AE1

In einem großen Mörser wurden Spinat (2.00 kg) und Aceton (0.5 l) vorgelegt und gemörsert. Anschließend wurde das Gemisch über einen Büchnertrichter filtriert und mit Petrolether gewaschen, bis die grüne Farbe des Spinats fast vollständig entfernt wurde. Der Rohextrakt wurde in einen Scheidetrichter übergeführt und mit einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde an Kieselgel adsorbiert und säulenchromatographisch mit einem Laufmittel von Petrolether/Dioxan in einem Verhältnis von 7:3 gereinigt.

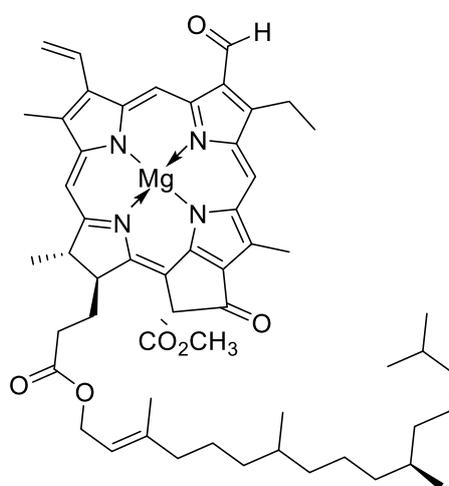
Tabelle 72: Experimentelle Details zur Extraktion aus Spinat.

Eintrag	Edukt Einwaage	Produkt Ausbeute
1	Spinat 2.00 kg	 <p>Chlorophyll b (1b) 0.30 g</p>
2	Spinat 2.00 kg	 <p>Chlorophyll a (1a) 0.50 g</p>

Eintrag	Edukt Einwaage	Produkt Ausbeute
3	Spinat 2.00 kg	 β-Carotin (2) 0.60 g

5.2.1.1.1 Spektroskopische Daten

Chlorophyll b



(1b)

$$\text{C}_{55}\text{H}_{70}\text{MgN}_4\text{O}_6$$

$$[907.47 \text{ g/mol}]$$

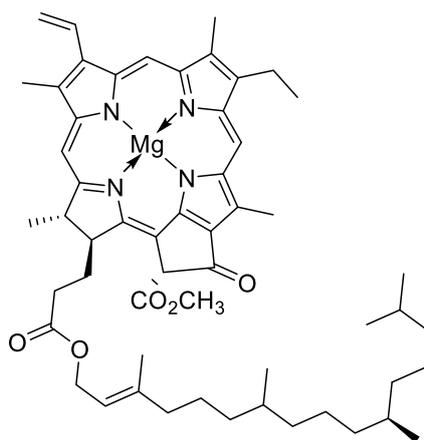
Die Extraktion erfolgte gemäß **AE1**. Es konnten 0.30 g des Produktes in Form eines grünen Feststoffs isoliert werden.

R_f (Petrolether/Dioxan, 7:1): 0.62.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, THF- d_6): δ 0.80-0.89 (m, 15H), 1.00 – 1.46, (m, 2H), 1.47 – 1.60 (m, 2H), 1.79 – 1.85 (m, 3H), 1.86 – 1.99 (m, 3H), 2.44 (s, 2H), 3.29 (s, 3H), 3.56 (s, 6H), 3.76 (s, 3H), 3.28 – 3.31 (m, 1H), 4.18 – 4.24 (m, 2H), 4.45 – 4.48 (m, 1H), 4.49 – 4.51 (m, 3H), 5.20 – 5.26 (m, 2H), 6.15 (s, 1H), 8.02 (m, 1H), 8.34 (s, 1H), 9.76 (s, 1H), 10.17 (s, 1H), 11.30 (s, 1H) ppm.

MS (ESI, positive ion): 908 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100 %).

UV/VIS (EtOH) λ_{max} ($\epsilon \cdot 10^3$ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]): 464 nm, 648 nm.

Chlorophyll a**(1a)**C₅₅H₇₂MgN₄O₅

[893.49 g/mol]

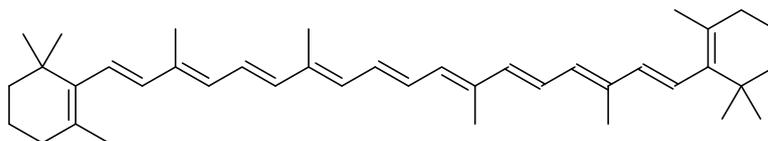
Die Extraktion erfolgte gemäß **AE1**. Es konnten 0.50 g des Produktes in Form eines blaugrünen Feststoffs isoliert werden.

R_f (Petrolether/Dioxan, 7:1): 0.84.

¹H-NMR (300 MHz, THF-d₈): δ 0.73 (s, 3H), 0.75 (s, 3H), 0.78 (s, 3H), 0.80 (s, 3H), 0.81 (s, 3H), 0.92 – 1.01 (m, 3H), 1.56 – 1.63 (m, 4H), 1.17 – 1.34 (m, 20H), 2.10 – 2.34 (m, 2H), 3.1 (s, 3H), 3.35 (s, 3H), 3.51 (s, 3H), 3.54 (s, 3H), 3.58 (s, 3H), 3.76 (s, 3H), 4.16 – 4.21 (m, 1H), 4.33 – 4.42 (m, 2H), 4.47 – 4.57 (m, 2H), 5.00 – 5.35 (m, 2H), 6.03 – 6.13 (m, 1H), 6.22 (s, 1H), 7.95 – 8.05 (m, 1H), 8.71 (s, 1H), 9.33 (s, 1H), 9.52 (s, 1H) ppm.

MS (ESI, positive ion): 894 ([M+H]⁺, 100 %).

UV/VIS (EtOH) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]): 410 nm, 665 nm.

β-Carotin**(2)**C₄₀H₅₈

[536,87]

Die Extraktion erfolgte gemäß **AE1**. Es konnten 0.60 g des Produktes in Form eines orangen Feststoffs isoliert werden.

R_f (Petrolether/Dioxan, 7:1): 1.00.

¹H-NMR (300 MHz, THF-d₈): δ 1.03 (s, 6H), 1.29 (s, 12H), 1.60 (s, 6H), 2.04 – 2.12 (m, 12H), 5.07 – 5.18 (m, 4H), 5.19 – 5.50 (m, 10H) ppm.

MS (ESI, positive ion): 537 ([M+H]⁺, 100 %).

UV/VIS (EtOH) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]): 450 nm.

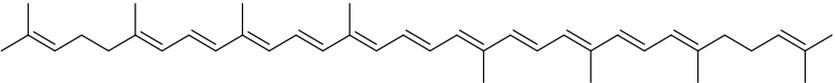
5.2.2 Extraktion aus Tomatenmark

5.2.2.1 Allgemeine Extraktionsvorschrift AE2

In einem 1L Becherglas wurden Tomatenmark (1 kg) und Aceton (0.5 l) vorgelegt und miteinander vermengt. Anschließend wurde das Gemisch über einen Büchnertrichter filtriert und mit Dichlormethan gewaschen, bis die rote Farbe des Tomatenmarks fast vollständig entfernt wurde. Der Rohextrakt wurde in einen Scheidetrichter überführt und mit einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

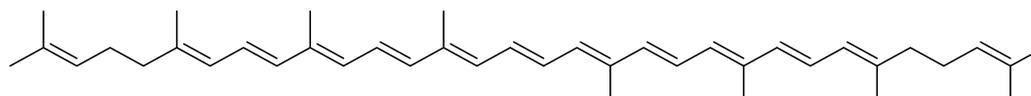
Das Rohprodukt wurde an Kieselgel adsorbiert und säulenchromatographisch mit einem Laufmittel von Petrolether/Dichlormethan in einem Verhältnis von 9:1 gereinigt.

Tabelle 73: Experimentelle Details zur Extraktion aus Tomatenmark.

Eintrag	Edukt Einwaage	Produkt Ausbeute
1	Tomatenmark 1.00 kg	 Lycopin (3) 1.40 g

5.2.2.1.1 Spektroskopische Daten

Lycopin



(3)

$C_{40}H_{56}$

[536.87 g/mol]

Die Extraktion erfolgte gemäß **AE2**. Es konnten 1.40 g des Produktes in Form eines roten Feststoffs isoliert werden.

R_f (Petrolether/Dichlormethan, 9:1): 0.45.

1H -NMR (300 MHz, THF- d_8): δ 1.60 (s, 6H), 1.61 (s, 6H), 1.72 (s, 12H), 1.81 (s, 6H), 1.94 (s, 4H), 1.96 (s, 4H), 5.18 – 5.25 (m, 2H), 5.91 – 5.94 (m, 2H), 5.94 – 5.98 (m, 1H), 6.15 – 6.23 (m, 1H), 6.25 – 6.30 (m, 1H), 6.36 – 6.39 (m, 1H), 6.48 – 6.55 (m, 1H), 6.62 – 6.67 (m, 1H), 6.68 – 6.74 (m, 1H) ppm.

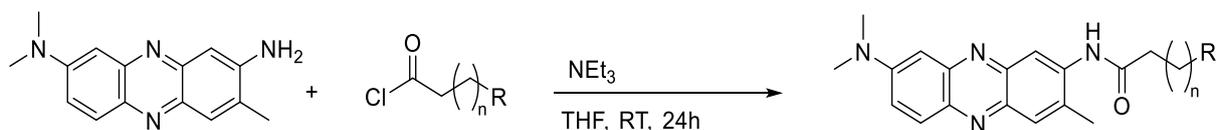
MS (ESI, positive ion): 537 ($[M+H]^+$, 100 %).

UV/VIS (EtOH) λ_{max} ($\epsilon \cdot 10^3 [M^{-1}cm^{-1}]$) [nm] = 469 nm

5.3 Synthese von Produkten

5.3.1 Neutralrot Derivate

5.3.1.1 Allgemeine Synthesevorschrift AS1

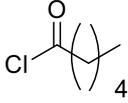
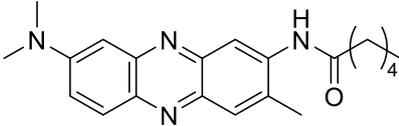
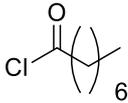
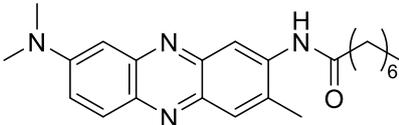
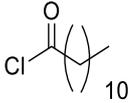
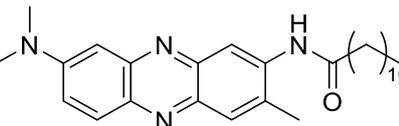
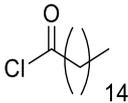
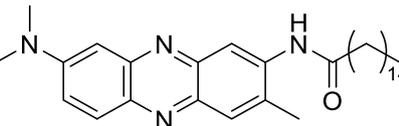
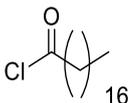
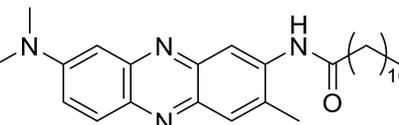


Die Reaktion erfolgte nach den Reaktionsbedingungen von *Suzuki et al.*^[141] Zunächst wurde Neutralrot (1.00 g, 3.70 mmol) in destilliertem Wasser gelöst und mit einer 0.10 M Natronlauge versetzt. Das dadurch entsalzte Neutralrot wurde anschließend mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel via Rotationsverdampfer entfernt. Das daraus resultierende basenfreie Neutralrot wurde nachfolgend für weitere Synthesen verwendet.

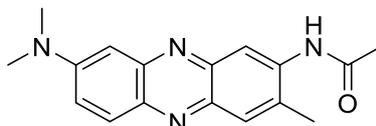
In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden bei Raumtemperatur 3.00 Äq. Triethylamin (6.00 mmol) in 40 ml THF vorgelegt. 1.00 Äq. Neutralrot (3.00 mmol) wurde hinzugefügt und das Gemisch für eine Stunde gerührt. Anschließend wurden 1.50 Äq. des entsprechenden Säurechlorids (4.50 mmol) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur für 24 h miteinander umgesetzt, bis zu einem vollständigen Umsatz, der mittels DC überprüft wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde in Chloroform gelöst und das Gemisch mit einer 1.00 M HCl-Lösung (2x), 1.00 M Natronlauge (1x) sowie destilliertem Wasser (1x) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde über eine Säulenchromatographie gereinigt, mit einem Eluenten bestehend aus Hexan/Ethylacetat im Verhältnis 1:3.

Tabelle 74: Übersicht der synthetisierten Neutralrot-Derivate.

Eintrag	Phenazin 7, 12	Säurechlorid 13	Isolierte Ausbeute 12
1	Neutralrot		
	7	13a	12a
	1.00 g (3.70 mmol)	0.58 g (7.40 mmol)	0.13 g, 12 % (0.45 mmol)

Eintrag	Phenazin 7, 12	Säurechlorid 13	Isolierte Ausbeute 12
2	Neutralrot 4a 1.00 g (3.70 mmol)	 13b 1.00 g (7.40 mmol)	 12b 0.41 g, 32 % (0.12 mmol)
3	Neutralrot 4a 1.00 g (3.70 mmol)	 13c 1.20 g (7.40 mmol)	 12c 0.57 g, 41 % (0.15 mmol)
4	Neutralrot 4a 0.87 g (3.00 mmol)	 13d 0.98 g (4.50 mmol)	 12d 0.70 g, 54 % (1.62 mmol)
5	Neutralrot 4a 1.00 g (3.70 mmol)	 13e 2.03 g (7.40 mmol)	 12e 0.61 g, 36 % (0.14 mmol)
6	Neutralrot 4a 1.00 g (3.70 mmol)	 13f 2.20 g (7.40 mmol)	 12f 0.53 g, 28 % (0.10 mmol)

5.3.1.1.1 Spektroskopische Daten AS1

N-(8-(Dimethylamino)-3-methylphenazin-2-yl)acetamid**12a**

[294.15 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Es konnten 0.13 g des Produktes in Form eines orangefarbenen Feststoffs isoliert werden.

R_f (Hexan/Ethylacetat, 1:3): 0.24.

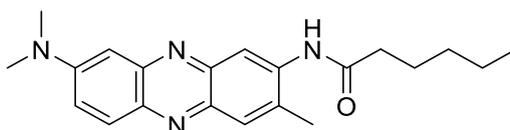
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.18 (s, 3 H), 2.47 (s, 3 H), 3.12 (s, 6 H), 7.03 (s, 1 H), 7.31 (s, 1 H), 7.55 (s, 1 H), 7.91 (s, 1 H), 7.94 (s, 1 H), 8.79 (s, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 18.2 (CH₃), 26.7 (CH₃), 40.4 (CH₃), 40.4 (CH₃), 102.8 (C_{quart}), 102.9 (C_{quart}), 118.2 (C_{quart}), 123.4 (C_{quart}), 127.9 (C_{quart}), 130.1 (C_{quart}), 130.8 (C_{quart}), 135.3 (CH), 140.1 (CH), 140.7 (CH), 141.3 (CH), 151.1 (CH), 172.6 (C_{quart}) ppm.

MS (ESI, positive ion): 295 ([M+H]⁺, 100 %).

IR 621.7 (w), 719.22 (m), 810.05 (s), 873.5 (w), 966.7 (w), 1011.7 (w), 1153.0 (m), 1235.7 (w), 1294 (w), 1351.4 (w), 1406.3 (w), 1464.2 (s), 1529.5 (m), 1610.4 (m), 1635.3 (m), 1653.3 (m), 2849.2 (w), 2917.8 (m), 3257.2 (w).

UV/VIS (CHCl₃) λ_{\max} ($\epsilon \cdot 10^3$ [M⁻¹cm⁻¹]): 476 nm.

N-(8-(Dimethylamino)-3-methylphenazin-2-yl)hexanamid**12b**

[350.21 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Es konnten 0.414 g des Produktes in Form eines orangefarbenen Feststoffs isoliert werden.

R_f (Hexan/Ethylacetat, 1:3): 0.24.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.91 – 0.97 (t, 3 H), 1.09 – 1.48 (m, 4 H), 1.66 – 1.71 (m, 2 H), 2.42 – 2.48 (m, 2 H), 2.49 (s, 3 H), 3.04 (s, 6 H), 6.93 (s, 1 H), 7.38 (s, 1 H), 7.45 (s, 1 H), 7.79 (s, 1 H), 8.05 (s, 1 H), 8.79 (s, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 14.1 (CH₃), 18.4 (CH₃), 22.6 (CH₂), 25.7 (CH₂), 29.2 (CH₂), 29.3 (CH₂), 40.4 (CH₃), 40.5 (CH₃), 102.8 (C_{quart}), 102.9 (C_{quart}), 118.2 (C_{quart}), 121.9 (C_{quart}), 1

29.4 (C_{quart}), 129.8 (C_{quart}), 130.8 (C_{quart}), 138.1 (CH), 138.7 (CH), 143.6 (CH), 145.3 (CH), 150.7 (CH), 171.8 (C_{quart}) ppm.

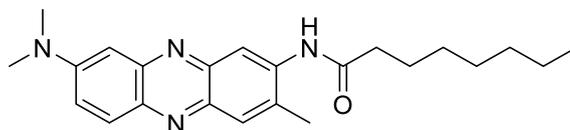
MS (ESI, positive ion): 351 ([M+H]⁺, 100 %).

IR 536.8 (w), 622.8 (w), 711.5 (m), 811.7 (s), 871.5 (w), 878.2 (w), 965.3 (w), 1011.2 (w), 1165.0 (m), 1153.1 (s), 1194.7 (w), 1281.4 (w), 1352.4 (w), 1436.2 (w), 1494.1 (s), 1531.3 (m), 1611.7 (m), 1636.7 (m), 1656.4 (m), 2852.5 (w), 2923.8 (m), 3263.2 (w).

UV/VIS (CHCl₃) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]): 476 nm.

HR-MS: Masse berechnet für [C₂₁H₂₆N₄O]⁺: 350.2107, Gef. 350.2107.

N-(8-(Dimethylamino)-3-methylphenazin-2-yl)octanamid



12c

[378.24 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Es konnten 0.57 g des Produktes in Form eines orange-roten Feststoffs isoliert werden.

R_f (Hexan/Ethylacetat, 1:3): 0.24.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.87 – 0.92 (t, 3 H), 1.10 – 1.46 (m, 8 H), 1.67 – 1.70 (m, 2 H), 2.42 – 2.48 (m, 2 H), 2.49 (s, 3 H), 3.04 (s, 6 H), 6.93 (s, 1 H), 7.38 (s, 1 H), 7.45 (s, 1 H), 7.89 (s, 1 H), 7.94 (s, 1 H), 8.79 (s, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 14.0 (CH₃), 18.4 (CH₃), 22.6 (CH₂), 25.8 (CH₂), 29.0 (CH₂), 29.1 (CH₂), 29.4 (CH₂), 31.7 (CH₂), 38.0 (CH₂), 40.4 (CH₃), 40.6 (CH₃), 102.9 (C_{quart}), 102.9 (C_{quart}), 118.2 (C_{quart}), 121.9 (C_{quart}), 129.5 (C_{quart}), 129.9 (C_{quart}), 138.1 (C_{quart}), 138.6 (CH), 138.7 (CH), 143.8 (CH), 145.5 (CH), 150.8 (CH), 171.7 (C_{quart}) ppm.

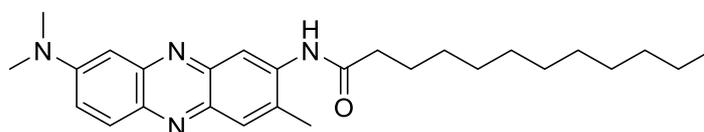
MS (ESI, positive ion): 379 ([M+H]⁺, 100 %).

IR 536.8 (w), 711.7 (m), 811.7 (s), 872.3 (w), 878.5 (w), 965.9 (w), 1011.5 (w), 1065.1 (w), 1153.1 (s), 1182.8 (w), 1281.4 (w), 1293.6 (w), 1378.4 (w), 1352.8 (m), 1494.6 (m), 1531.6 (m), 1611.5 (m), 1636.3 (m), 1656.4 (m), 2852.7 (w), 2923.6 (m), 3263.5 (w).

UV/VIS (CHCl₃) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]): 476 nm.

HR-MS: Masse berechnet für [C₂₃H₃₀N₄O]⁺: 378.2420, Gef. 378.2423.

N-(8-(Dimethylamino)-3-methylphenazin-2-yl)dodecanamid



12d

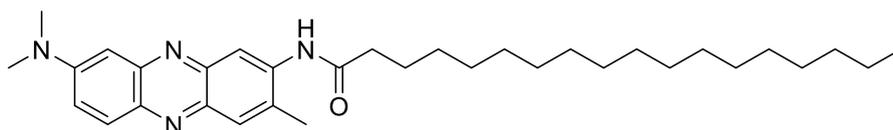
186

IR 536.5 (w), 621.9 (w), 719.0 (m), 810.2 (s), 874.0 (w), 966.4 (w), 1010.6 (w), 1164.7 (w), 1152.3 (s), 1203.0 (w), 1223.0 (w), 1293.2 (w), 1350.6 (s), 1406.4 (m), 1493.4 (m), 1528.3 (m), 1609.2 (m), 1635.1 (m), 1655.0 (m), 2848.9 (w), 2917.3 (m), 3260.8 (w).

UV/VIS (CHCl₃) λ_{\max} ($\epsilon \cdot 10^3$ [M⁻¹cm⁻¹]): 476 nm.

HR-MS: Masse berechnet für [C₃₁H₄₆N₄O]⁺: 490.3675, Gef. 490.3675.

N-(8-(Dimethylamino)-3-methylphenazin-2-yl)stearamid



12f

[518.40 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Es konnten 0.53 g des Produktes in Form eines orange-roten Feststoffs isoliert werden.

R_f (Hexan/Ethylacetat, 1:3): 0.24.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.89 – 0.95 (t, 3 H), 1.03 – 1.59 (m, 24 H), 1.62 – 1.68 (m, 2 H), 2.49 – 2.53 (m, 2 H), 2.49 (s, 3 H), 3.12 (s, 6 H), 7.05 (s, 1 H), 7.32 (s, 1 H), 7.44 (s, 1 H), 7.86 (s, 1 H), 7.97 (s, 1 H), 8.71 (s, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 14.1 (CH₃), 18.4 (CH₃), 22.6 (CH₂), 25.8 (CH₂), 29.2 (CH₂), 29.3 (CH₂), 29.3 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.5 (CH₂), 29.5 (CH₂), 29.5 (CH₂), 29.5 (CH₂), 29.5 (CH₂), 29.6 (CH₂), 29.6 (CH₂), 29.6 (CH₂), 40.4 (CH₃), 40.6 (CH₃), 102.9 (C_{quart}), 122.9 (C_{quart}), 129.5 (C_{quart}), 129.9 (C_{quart}), 130.0 (C_{quart}), 130.6 (C_{quart}), 130.7 (C_{quart}), 138.1 (CH), 138.7 (CH), 143.7 (CH), 145.6 (CH), 150.8 (CH), 171.7 (C_{quart}) ppm.

MS (ESI, positive ion): 519 ([M+H]⁺, 100 %).

IR 437.9 (w), 536.5 (w), 719.4 (m), 810.8 (s), 874.0 (w), 919.3 (w), 966.7 (w), 1011.8 (w), 1064.8 (m), 1153.11 (s), 1235.7 (w), 1351.2 (m), 1407.0 (m), 1465.0 (m), 1529.5 (m), 1610.3 (m), 1635.0 (m), 1653.2 (m), 2849.3 (w), 2917.4 (m), 3257.9 (w).

UV/VIS (CHCl₃) λ_{\max} ($\epsilon \cdot 10^3$ [M⁻¹cm⁻¹]): 476 nm.

HR-MS: Masse berechnet für [C₃₃H₅₀N₄O]⁺: 518.3985, Gef. 518.3985.

5.3.2 Alizarin Derivate

5.3.2.1 Allgemeine Synthesevorschrift AS2

5.3.2.1.1 Eduktsynthese AS2.1

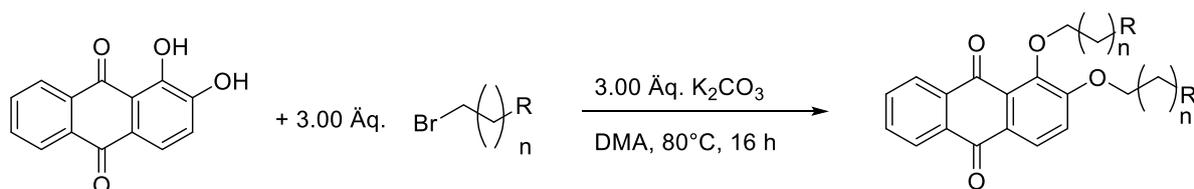


In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden 1.00 Äq. einer Bromalkansäure in 40 ml Ethanol vorgelegt. Anschließend wurden 3.00 Äq. Essigsäurechlorid hinzugefügt und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels DC überprüft und nach Beendigung der Reaktion das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Diethylether aufgenommen und dreimal mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung, einmal mit Wasser und anschließend einmal mit einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden gesammelt und mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats mithilfe eines Rotationsverdampfers entfernt.

Tabelle 75: Übersicht der synthetisierten Moleküle.

Eintrag	Halogenalkan 22	Reagenz	Isolierte Ausbeute 23
1	 (22b) 2.15 g (11.0 mmol)	 2.60 g (33.0 mmol)	 (23b) 1.86 g, 76 % (8.40 mmol)
2	 (22c) 1.40 g (5.50 mmol)	 1.30 g (16.7 mmol)	 (23c) 1.23 g, 81 % (4.42 mmol)

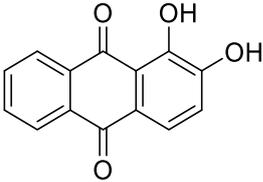
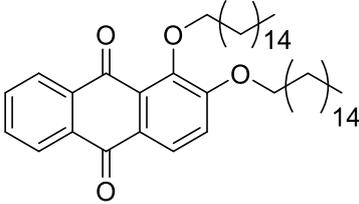
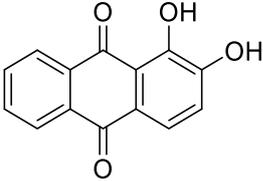
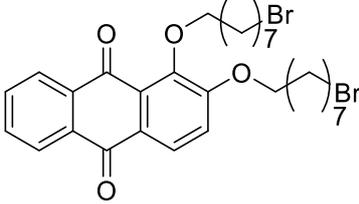
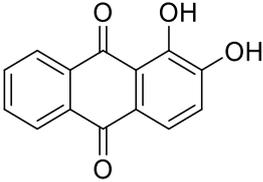
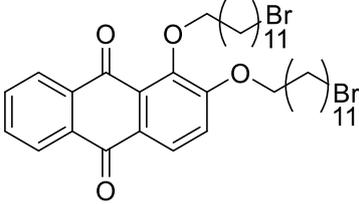
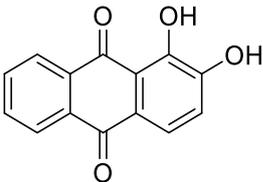
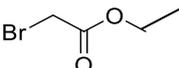
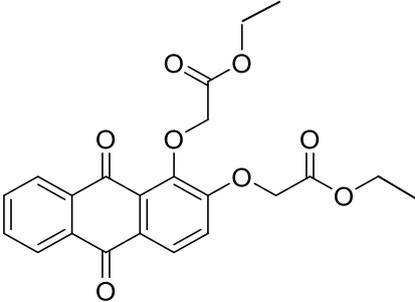
5.3.2.1.2 Produktsynthese AS2.2

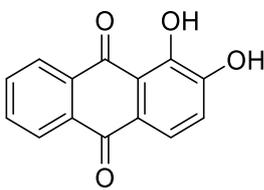
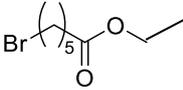
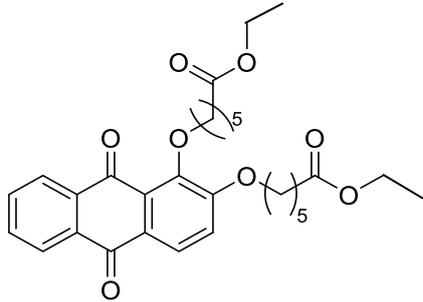
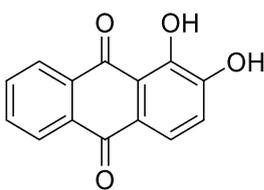
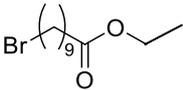
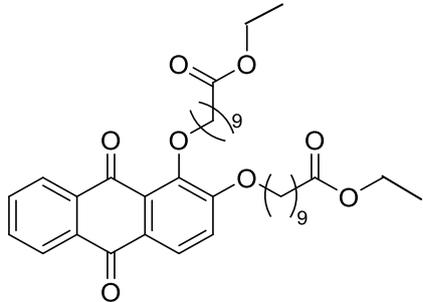


In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden 3.00 Äq. Kaliumcarbonat (3.50 g, 25.0 mmol) in 40 ml DMA vorgelegt. Alizarin (2.00 g, 8.30 mmol) sowie 3.00 Äq. eines Halogenalkans wurden hinzugefügt und 16 h bei 80 °C gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels DC überprüft, nach Beendigung der Reaktion filtriert und mit DMA gewaschen.

Tabelle 76: Übersicht der synthetisierten Alizarin-Derivate 5.

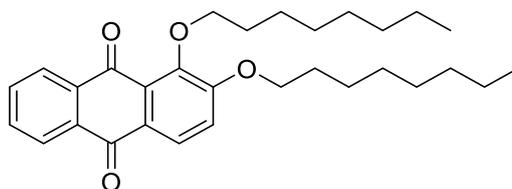
Eintrag	Alizarin 16	Halogenalkan 14, 23	Isolierte Ausbeute 17, 24
1	 (16) 2.00 g (8.30 mmol)	 (14a) 4.80 g (25.0 mmol)	 (17a) 2.85 g, 74 % (6.14 mmol)
2	 (16) 2.00 g (8.30 mmol)	 (14b) 4.82 g (25.0 mmol)	 (17b) 4.21 g, 92 % (7.63 mmol)
3	 (16) 2.00 g (8.30 mmol)	 (14c) 6.23 g (25.0 mmol)	 (17c) 4.55 g, 69 % (5.73 mmol)

Eintrag	Alizarin 16	Halogenalkan 14, 23	Isolierte Ausbeute 17, 24
4	 <p>(16) 2.00 g (8.30 mmol)</p>	 <p>(14d) 7.63 g (25.0 mmol)</p>	 <p>(17d) 3.64 g, 64 % (5.31 mmol)</p>
5	 <p>(16) 2.00 g (8.30 mmol)</p>	 <p>(14e) 6.80 g (25.0 mmol)</p>	 <p>(17e) 1.00 g, 19 % (1.60 mmol)</p>
6	 <p>(16) 2.00 g (8.30 mmol)</p>	 <p>(14f) 8.20 g (25.0 mmol)</p>	 <p>(17f) 1.28 g, 21 % (1.74 mmol)</p>
7	 <p>(16) 2.00 g (8.30 mmol)</p>	 <p>(23a) 3.30 g (19.9 mmol)</p>	 <p>(24a) 2.81 g, 82 % (6.80 mmol)</p>

Eintrag	Alizarin 16	Halogenalkan 14, 23	Isolierte Ausbeute 17, 24
8	 <p>(16) 2.00 g (8.30 mmol)</p>	 <p>(23b) 4.42 g (19.9 mmol)</p>	 <p>(24b) 1.40 g, 76 % (6.30 mmol)</p>
9	 <p>(16) 2.00 g (8.30 mmol)</p>	 <p>(23c) 5.53 g (19.9 mmol)</p>	 <p>(24c) 4.20 g, 80 % (6.64 mmol)</p>

5.3.2.1.3 Spektroskopische Daten AS2

1,2-Bis(octyloxy)anthracen-9,10-dion



17a

[464.29 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2.2**. Es konnten 2.85 g des Produktes in Form eines gelben Feststoffs isoliert werden.

R_f (Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.25.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 0.87 – 0.89 (t, 6 H), 1.23 – 1.33 (m, 16 H), 1.50 – 1.55 (m, 4 H), 1.87 – 1.94 (m, 4 H), 4.02 – 4.07 (t, 4 H), 7.13 – 7.17 (d, 1 H), 7.68 – 7.72 (m, 2 H), 8.05 – 8.07 (d, 1 H), 8.12 – 8.17 (m, 2 H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 14.0 (2 CH₃), 22.6 (2 CH₂), 26.0 (2 CH₂), 29.1 (2 CH₂), 29.3 (2 CH₂), 29.5 (2 CH₂), 31.8 (2 CH₂), 69.1 (2 CH₂), 116.7 (CH), 124.9 (CH), 126.5 (CH), 126.9 (CH), 127.0 (CH), 127.1 (CH), 132.9 (C_{quart}), 133.3 (C_{quart}), 133.7 (C_{quart}), 135.2 (C_{quart}), 149.1 (C_{quart}), 158.9 (C_{quart}), 182.4 (C_{quart}), 182.7 (C_{quart}) ppm.

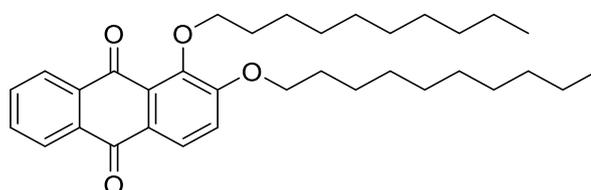
MS (ESI, positive ion): 465 ([M+H]⁺, 100 %).

UV/VIS (CHCl₃) λ_{\max} (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]): 392 nm.

IR 663.4 (w), 711.2 (s), 818.5 (m), 840.4 (w), 896.9 (w), 947.0 (m), 1073.9 (m), 1163.3 (w), 1207.5 (w), 1250.1 (s), 1267.8 (s), 1326.7 (s), 1386.1 (w), 1453.6 (m), 1462.7 (m), 1569.6 (m), 1668.8 (s), 2850.4 (w), 2918.0 (m).

HR-MS: Masse berechnet für [C₃₀H₄₀O₄]⁺: 464.2927, Gef. 464.2927.

1,2-Bis(decyloxy)anthracen-9,10-dion



17b

[520.35 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2.2**. Es konnten 4.21 g des Produktes in Form eines gelben Feststoffs isoliert werden.

R_f (Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.24.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.86 – 0.88 (t, 6 H), 1.23 – 1.38 (m, 24 H), 1.48 – 1.51 (m, 4 H), 1.85 – 1.89 (m, 4 H), 3.97 – 4.03 (m, 4 H), 7.11 – 7.16 (d, 1 H), 7.68 – 7.73 (m, 2 H), 7.99 – 8.06 (d, 1 H), 8.14 – 8.19 (m, 2 H) ppm.

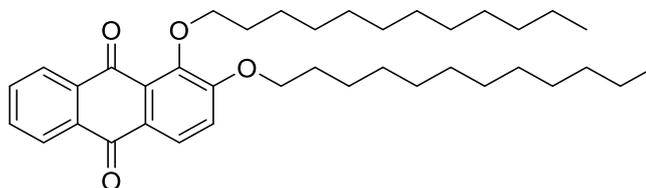
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 14.0 (2 CH₃), 22.6 (2 CH₂), 26.0 (2 CH₂), 29.1 (2 CH₂), 29.2 (2 CH₂), 29.3 (2 CH₂), 29.4 (2 CH₂), 29.5 (2 CH₂), 31.8 (2 CH₂), 69.1 (2 CH₂), 116.5 (CH), 124.7 (CH), 126.5 (CH), 126.8 (CH), 127.0 (CH), 127.1 (CH), 132.8 (C_{quart}), 133.3 (C_{quart}), 133.6 (C_{quart}), 135.3 (C_{quart}), 149.2 (C_{quart}), 158.9 (C_{quart}), 182.2 (C_{quart}), 182.6 (C_{quart}) ppm.

MS (ESI, positive ion): 521 ([M+H]⁺, 100 %).

UV/VIS (CHCl₃) λ_{\max} (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]): 392 nm.

IR 663.3 (w), 712.0 (s), 819.5 (m), 968.6 (m), 1007.2 (w), 1075.5 (w), 1208.1 (m), 1251.1 (s), 1269.0 (s), 1327.7 (s), 1429.0 (w), 1463.9 (w), 1483.2 (w), 1574.7 (m), 1594.2 (w), 1669.3 (s), 2849.4 (w), 2916.2 (m).

HR-MS: Masse berechnet für [C₃₄H₄₈O₄]⁺: 520.3553, Gef. 520.3553.

1,2-Bis(dodecyloxy)anthracen-9,10-dion**17c**

[576.41 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2.2**. Es konnten 4.55 g des Produktes in Form eines gelben Feststoffs isoliert werden.

R_f (Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.24.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.72 – 0.80 (t, 6 H), 1.09 – 1.35 (m, 32 H), 1.45 – 1.49 (m, 4 H), 1.81 – 1.89 (m, 4 H), 3.96 – 4.02 (m, 4 H), 7.21 – 7.24 (d, 1 H), 7.63 – 7.69 (m, 2 H), 8.07 – 8.10 (d, 1 H), 8.18 – 8.23 (m, 2 H) ppm.

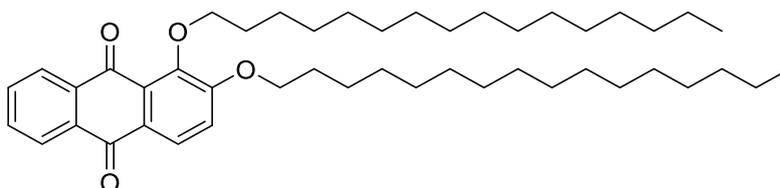
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 14.0 (2 CH₃), 21.5 (2 CH₂), 22.6 (2 CH₂), 25.9 (2 CH₂), 26.0 (2 CH₂), 29.1 (2 CH₂), 29.2 (2 CH₂), 29.3 (2 CH₂), 29.4 (2 CH₂), 29.5 (2 CH₂), 31.8 (2 CH₂), 69.1 (2 CH₂), 116.6 (CH), 124.9 (CH), 126.5 (CH), 126.8 (CH), 126.9 (CH), 127.0 (CH), 133.0 (C_{quart}), 133.3 (C_{quart}), 133.6 (C_{quart}), 135.1 (C_{quart}), 149.0 (C_{quart}), 158.9 (C_{quart}), 182.3 (C_{quart}), 182.6 (C_{quart}) ppm.

MS (ESI, positive ion): 577 ([M+H]⁺, 100 %).

UV/VIS (CHCl₃) λ_{\max} (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]): 392 nm.

IR 664.5 (w), 755.2 (w), 712.7 (s), 819.4 (w), 843.3 (m) (w), 912.5 (w), 946.9 (m), 986.2 (w), 1075.2 (m), 1144.8 (w), 1162.8 (w), 1207.2 (w), 1251.4 (m), 1268.0 (s), 1327.8 (s), 1430.4 (w), 1463.9 (m), 1573.71 (m), 1594.2 (w), 1669.0 (s), 2849.1 (m), 2915.8 (m).

HR-MS: Masse berechnet für [C₃₈H₅₆O₄]⁺: 576.4179, Gef. 576.4179.

1,2-Bis(hexadecyloxy)anthracen-9,10-dion**17d**

[688.54 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2.2**. Es konnten 3.64 g des Produktes in Form eines gelben Feststoffs isoliert werden.

R_f (Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.25.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.78 – 0.83 (t, 6 H), 1.08 – 1.34 (m, 48 H), 1.40 – 1.45 (m, 4 H), 1.81 – 1.87 (m, 4 H), 3.96 – 4.03 (m, 4 H), 7.19 – 7.23 (d, 1 H), 7.64 – 7.69 (m, 2 H), 8.02 – 8.07 (d, 1 H), 8.18 – 8.24 (m, 2 H) ppm.

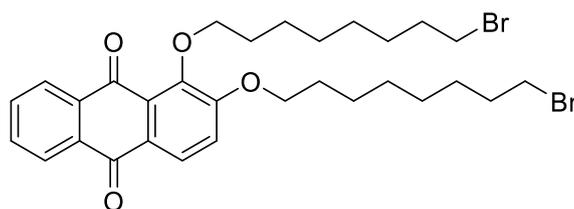
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 14.0 (2 CH₃), 21.5 (2 CH₂), 22.6 (2 CH₂), 25.9 (2 CH₂), 26.0 (2 CH₂), 29.1 (2 CH₂), 29.2 (2 CH₂), 29.3 (2 CH₂), 29.4 (2 CH₂), 29.5 (2 CH₂), 29.6 (2 CH₂), 29.7 (2 CH₂), 31.9 (2 CH₂), 69.2 (2 CH₂), 116.6 (CH), 124.8 (CH), 126.7 (CH), 126.8 (CH), 126.9 (CH), 127.0 (CH), 133.1 (C_{quart}), 133.3 (C_{quart}), 133.5 (C_{quart}), 135.2 (C_{quart}), 149.1 (C_{quart}), 158.7 (C_{quart}), 182.2 (C_{quart}), 182.5 (C_{quart}) ppm.

MS (ESI, positive ion): 689 ([M+H]⁺, 100 %).

UV/VIS (CHCl₃) λ_{\max} (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]): 392 nm.

IR 573.7 (w), 665.0 (w), 712.9 (s), 843.9 (w), 946.3 (m), 977.5 (m), 1066.6 (m), 1163.7 (w), 1207.9 (w), 1252.0 (m), 1270.5 (s), 1328.0 (s), 1430.9 (w), 1464.3 (m), 1488.4 (w), 1576.4 (m), 1594.0 (w), 1669.9 (s), 2848.5 (s), 2915.5 (s).

1,2-Bis((8-bromooctyl)oxy)anthracen-9,10-dion



17e

[620.11 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2.2**. Es konnten 1.00 g des Produktes in Form eines gelben Feststoffs isoliert werden.

R_f (Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.24.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.21 – 1.36 (m, 16 H), 1.37 – 1.40 (m, 4 H), 1.87 – 1.91 (m, 4 H), 3.41 – 3.45 (m, 4 H), 4.05 – 4.10 (m, 4 H), 7.20 – 7.23 (d, 1 H), 7.73 – 7.76 (m, 2 H), 8.09 – 8.13 (d, 1 H), 8.21 – 8.25 (m, 2 H) ppm.

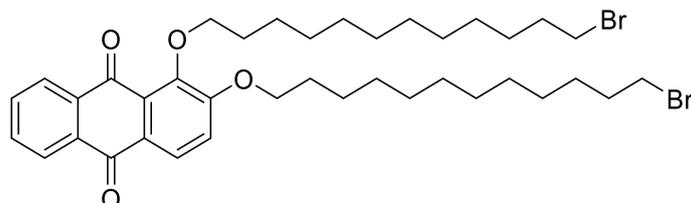
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 25.8 (CH₂), 25.9 (CH₂), 28.0 (CH₂), 28.1 (CH₂), 28.2 (CH₂), 28.5 (CH₂), 28.6 (CH₂), 29.1 (CH₂), 29.2 (CH₂), 29.4 (CH₂), 30.2 (CH₂), 32.7 (CH₂), 32.8 (CH₂), 33.8 (CH₂), 33.9 (CH₂), 34.0 (CH₂), 69.1 (CH), 73.9 (CH), 116.7 (CH), 125.0 (CH), 126.6 (CH), 127.1 (CH), 133.0 (C_{quart}), 133.4 (C_{quart}), 133.8 (C_{quart}), 135.2 (C_{quart}), 149.1 (C_{quart}), 158.9 (C_{quart}), 182.5 (C_{quart}), 182.7 (C_{quart}) ppm.

MS (ESI, positive ion): 621 ([M+H]⁺, 100 %).

IR 644.3 (m), 710.9 (s), 817.3 (w), 932.4 (m), 984.8 (w), 1067.0 (m), 1204.8 (w), 1223.4 (m), 1248.4 (m), 1267.5 (s), 1326.2 (s), 1428.7 (w), 1464.2 (m), 1568.4 (m), 1594.8 (m), 1668.9 (s), 2851.8 (w), 2928.0 (m).

HR-MS: Masse berechnet für $[C_{30}H_{38}Br_2O_4]^+$: 620.1137, Gef. 620.1137.

1,2-Bis((12-bromododecyl)oxy)anthracen-9,10-dion



17f

[734.6 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2.2**. Es konnten 1.28 g des Produktes in Form eines gelben Feststoffs isoliert werden.

R_f (Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.24.

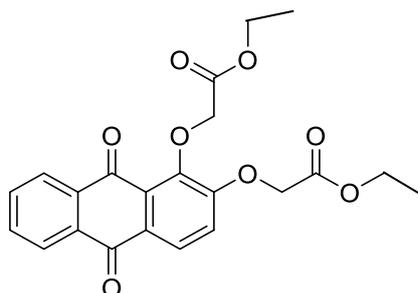
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.12 – 1.41 (m, 36 H), 1.42 – 1.45 (m, 2 H), 1.85 – 1.91 (m, 2 H), 3.42 – 3.47 (m, 4 H), 4.02 – 4.08 (m, 4 H), 7.21 – 7.24 (d, 1 H), 7.78 – 7.81 (m, 2 H), 8.07 – 8.12 (d, 1 H), 8.20 – 8.24 (m, 2 H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 26.0 (CH₂), 26.1 (CH₂), 28.0 (CH₂), 28.1 (CH₂), 28.2 (CH₂), 28.7 (CH₂), 28.8 (CH₂), 28.9 (CH₂), 29.1 (CH₂), 29.2 (CH₂), 29.3 (CH₂), 29.3 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.5 (CH₂), 29.6 (CH₂), 29.6 (CH₂), 29.7 (CH₂), 30.3 (CH₂), 32.8 (CH₂), 32.9 (CH₂), 34.0 (CH₂), 34.1 (CH₂), 69.1 (CH₂), 74.0 (CH₂), 116.7 (CH), 124.9 (CH), 126.6 (CH), 127.0 (CH), 127.1 (CH), 133.0 (CH), 133.3 (C_{quart}), 133.4 (C_{quart}), 133.7 (C_{quart}), 135.2 (C_{quart}), 149.1 (C_{quart}), 158.9 (C_{quart}), 182.5 (C_{quart}), 182.7 (C_{quart}) ppm.

MS (ESI, positive ion): 735 ([M+H]⁺, 100 %).

IR 645.1 (m), 711.5 (s), 815.7 (m), 937.1 (w), 974.9 (w), 1007.6 (w), 1074.7 (m), 1206.2 (m), 1249.2 (m), 1268.7 (s), 1326.2 (s), 1429.4 (w), 1464.8 (m), 1576.2 (m), 1670.0 (s), 1742.0 (w), 2849.0 (w), 2915.9 (m).

Dimethyl 2,2'-((9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracen-1,2-diyl)bis(oxy))diacetat



24a

[384.08 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2.2**. Es konnten 2.82 g des Produktes in Form eines gelben Feststoffs isoliert werden.

R_f (Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.24.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.09 – 1.35 (m, 6 H), 4.83 (s, 4 H), 7.23 – 7.29 (m, 2 H), 7.83 – 7.87 (d, 1 H), 8.18 – 8.23 (m, 1 H), 8.18 – 8.23 (m, 2 H) ppm.

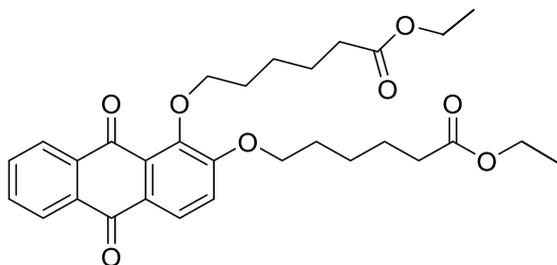
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 14.1 (CH₃), 14.2 (CH₃), 61.1 (CH₂), 61.6 (CH₂), 117.7 (CH), 126.5 (CH), 127.1 (CH), 127.6 (CH), 128.2 (CH), 132.7 (CH), 133.2 (C_{quart}), 133.4 (C_{quart}), 133.6 (C_{quart}), 133.9 (C_{quart}), 134.9 (C_{quart}), 147.3 (C_{quart}), 156.6 (C_{quart}), 168.9 (C_{quart}), 181.9 (C_{quart}), 182.3 (C_{quart}) ppm.

MS (ESI, positive ion): 385 ([M+H]⁺, 100 %).

UV/VIS (CHCl₃) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]): 393 nm.

IR 662.5 (w), 754.1 (w), 711.9 (s), 822.1 (w), 903.3 (m) (w), 911.5 (w), 943.9 (m), 988.0 (w), 1072.0 (m), 1145.9 (w), 1159.2 (w), 1211.7 (w), 1252.4 (m), 1264.0 (s), 1333.0 (s), 1431.4 (w), 1461.9 (m), 1573.9 (m), 1593.2 (w), 1669.0 (s), 2849.1 (m), 2917.6 (m).

HR-MS: Masse berechnet für [C₂₀H₁₆O₈]⁺: 384.0845, Gef. 384.0845.

Dimethyl 6,6'-((9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracen-1,2-diyl)bis(oxy))dihexanoat**24b**

[496.21 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2.2**. Es konnten 1.40 g des Produktes in Form eines gelben Feststoffs isoliert werden.

R_f (Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.26.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.04 – 1.35 (m, 4 H), 1.37 – 1.82 (m, 8 H), 2.17 – 2.23 (m, 4 H), 3.72 (s, 6 H), 4.09 – 4.12 (m, 4 H), 7.03 – 7.16 (m, 2 H), 7.21 – 7.28 (d, 1 H), 7.86 – 7.92 (m, 1 H), 8.21 – 8.25 (m, 2 H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 14.1 (CH₃), 14.2 (CH₃), 24.6 (CH₂), 25.2 (CH₂), 25.5 (CH₂), 28.6 (CH₂), 32.2 (CH₂), 34.1 (CH₂), 34.2 (CH₂), 60.2 (CH₂), 62.6 (CH₂), 69.0 (CH₂), 116.7 (CH), 121.0 (CH), 125.6 (CH), 126.8 (CH), 127.3 (CH), 128.2 (CH), 133.5 (C_{quart}), 133.6 (C_{quart}), 133.6

(C_{quart}), 133.7 (C_{quart}), 133.8 (C_{quart}), 133.9 (C_{quart}), 134.9 (C_{quart}), 135.0 (C_{quart}), 173.6 (C_{quart}), 173.8 (C_{quart}) ppm.

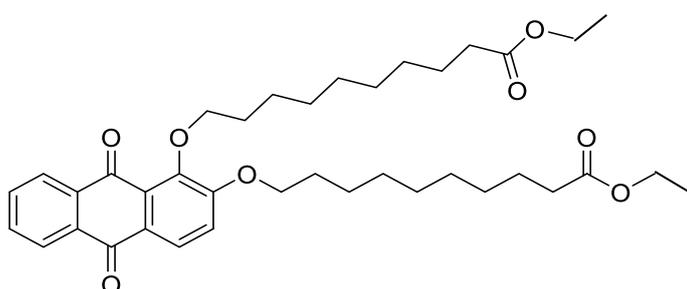
MS (ESI, positive ion): 497 ([M+H]⁺, 100 %).

UV/VIS (CHCl₃) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]): 393 nm.

IR 664.5 (w), 711.3 (s), 826.9 (w), 849.1 (m) (w), 894.8 (w), 1011.8 (m), 1045.9 (w), 1073.5 (w), 1157.7 (m), 1178.9 (m), 1262.8 (s), 1284.7 (s), 1329.0 (s), 1347.4 (w), 1450.7 (m), 1568.1 (m), 1632.0 (w), 1662.9 (s), 2865.3 (m), 2935.6 (m).

HR-MS: Masse berechnet für [C₂₈H₃₂O₈]⁺: 496.2097, Gef. 496.2097.

Dimethyl 10,10'-((9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracen-1,2-diyl)bis(oxy))didecanoat



24c

[608.33 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2.2**. Es konnten 4.20 g des Produktes in Form eines gelben Feststoffs isoliert werden.

R_f (Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.25.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.07 – 1.26 (m, 8 H), 1.31 – 1.38 (m, 20 H), 2.14 – 2.17 (m, 4 H), 3.74 (s, 6 H), 4.03 – 4.10 (m, 4 H), 7.13 – 7.16 (m, 3 H), 7.92 – 7.97 (m, 1 H), 8.19 – 8.22 (m, 2 H) ppm.

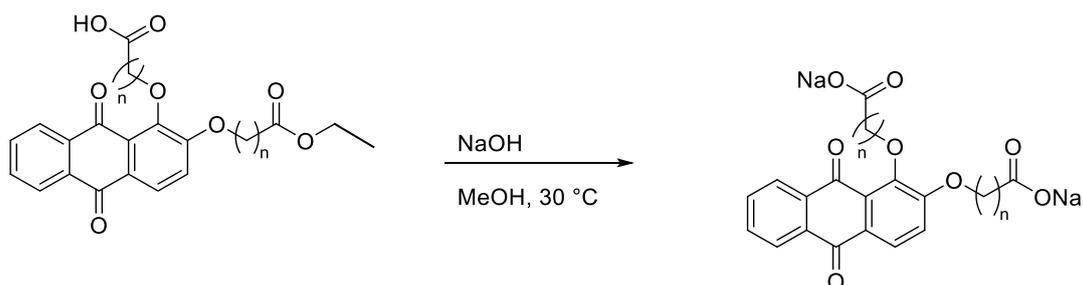
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 14.1 (CH₃), 14.2 (CH₃), 24.9 (CH₂), 25.6 (CH₂), 25.6 (CH₂), 25.8 (CH₂), 28.9 (CH₂), 29.0 (CH₂), 29.1 (CH₂), 29.2 (CH₂), 29.2 (CH₂), 29.3 (CH₂), 32.7 (CH₂), 33.7 (CH₂), 33.9 (CH₂), 34.4 (CH₂), 34.4 (CH₂), 60.2 (CH₂), 63.0 (CH₂), 69.4 (CH₂), 116.2 (CH), 120.2 (CH), 121.5 (CH), 126.8 (CH), 127.3 (CH), 127.5 (CH), 133.0 (C_{quart}), 133.6 (C_{quart}), 133.7 (C_{quart}), 133.7 (C_{quart}), 134.2 (C_{quart}), 134.7 (C_{quart}), 134.9 (C_{quart}), 135.0 (C_{quart}), 173.9 (C_{quart}), 174.5 (C_{quart}) ppm.

MS (ESI, positive ion): 497 ([M+H]⁺, 100 %).

UV/VIS (CHCl₃) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]): 393 nm.

IR 660.9 (w), 713.9 (s), 826.9 (w), 849.1 (m) (w), 892.7 (w), 1021.7 (m), 1042.9 (w), 1073.5 (w), 1157.7 (m), 1171.4 (m), 1263.8 (s), 1291.9 (s), 1321.5 (s), 1337.4 (w), 1447.7 (m), 1564.0 (m), 1641.3 (w), 1661.7 (s), 2858.4 (m), 2929.6 (m).

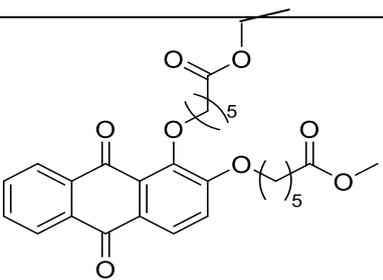
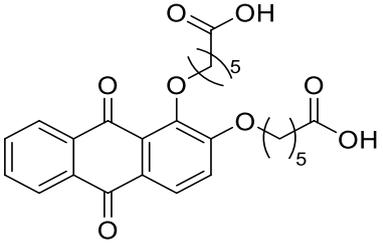
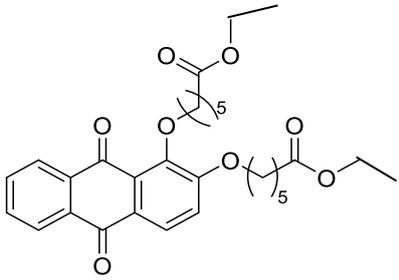
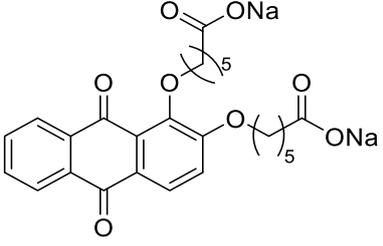
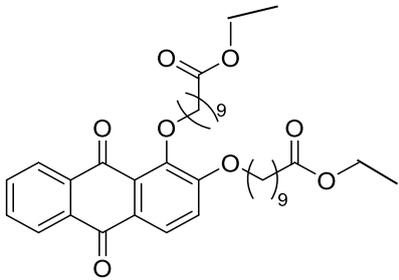
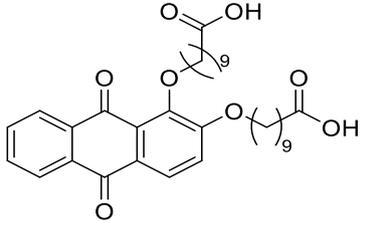
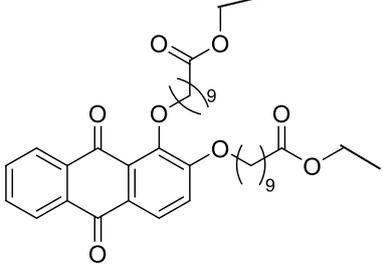
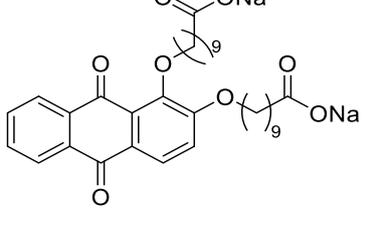
5.3.2.2 Allgemeine Synthesevorschrift AS3



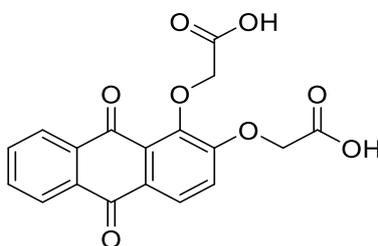
In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden 3.00 Äq. Natriumhydroxid in 40 ml Methanol vorgelegt. 1.00 Äq. Alizarin-Ester wurde hinzugefügt und 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels DC überprüft und nach Beendigung der Reaktion das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Zum Erhalt der freien Carbonsäuren, wurden die Proben in Salzsäure aufgenommen und auf einen pH-Wert von 2 eingestellt.

Tabelle 77: Übersicht der synthetisierten Moleküle.

Eintrag	Alizarin 24	Base	Isolierte Ausbeute 25
1	 (24a) 1.00 g (2.40 mmol)	NaOH 0.30 g (7.20 mmol)	 (25ar) 0.60 g, 71 % (1.74 mmol)
2	 (24a) 1.00 g (2.40 mmol)	NaOH 0.30 g (7.20 mmol)	 (25b) 0.80 g, 86 % (2.00 mmol)

Eintrag	Alizarin 24	Base	Isolierte Ausbeute 25
3	 <p>(25b) 2.00 g (8.30 mmol)</p>	NaOH 0.60 g (14.4 mmol)	 <p>(25c) 0.58 g, 15 % (1.24 mmol)</p>
4	 <p>(24b) 2.00 g (8.30 mmol)</p>	NaOH 0.60 g (14.4 mmol)	 <p>(25d) 3.40 g, 84 % (6.97 mmol)</p>
5	 <p>(24c) 2.00 g (8.30 mmol)</p>	NaOH 8.20 g (25.0 mmol)	 <p>(25e) 1.68 g, 35 % (2.90 mmol)</p>
6	 <p>(24c) 2.00 g (8.30 mmol)</p>	NaOH 8.20 g (25.0 mmol)	 <p>(25f) 4.00 g, 78 % (6.47 mmol)</p>

5.3.2.2.1 Spektroskopische Daten AS3

2,2'-((9,10-Dioxo-9,10-dihydroanthracen-1,2-diyl)bis(oxy))diessigsäure**25a**

[356.05 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS3**. Es konnten 0.60 g des Produktes in Form eines gelben Feststoffs isoliert werden.

R_f (Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.24.

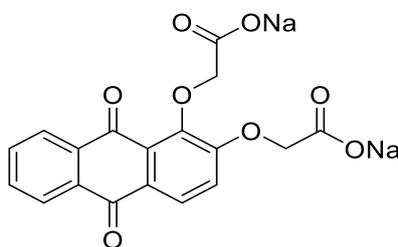
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, D_2O): δ 3.26 (s, 4 H), 7.25 – 7.27 (d, 1 H), 7.86 – 7.89 (m, 2 H), 8.07 – 8.11 (d, 1 H), 8.20 – 8.23 (m, 2 H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, D_2O): δ 69.0 (CH_2), 69.1 (CH_2), 117.2 (CH), 125.2 (CH), 126.3 (CH), 126.5 (CH), 126.8 (CH), 127.2 (CH), 133.1 (C_{quart}), 133.2 (C_{quart}), 133.2 (C_{quart}), 133.4 (C_{quart}), 133.6 (C_{quart}), 135.1 (C_{quart}), 148.7 (C_{quart}), 155.9 (C_{quart}), 179.7 (C_{quart}), 180.6 (C_{quart}) ppm.

MS (ESI, positive ion): 357 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100 %).

UV/VIS (EtOH) λ_{max} ($\epsilon \cdot 10^3$ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]): 392 nm.

IR 748.2 (w), 782.7 (s), 825.0 (w), 844.3 (m) (w), 915.9 (w), 956.0 (m), 976.1 (w), 1025.3 (m), 1144.6 (w), 1158.9 (w), 1212.4 (w), 1255.3 (m), 1272.7 (s), 1338.6 (s), 1425.1 (w), 1478.0 (m), 1572.1 (m), 1593.2 (w), 1676.3 (s), 2849.1 (m), 2917.9 (m).

Natrium2,2'-((9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracen-1,2-diyl)bis(oxy))diessigsäure**25b**

[400.02 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS3**. Es konnten 0.80 g des Produktes in Form eines gelben Feststoffs isoliert werden.

R_f (Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.25.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, D_2O): δ 4.25 (s, 2 H), 4.29 (s, 2 H), 6.91 – 6.94 (d, 1 H), 7.67 – 7.70 (m, 2 H), 7.78 – 7.81 (d, 1 H), 7.87 – 7.89 (m, 2 H) ppm.

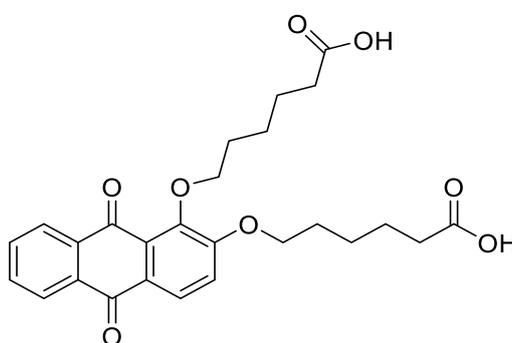
¹³C-NMR (75 MHz, D₂O): δ 70.1 (CH₂), 70.2 (CH₂), 118.2 (CH), 124.9 (CH), 125.7 (CH), 126.2 (CH), 126.7 (CH), 127.0 (CH), 133.1 (C_{quart}), 133.2 (C_{quart}), 133.3 (C_{quart}), 133.4 (C_{quart}), 133.5 (C_{quart}), 136.0 (C_{quart}), 149.7 (C_{quart}), 153.2 (C_{quart}), 179.7 (C_{quart}), 180.2 (C_{quart}) ppm.

MS (ESI, positive ion): 401 ([M+H]⁺, 100 %).

UV/VIS (EtOH) λ_{\max} ($\epsilon \cdot 10^3$ [M⁻¹cm⁻¹]): 392 nm.

IR 641.5 (w), 755.3 (w), 772.0 (s), 817.3 (w), 865.9 (m) (w), 918.4 (w), 948.7 (m), 971.9 (w), 1023.3 (m), 1154.6 (w), 1172.5 (w), 1243.8 (w), 1258.3 (m), 1275.6 (s), 1334.7 (s), 1439.0 (w), 1478.2 (m), 1573.1 (m), 1589.8 (w), 1681.2 (s), 2853.2 (m), 2923.8 (m).

6,6'-((9,10-Dioxo-9,10-dihydroanthracen-1,2-diyl)bis(oxy))diessigsäure



25c

[468.18 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS3**. Es konnten 0.58 g des Produktes in Form eines gelben Feststoffs isoliert werden.

R_f (Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.24.

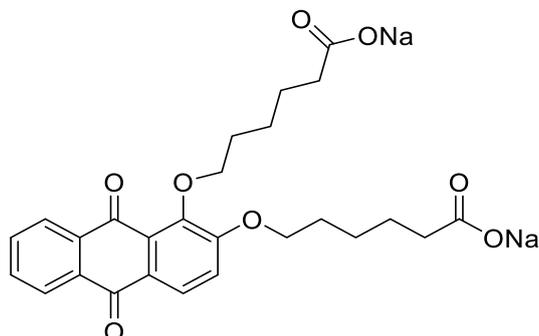
¹H-NMR (300 MHz, D₂O): δ 1.49 – 1.55 (m, 8 H), 1.85 – 1.87 (m, 4 H), 1.96 – 1.99 (m, 4 H), 4.09 – 4.12 (m, 4 H), 6.14 – 6.18 (d, 1 H), 7.13 – 7.16 (m, 2 H), 7.87 – 7.91 (d, 1 H), 8.18 – 8.22 (m, 2 H), 12.93 (s, 1 H), 13.02 (s, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, D₂O): δ 24.4 (2 CH₂), 24.6 (2 CH₂), 25.5 (2 CH₂), 28.6 (2 CH₂), 33.2 (2 CH₂), 116.2 (CH), 120.2 (CH), 121.0 (CH), 125.3 (CH), 126.8 (CH), 127.3 (CH), 133.0 (C_{quart}), 133.1 (C_{quart}), 133.2 (C_{quart}), 133.3 (C_{quart}), 133.6 (C_{quart}), 135.1 (C_{quart}), 149.1 (C_{quart}), 150.8 (C_{quart}), 181.3 (C_{quart}), 181.5 (C_{quart}) ppm.

MS (ESI, positive ion): 469 ([M+H]⁺, 100 %).

UV/VIS (EtOH) λ_{\max} ($\epsilon \cdot 10^3$ [M⁻¹cm⁻¹]): 392 nm.

IR 663.5 (w), 759.2 (w), 719.7 (s), 822.4 (w), 846.3 (m) (w), 919.5 (w), 941.9 (m), 981.2 (w), 1083.2 (m), 1134.8 (w), 1169.8 (w), 1211.2 (w), 1249.4 (m), 1271.0 (s), 1330.8 (s), 1436.4 (w), 1469.9 (m), 1578.71 (m), 1599.2 (w), 1672.0 (s), 2852.1 (m), 2917.8 (m).

Natrium6,6'-((9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracene-1,2-diyl)bis(oxy))dihexanoat**25d**

[512.14 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS3**. Es konnten 3.40 g des Produktes in Form eines gelben Feststoffs isoliert werden.

R_f (Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.24.

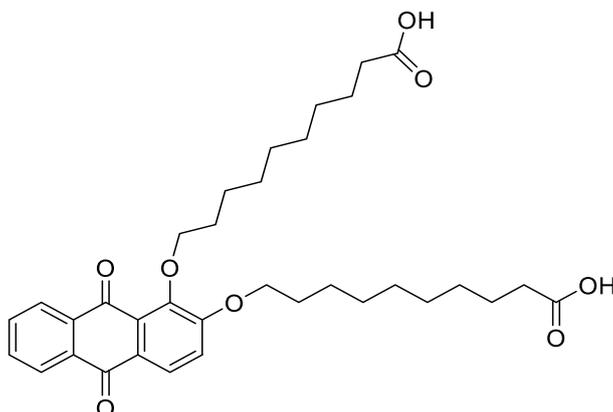
¹H-NMR (300 MHz, D₂O): δ 1.21 – 1.25 (m, 4 H), 1.85 – 1.87 (m, 8 H), 2.03 – 2.07 (m, 4 H), 3.52 – 3.56 (m, 4 H), 6.54 – 6.58 (d, 1 H), 7.09 – 7.12 (m, 2 H), 7.47 – 7.51 (d, 1 H), 8.28 – 8.31 (m, 2 H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, D₂O): δ 24.2 (2 CH₂), 24.7 (2 CH₂), 25.5 (2 CH₂), 27.6 (2 CH₂), 31.2 (2 CH₂), 117.0 (CH), 121.2 (CH), 121.3 (CH), 125.2 (CH), 126.7 (CH), 127.2 (CH), 133.0 (C_{quart}), 133.1 (C_{quart}), 133.2 (C_{quart}), 133.3 (C_{quart}), 133.6 (C_{quart}), 134.8 (C_{quart}), 149.3 (C_{quart}), 150.4 (C_{quart}), 181.2 (C_{quart}), 181.6 (C_{quart}) ppm.

MS (ESI, positive ion): 513 ([M+H]⁺, 100 %).

UV/VIS (EtOH) λ_{\max} ($\epsilon \cdot 10^3$ [M⁻¹cm⁻¹]): 392 nm.

IR 646.0 (w), 759.2 (w), 719.7 (s), 822.4 (w), 846.3 (m) (w), 919.5 (w), 941.9 (m), 981.2 (w), 1083.2 (m), 1134.8 (w), 1169.7 (w), 1211.2 (w), 1249.4 (m), 1269.3 (s), 1330.8 (s), 1436.4 (w), 1469.9 (m), 1576.3 (m), 1599.2 (w), 1672.0 (s), 2849.1 (m), 2914.8 (m).

10,10'-((9,10-Dioxo-9,10-dihydroanthracen-1,2-diyl)bis(oxy))bis(diessigsäure)

25e

[580.30 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS3**. Es konnten 1.68 g des Produktes in Form eines gelben Feststoffs isoliert werden.

R_f (Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.24.

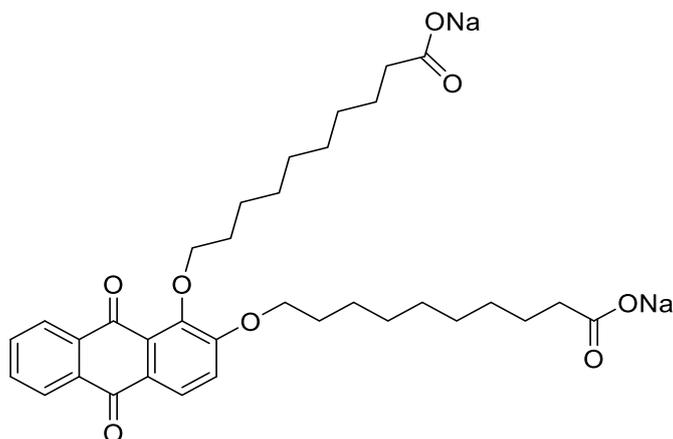
¹H-NMR (300 MHz, D₂O): δ 1.21 – 1.28 (t, 20 H), 1.29 – 1.32 (m, 2 H), 1.35 – 1.39 (m, 2 H), 1.84 – 1.89 (m, 4 H), 2.14 – 2.17 (m, 4 H), 4.03 – 4.05 (m, 4 H), 7.12 – 7.14 (d, 1 H), 7.83 – 7.89 (m, 2 H), 8.07 – 8.11 (d, 1 H), 8.15 – 8.18 (m, 2 H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, D₂O): δ 21.0 (2 CH₂), 22.4 (2 CH₂), 25.7 (2 CH₂), 29.1 (2 CH₂), 29.2 (2 CH₂), 29.3 (2 CH₂), 29.4 (2 CH₂), 29.6 (2 CH₂), 31.4 (2 CH₂), 69.2 (2 CH₂), 116.7 (CH), 125.1 (CH), 126.5 (CH), 126.8 (CH), 126.9 (CH), 127.0 (CH), 132.3 (C_{quart}), 132.7 (C_{quart}), 133.1 (C_{quart}), 133.3 (C_{quart}), 133.6 (C_{quart}), 135.1 (C_{quart}), 149.0 (C_{quart}), 158.9 (C_{quart}), 182.3 (C_{quart}), 182.6 (C_{quart}) ppm.

MS (ESI, positive ion): 581 ([M+H]⁺, 100 %).

UV/VIS (EtOH) λ_{\max} ($\epsilon \cdot 10^3$ [M⁻¹cm⁻¹]): 392 nm.

IR 653.7 (w), 761.2 (w), 782.7 (s), 824.4 (w), 842.3 (m) (w), 917.5 (w), 942.9 (m), 983.2 (w), 1072.2 (m), 1138.8 (w), 1158.8 (w), 1214.3 (w), 1254.9 (m), 1268.2 (s), 1326.3 (s), 1431.4 (w), 1465.0 (m), 1576.8 (m), 1592.2 (w), 1663.7 (s), 2853.1 (m), 2916.3 (m).

Natrium10,10'-((9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracen-1,2-diyl)bis(oxy))bis(decanoat)**25f**

[624.27 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS3**. Es konnten 4.00 g des Produktes in Form eines gelben Feststoffs isoliert werden.

R_f (Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.24.

¹H-NMR (300 MHz, D₂O): δ 1.23 – 1.29 (t, 20 H), 1.49 – 1.52 (m, 4 H), 2.18 – 2.21 (m, 4 H), 3.63 – 3.67 (m, 4 H), 7.12 – 7.15 (d, 1 H), 7.79 – 7.82 (m, 2 H), 8.07 – 8.13 (d, 1 H), 8.12 – 8.14 (m, 2 H) ppm.

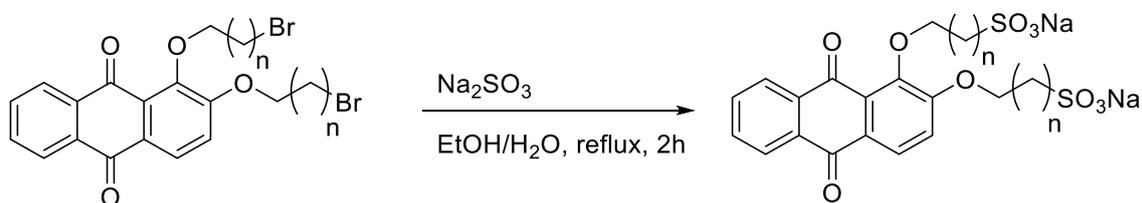
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, D_2O): δ 21.2 (2 CH_2), 22.3 (2 CH_2), 25.6 (2 CH_2), 29.0 (2 CH_2), 29.2 (2 CH_2), 29.3 (2 CH_2), 29.4 (2 CH_2), 29.6 (2 CH_2), 31.3 (2 CH_2), 69.0 (2 CH_2), 116.5 (CH), 125.1 (CH), 126.2 (CH), 126.7 (CH), 126.9 (CH), 127.0 (CH), 132.0 (C_{quart}), 132.4 (C_{quart}), 133.1 (C_{quart}), 133.3 (C_{quart}), 133.6 (C_{quart}), 135.1 (C_{quart}), 149.5 (C_{quart}), 158.7 (C_{quart}), 182.1 (C_{quart}), 182.3 (C_{quart}) ppm.

MS (ESI, positive ion): 625 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100 %).

UV/VIS (EtOH) λ_{max} ($\epsilon \cdot 10^3$ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]): 392 nm.

IR 653.7 (w), 761.2 (w), 782.7 (s), 824.4 (w), 842.3 (m) (w), 917.5 (w), 942.9 (m), 983.2 (w), 1072.2 (m), 1138.8 (w), 1158.8 (w), 1214.3 (w), 1254.9 (m), 1268.2 (s), 1326.3 (s), 1431.4 (w), 1465.0 (m), 1576.8 (m), 1592.2 (w), 1663.7 (s), 2853.1 (m), 2916.3 (m).

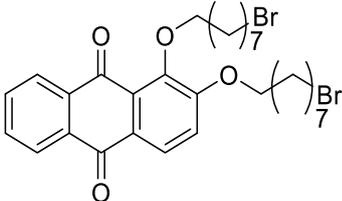
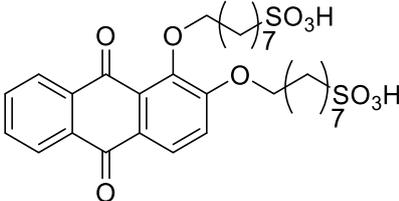
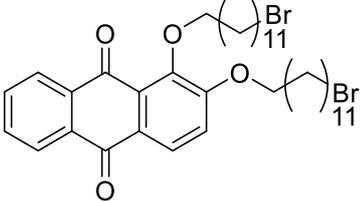
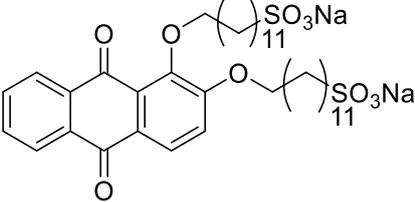
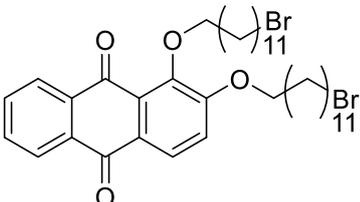
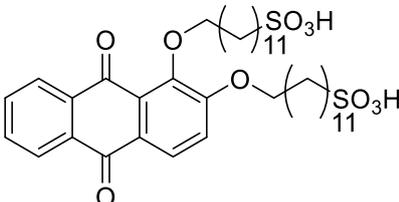
5.3.2.3 Allgemeine Synthesevorschrift AS4



In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden 3.00 Äq. Natriumsulfit (0.53 g, 4.20 mmol) in einem Lösungsmittelgemisch aus 20 ml Ethanol und 5 ml Wasser vorgelegt. 1.00 Äq. des Alizarin-Derivats (1.00 g, 1.60 mmol) wurde hinzugefügt und 24 h bei 110 °C refluxiert. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels DC überprüft und nach Beendigung der Reaktion langsam auf 0 °C gekühlt. Der dabei gebildete Rückstand wurde filtriert und die Kristalle unter vermindertem Druck getrocknet.

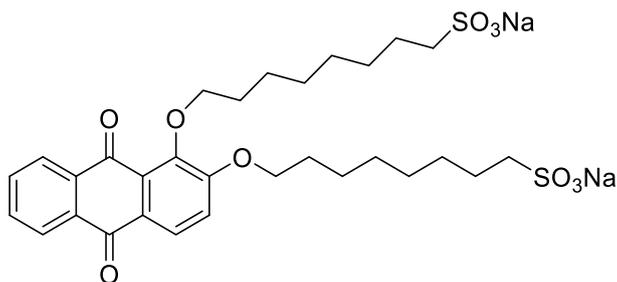
Tabelle 78: Übersicht der synthetisierten Moleküle.

Eintrag	Alizarin 17	Reagenz	Isolierte Ausbeute 18, 19
1	<p>(17e) 1.00 g (1.60 mmol)</p>	<p>Na_2SO_3 0.60 g (4.80 mmol)</p>	<p>(18b) 0.99 g, 93 % (1.48 mmol)</p>

Eintrag	Alizarin 17	Reagenz	Isolierte Ausbeute 18, 19
2	 <p>(17e) 1.00 g (1.60 mmol)</p>	<p>Na₂SO₃ 0.60 g (4.80 mmol)</p>	 <p>(19b) 0.46 g, 44 % (0.70 mmol)</p>
3	 <p>(17f) 1.00 g (1.40 mmol)</p>	<p>Na₂SO₃ 0.53 g (4.20 mmol)</p>	 <p>(18c) 1.00 g, 95 % (1.33 mmol)</p>
4	 <p>(17f) 1.00 g (1.40 mmol)</p>	<p>Na₂SO₃ 0.53 g (4.20 mmol)</p>	 <p>(19c) 0.04 g, 34 % (0.47 mmol)</p>

5.3.2.3.1 Spektroskopische Daten AS4

Natrium8,8'-((9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracen-1,2-diyl)bis(oxy))bis(octan-1-sulfonat)



18b

[668.17 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS4**. Es konnten 0.99 g des Produktes in Form eines gelben Feststoffs isoliert werden.

R_f (Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.24.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.23 – 1.28 (m, 16 H), 1.95 – 1.99 (m, 8 H), 3.43 – 3.46 (t, 4 H), 4.09 – 4.13 (t, 4 H), 7.19 – 7.23 (d, 1 H), 7.76 – 7.80 (m, 2 H), 8.07 – 8.10 (d, 1 H), 8.18 – 8.22 (m, 2 H) ppm.

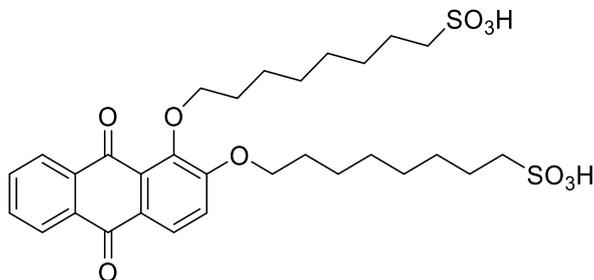
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 26.0 (2 CH₂), 28.1 (2 CH₂), 28.7 (2 CH₂), 29.1 (2 CH₂), 29.5 (2 CH₂), 29.7 (2 CH₂), 30.3 (2 CH₂), 69.1 (2 CH₂), 116.7 (CH), 124.9 (CH), 126.5 (CH), 127.0 (CH), 127.1 (CH), 132.9 (CH), 133.4 (C_{quart}), 133.4 (C_{quart}), 133.7 (C_{quart}), 135.2 (C_{quart}), 149.1 (C_{quart}), 158.9 (C_{quart}), 182.4 (C_{quart}), 182.7 (C_{quart}) ppm.

MS (ESI, positive ion): 669 ([M+H]⁺, 100 %).

UV/VIS (CHCl₃) λ_{\max} ($\epsilon \cdot 10^3$ [M⁻¹cm⁻¹]): 392 nm.

IR 664.5 (w), 755.2 (w), 712.7 (s), 819.4 (w), 843.3 (m) (w), 912.5 (w), 946.9 (m), 986.2 (w), 1075.2 (m), 1144.8 (w), 1162.8 (w), 1207.2 (w), 1251.4 (m), 1268.0 (s), 1327.8 (s), 1430.4 (w), 1463.9 (m), 1573.71 (m), 1594.2 (w), 1669.0 (s), 2849.1 (m), 2915.8 (m).

8,8'-((9,10-Dioxo-9,10-dihydroanthracen-1,2-diyl)bis(oxy))bis(octan-1-sulfonsäure)

**19b**

[624.21 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS4**. Es konnten 0.46 g des Produktes in Form eines gelben Feststoffs isoliert werden.

R_f (Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.24.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.21 – 1.25 (m, 16 H), 1.96 – 2.02 (m, 8 H), 3.43 – 3.46 (t, 4 H), 4.09 – 4.13 (t, 4 H), 7.19 – 7.23 (d, 1 H), 7.76 – 7.80 (m, 2 H), 8.07 – 8.10 (d, 1 H), 8.18 – 8.22 (m, 2 H) ppm.

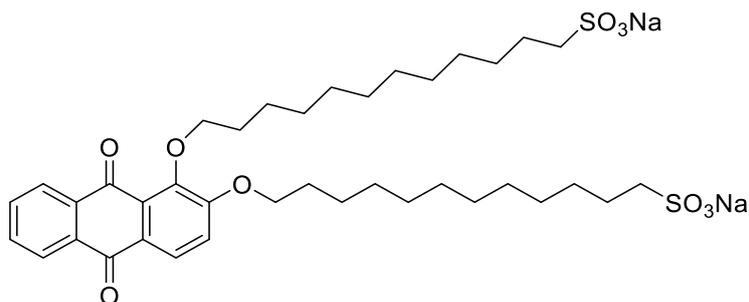
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 26.0 (2 CH₂), 28.2 (2 CH₂), 28.4 (2 CH₂), 29.0 (2 CH₂), 29.4 (2 CH₂), 29.7 (2 CH₂), 30.1 (2 CH₂), 69.1 (2 CH₂), 116.6 (CH), 124.7 (CH), 126.4 (CH), 127.0 (CH), 127.1 (CH), 133.0 (CH), 133.4 (C_{quart}), 133.5 (C_{quart}), 133.7 (C_{quart}), 135.2 (C_{quart}), 149.1 (C_{quart}), 158.8 (C_{quart}), 182.4 (C_{quart}), 182.7 (C_{quart}) ppm.

MS (ESI, positive ion): 669 ([M+H]⁺, 100 %).

UV/VIS (CHCl₃) λ_{\max} ($\epsilon \cdot 10^3$ [M⁻¹cm⁻¹]): 392 nm.

IR 664.5 (w), 755.2 (w), 712.7 (s), 819.4 (w), 843.3 (m) (w), 912.5 (w), 946.9 (m), 986.2 (w), 1075.2 (m), 1144.8 (w), 1162.8 (w), 1207.2 (w), 1251.4 (m), 1268.0 (s), 1327.8 (s), 1430.4 (w), 1463.9 (m), 1573.71 (m), 1594.2 (w), 1669.0 (s), 2849.1 (m), 2915.8 (m).

Natrium12,12'-((9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracen-1,2-diyl)bis(oxy))bis(dodecan-1-sulfonat)



18c

[780.30 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS4**. Es konnten 1.00 g des Produktes in Form eines gelben Feststoffs isoliert werden.

R_f (Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.24.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.19 – 1.55 (m, 32 H), 1.95 – 1.99 (m, 8 H), 3.43 – 3.46 (t, 4 H), 4.05 – 4.11 (t, 4 H), 7.19 – 7.23 (d, 1 H), 7.76 – 7.80 (m, 2 H), 8.07 – 8.10 (d, 1 H), 8.18 – 8.22 (m, 2 H) ppm.

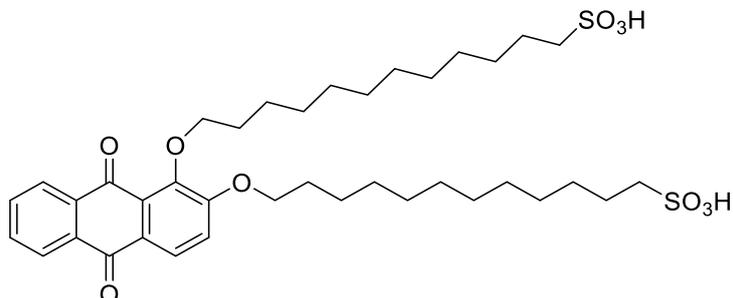
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 26.0 (2 CH₂), 28.2 (2 CH₂), 28.4 (2 CH₂), 29.0 (2 CH₂), 29.4 (2 CH₂), 29.7 (2 CH₂), 30.1 (2 CH₂), 32.1 (2 CH₂), 32.3 (2 CH₂), 33.4 (2 CH₂), 33.7 (2 CH₂), 69.1 (2 CH₂), 116.6 (CH), 124.7 (CH), 126.4 (CH), 127.0 (CH), 127.1 (CH), 133.0 (CH), 133.4 (C_{quart}), 133.5 (C_{quart}), 133.7 (C_{quart}), 135.2 (C_{quart}), 149.1 (C_{quart}), 158.8 (C_{quart}), 182.4 (C_{quart}), 182.7 (C_{quart}) ppm.

MS (ESI, positive ion): 669 ([M+H]⁺, 100 %).

UV/VIS (CHCl₃) λ_{\max} ($\epsilon \cdot 10^3$ [M⁻¹cm⁻¹]): 392 nm.

IR 664.5 (w), 755.2 (w), 712.7 (s), 819.4 (w), 843.3 (m) (w), 912.5 (w), 946.9 (m), 986.2 (w), 1075.2 (m), 1144.8 (w), 1162.8 (w), 1207.2 (w), 1251.4 (m), 1268.0 (s), 1327.8 (s), 1430.4 (w), 1463.9 (m), 1573.71 (m), 1594.2 (w), 1669.0 (s), 2849.1 (m), 2915.8 (m).

12,12'-((9,10-Dioxo-9,10-dihydroanthracen-1,2-diyl)bis(oxy))bis(dodecan-1-sulfonsäure)



19c

[736.33 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS4**. Es konnten 0.04 g des Produktes in Form eines gelben Feststoffs isoliert werden.

R_f (Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.24.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.32 – 1.63 (m, 32 H), 1.95 – 1.98 (m, 8 H), 3.43 – 3.46 (t, 4 H), 4.05 – 4.11 (t, 4 H), 7.19 – 7.23 (d, 1 H), 7.76 – 7.80 (m, 2 H), 8.07 – 8.10 (d, 1 H), 8.18 – 8.22 (m, 2 H) ppm.

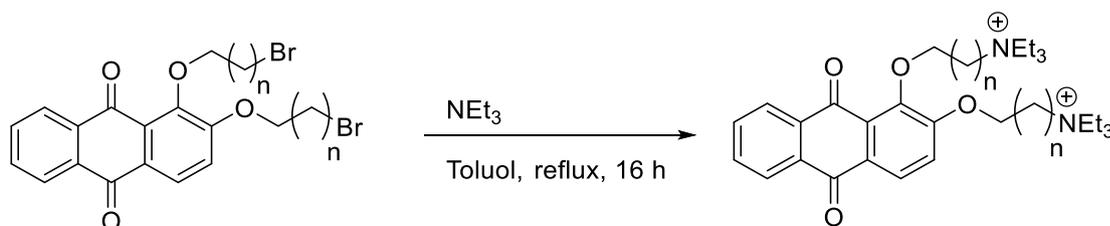
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 26.0 (2 CH₂), 28.2 (2 CH₂), 28.4 (2 CH₂), 29.0 (2 CH₂), 29.4 (2 CH₂), 29.7 (2 CH₂), 30.1 (2 CH₂), 32.1 (2 CH₂), 32.3 (2 CH₂), 33.4 (2 CH₂), 33.7 (2 CH₂), 69.1 (2 CH₂), 116.6 (CH), 124.7 (CH), 126.4 (CH), 127.0 (CH), 127.1 (CH), 133.0 (CH), 133.4 (C_{quart}), 133.5 (C_{quart}), 133.7 (C_{quart}), 135.2 (C_{quart}), 149.1 (C_{quart}), 158.8 (C_{quart}), 182.4 (C_{quart}), 182.7 (C_{quart}) ppm.

MS (ESI, positive ion): 737 ([M+H]⁺, 100 %).

UV/VIS (CHCl₃) λ_{\max} (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]): 392 nm.

IR 664.5 (w), 755.2 (w), 712.7 (s), 819.4 (w), 843.3 (m) (w), 912.5 (w), 946.9 (m), 986.2 (w), 1075.2 (m), 1144.8 (w), 1162.8 (w), 1207.2 (w), 1251.4 (m), 1268.0 (s), 1327.8 (s), 1430.4 (w), 1463.9 (m), 1573.71 (m), 1594.2 (w), 1669.0 (s), 2849.1 (m), 2915.8 (m).

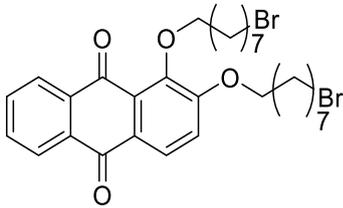
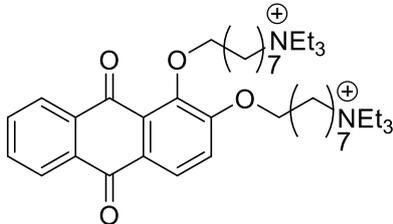
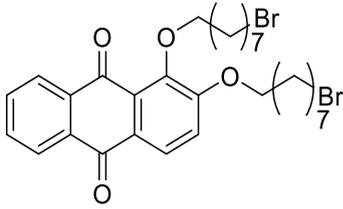
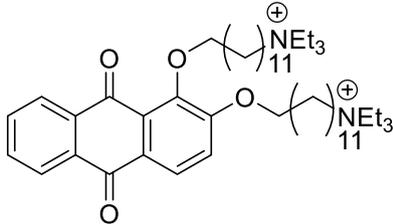
5.3.2.4 Allgemeine Synthesevorschrift AS5



In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden 2.20 Äq. Triethylamin (0.45 g, 4.40 mmol) in 40 ml Toluol vorgelegt. Ein bromiertes Alizarin-Derivat (2.00 mmol) wurde hinzugefügt und das Gemisch 16 h bei 115 °C gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels

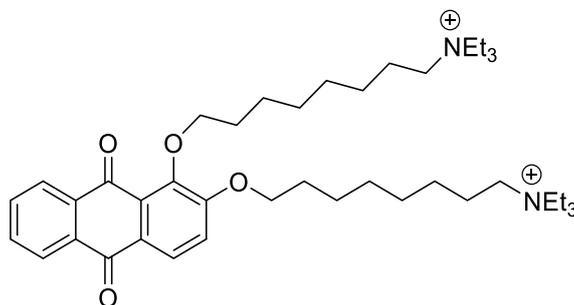
DC überprüft und nach Beendigung der Reaktion filtriert. Der Rückstand wurde in Aceton umkristallisiert.

Tabelle 79: Übersicht der synthetisierten Moleküle.

Eintrag	Alizarin 17	Reagenz	Isolierte Ausbeute 20
1	 <p>(17e) 1.24 g (2.00 mmol)</p>	NEt ₃ 0.45 g (4.40 mmol)	 <p>(20a) 1.14 g, 86 % (1.72 mmol)</p>
2	 <p>(17f) 1.50 g (2.00 mmol)</p>	NEt ₃ 0.45 g (4.40 mmol)	 <p>(20b) 1.33 g, 86 % (1.72 mmol)</p>

5.3.2.4.1 Spektroskopische Daten AS5

8,8'-((9,10-Dioxo-9,10-dihydroanthracen-1,2-diyl)bis(oxy))bis(N,N,N-triethyloctan-1-aminium)



20a

[664.52 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Es konnten 1.00 g des Produktes in Form eines gelben Feststoffs isoliert werden.

R_f (Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.24.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.79 – 0.84 (m, 18 H), 1.09 – 1.12 (m, 12 H), 1.14 – 1.37 (m, 20 H), 1.84 – 1.92 (m, 4 H), 3.45 – 3.51 (m, 4 H), 4.09 – 4.14 (m, 4 H), 7.21 – 7.25 (d, 1 H), 7.63 – 7.69 (m, 2 H), 8.09 – 8.11 (d, 1 H), 8.16 – 8.21 (m, 2 H) ppm.

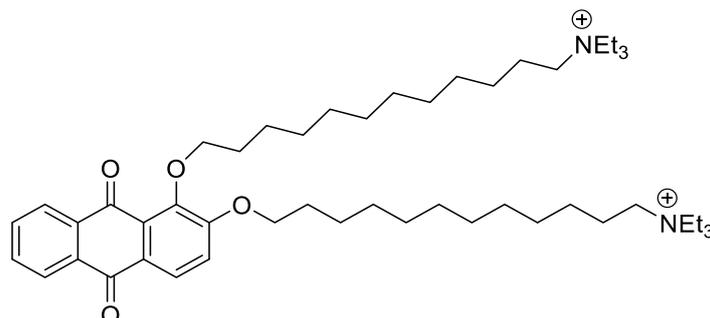
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 14.0 (3 CH₃), 14.4 (3 CH₃), 20.9 (2 CH₂), 22.6 (2 CH₂), 25.6 (2 CH₂), 25.8 (2 CH₂), 25.9 (2 CH₂), 28.1 (2 CH₂), 28.5 (2 CH₂), 28.6 (2 CH₂), 28.7 (2 CH₂), 28.9 (2 CH₂), 29.1 (2 CH₂), 29.2 (2 CH₂), 29.3 (2 CH₂), 29.4 (2 CH₂), 29.5 (2 CH₂), 31.8 (2 CH₂), 69.1 (2 CH₂), 116.6 (CH), 124.9 (CH), 126.3 (CH), 126.5 (CH), 127.1 (CH), 127.0 (CH), 132.9 (C_{quart}), 133.3 (C_{quart}), 133.7 (C_{quart}), 135.1 (C_{quart}), 149.0 (C_{quart}), 158.89 (C_{quart}), 182.4 (C_{quart}), 182.6 (C_{quart}) ppm.

MS (ESI, positive ion): 665 ([M+H]⁺, 100 %).

UV/VIS (EtOH) λ_{\max} ($\epsilon \cdot 10^3$ [M⁻¹cm⁻¹]): 392 nm.

IR 649.9 (w), 755.2 (w), 712.7 (s), 819.4 (w), 843.3 (m) (w), 912.5 (w), 946.9 (m), 986.2 (w), 1075.2 (m), 1144.8 (w), 1162.8 (w), 1207.2 (w), 1251.4 (m), 1268.0 (s), 1329.7 (s), 1356.1 (w), 1412.8 (w), 1464.0 (m), 1569.9 (m), 1582.3 (w), 1652.8 (s), 2847.9 (m), 2908.9 (m).

12,12'-((9,10-Dioxo-9,10-dihydroanthracen-1,2-diyl)bis(oxy))bis(N,N,N-triethyldodecan-1-aminium)



20b

[776.64 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Es konnten 0.84 g des Produktes in Form eines gelben Feststoffs isoliert werden.

R_f (Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.24.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.81 – 0.89 (m, 18 H), 1.18 – 1.23 (m, 12 H), 1.24 – 1.36 (m, 36 H), 1.89 – 1.95 (m, 4 H), 3.47 – 3.54 (m, 4 H), 4.13 – 4.17 (m, 4 H), 7.24 – 7.28 (d, 1 H), 7.64 – 7.71 (m, 2 H), 8.06 – 8.10 (d, 1 H), 8.13 – 8.19 (m, 2 H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 14.4 (3 CH₃), 14.7 (3 CH₃), 20.9 (2 CH₂), 22.6 (2 CH₂), 25.6 (2 CH₂), 25.8 (2 CH₂), 25.9 (2 CH₂), 28.1 (2 CH₂), 28.5 (2 CH₂), 28.6 (2 CH₂), 28.7 (2 CH₂), 28.9 (2 CH₂), 29.1 (2 CH₂), 29.2 (2 CH₂), 29.3 (2 CH₂), 29.4 (2 CH₂), 29.5 (2 CH₂), 31.8 (2 CH₂), 69.1 (2 CH₂), 116.6 (CH), 124.9 (CH), 126.3 (CH), 126.5 (CH), 127.1 (CH), 127.0 (CH), 132.9 (C_{quart}), 133.3 (C_{quart}), 133.7 (C_{quart}), 135.1 (C_{quart}), 149.0 (C_{quart}), 158.89 (C_{quart}), 182.4 (C_{quart}), 182.6 (C_{quart}) ppm.

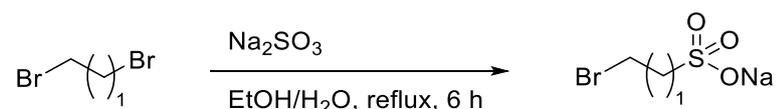
MS (ESI, positive ion): 778 ($[M+H]^+$, 100 %).

UV/VIS (EtOH) λ_{\max} ($\epsilon \cdot 10^3$ [$M^{-1}cm^{-1}$]): 392 nm.

IR 642.1 (w), 678.2 (w), 759.0 (w), 718.2 (s), 812.0 (w), 843.3 (m) (w), 912.5 (w), 946.9 (m), 986.2 (w), 1075.2 (m), 1144.8 (w), 1158.7 (w), 1209.0 (w), 1254.6 (m), 1263.0 (s), 1326.8 (s), 1351.0 (w), 1416.7 (w), 1459.9 (m), 1563.9 (m), 1587.2 (w), 1656.1 (s), 2853.0 (m), 2912.9 (m).

5.3.2.5 Allgemeine Synthesevorschrift AS6

5.3.2.5.1 Eduktsynthese AS6.1

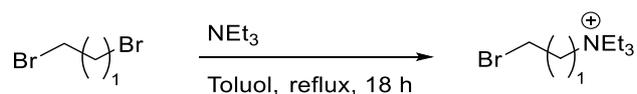


In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden 1.00 Äq. Natriumsulfit (0.50 g, 4.00 mmol) in einem Lösungsmittelgemisch aus 20 ml Ethanol und 5 ml Wasser vorgelegt. 3.00 Äq. des Dibromalkans (4.00 g, 12.0 mmol) wurden hinzugefügt und 24 h bei 110 °C refluxiert. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels DC überprüft und nach Beendigung der Reaktion langsam auf Raumtemperatur gebracht. Das Gemisch wurde in einen Scheidetrichter überführt und die untere, wässrige Phase gesammelt. Dies wurde mit Chloroform gewaschen und die vereinten wässrigen Phasen gesammelt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde anschließend in Ethanol aufgenommen, refluxiert und zur Auskristallisation in den Kühlschrank gestellt. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und der Feststoff im Vakuum getrocknet.

Tabelle 80: Übersicht der synthetisierten Moleküle.

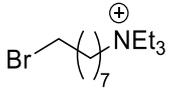
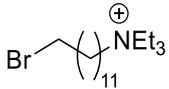
Eintrag	Halogenalkan 14	Reagenz	Isolierte Ausbeute 21
1	 (14e) 4.00 g (12.0 mmol)	Na_2SO_3 0.50 g (4.00 mmol)	 (21a) 1.74 g, 50 % (6.00 mmol)
2	 (14f) 3.26 g (12.0 mmol)	Na_2SO_3 0.50 g (4.00 mmol)	 (21b) 0.84 g, 20 % (2.40 mmol)

5.3.2.5.2 Eduktsynthese AS6.2

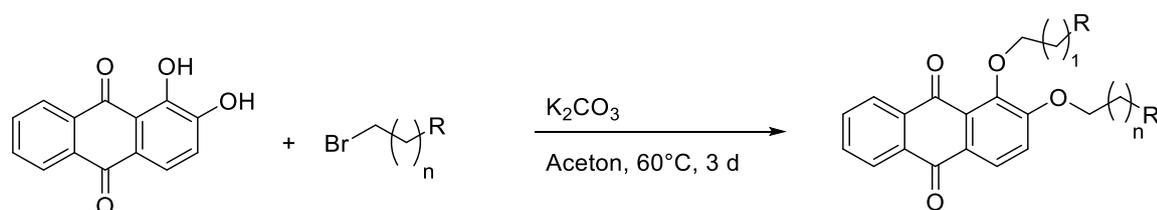


In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden 2.00 Äq. Dibromalkan (3.70 mmol) in 40 ml Toluol vorgelegt. Triethylamin (0.20 g, 1.90 mmol) wurde hinzugefügt und das Gemisch 16 h bei 115 °C gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels DC überprüft und nach Beendigung der Reaktion filtriert. Der Rückstand wurde in Aceton umkristallisiert.

Tabelle 81: Übersicht der synthetisierten Moleküle.

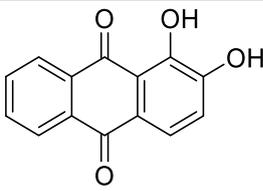
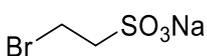
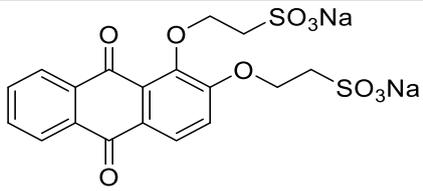
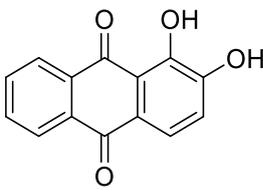
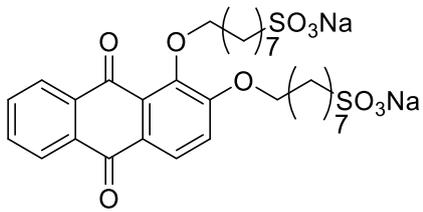
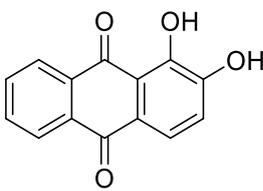
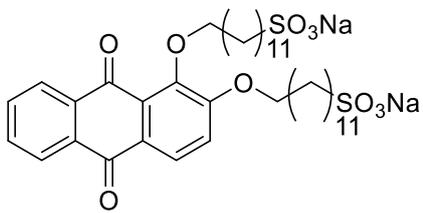
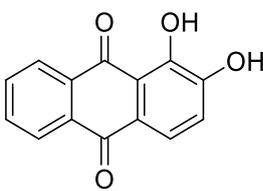
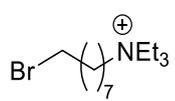
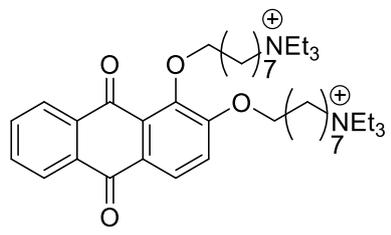
Eintrag	Halogenalkan 14	Base	Isolierte Ausbeute 26
1	 (14e) 8.20 g (3.70 mmol)	NEt ₃ 0.20 g (1.90 mmol)	 (26a) 0.15 g, 60 % (2.22 mmol)
2	 (14f) 8.20 g (3.70 mmol)	NEt ₃ 0.20 g (1.90 mmol)	 (26b) 0.18 g, 63 % (2.33 mmol)

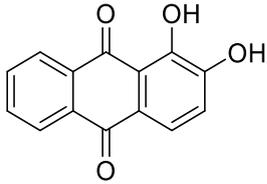
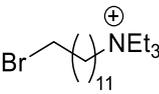
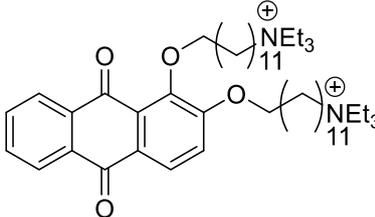
5.3.2.5.3 Produktsynthese AS6



In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden 3.00 Äq. Kaliumcarbonat (3.50 g, 25.0 mmol) in 40 ml Aceton vorgelegt. Alizarin (2.00 g, 8.30 mmol) sowie 3.00 Äq. eines Halogenalkans wurden hinzugefügt und 3 d bei 60 °C gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels DC überprüft und nach Beendigung der Reaktion filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

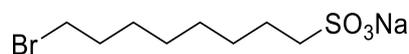
Tabelle 82: Übersicht der synthetisierten Moleküle.

Eintrag	Alizarin 16	Halogenalkan 21, 26	Isolierte Ausbeute 18, 20
1	 <p>(16) 2.00 g (8.30 mmol)</p>	 <p>(21a) 3.50 g (16.6 mmol)</p>	 <p>(18a) 2.47 g, 60 % (4.95 mmol)</p>
2	 <p>(16) 2.00 g (8.30 mmol)</p>	 <p>(21b) 4.90 g (16.6 mmol)</p>	 <p>(18b) 1.16 g, 21 % (1.74 mmol)</p>
3	 <p>(16) 2.00 g (8.30 mmol)</p>	 <p>(21c) 5.81 g (16.6 mmol)</p>	 <p>(18c) 1.20 g, 19 % (1.57 mmol)</p>
4	 <p>(16) 2.00 g (8.30 mmol)</p>	 <p>(26a) 4.90 g (16.6 mmol)</p>	 <p>(20a) 1.00 g, 18 % (1.50 mmol)</p>

Eintrag	Alizarin 16	Halogenalkan 21, 26	Isolierte Ausbeute 18, 20
5	 (16) 2.00 g (8.30 mmol)	 (26b) 5.77 g (16.6 mmol)	 (20b) 0.84 g, 13 % (1.08 mmol)

5.3.2.5.4 Spektroskopische Daten AS6

Natrium-8-bromooctan-1-sulfonat



21b

[293.99 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Es konnten 1.74 g des Produktes in Form eines gelben Feststoffs isoliert werden.

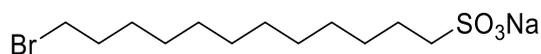
R_f (Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.24.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 1.14 – 1.25 (m, 8 H), 1.45 – 1.55 (m, 2 H), 2.41 – 2.44 (m, 2 H), 3.29 – 3.34 (m, 4 H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 23.3 (CH_2), 26.5 (CH_2), 29.1 (CH_2), 29.2 (CH_2), 29.3 (CH_2), 29.4 (CH_2), 31.8 (CH_2), 52.1 (CH_2) ppm.

MS (ESI, positive ion): 294 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100 %).

Natrium-12-bromododecan-1-sulfonat



21c

[350.05 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Es konnten 0.84 g des Produktes in Form eines gelben Feststoffs isoliert werden.

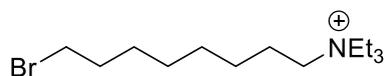
R_f (Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.24.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 1.21 – 1.27 (m, 16 H), 1.59 – 1.54 (m, 2 H), 2.42 – 2.45 (m, 2 H), 3.29 – 3.34 (m, 4 H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 23.3 (CH_2), 26.4 (CH_2), 29.1 (CH_2), 29.2 (CH_2), 29.3 (CH_2), 29.5 (CH_2), 31.8 (CH_2), 52.2 (CH_2) ppm.

MS (ESI, positive ion): 351 ($[M+H]^+$, 100 %).

8-Bromo-N,N,N-triethyloctan-1-aminium



26a

[292.16 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Es konnten 0.15 g des Produktes in Form eines gelben Feststoffs isoliert werden.

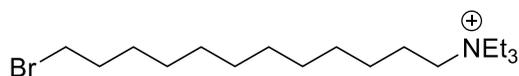
R_f (Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.24.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 0.89 – 0.93 (m, 9 H), 1.25 – 1.29 (m, 6 H), 1.41 – 1.45 (m, 4 H), 1.48 – 1.52 (m, 4 H), 1.87 – 1.92 (m, 4 H), 3.29 – 3.33 (m, 4 H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 14.3 (CH₃), 14.8 (CH₃), 14.9 (CH₃), 23.3 (CH₂), 26.4 (CH₂), 29.1 (CH₂), 29.2 (CH₂), 29.3 (CH₂), 29.5 (CH₂), 31.8 (CH₂), 49.9 (CH₂), 51.5 (CH₂), 52.2 (CH₂), 57.2 (CH₂) ppm.

MS (ESI, positive ion): 293 ($[M+H]^+$, 100 %).

12-Bromo-N,N,N-triethyldodecan-1-aminium



26b

[348.23 g/mol]

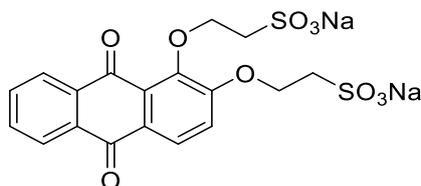
Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Es konnten 0.18 g des Produktes in Form eines gelben Feststoffs isoliert werden.

R_f (Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.24.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 0.87 – 0.93 (m, 9 H), 1.25 – 1.29 (m, 6 H), 1.41 – 1.45 (m, 12 H), 1.48 – 1.52 (m, 4 H), 1.87 – 1.92 (m, 4 H), 3.29 – 3.33 (m, 4 H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 14.3 (CH₃), 14.8 (CH₃), 14.9 (CH₃), 23.3 (CH₂), 23.4 (CH₂), 23.5 (CH₂), 23.7 (CH₂), 23.8 (CH₂), 24.2 (CH₂), 26.4 (CH₂), 29.1 (CH₂), 29.2 (CH₂), 29.3 (CH₂), 29.5 (CH₂), 31.8 (CH₂), 49.9 (CH₂), 51.2 (CH₂), 51.7 (CH₂), 57.3 (CH₂) ppm.

MS (ESI, positive ion): 349 ($[M+H]^+$, 100 %).

Natrium-2,2'-((9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracen-1,2-diyl)bis(oxy))bis(ethan-1-sulfonat)**18a**

[499.89 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Es konnten 2.47 g des Produktes in Form eines gelben Feststoffs isoliert werden.

R_f (Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.24.

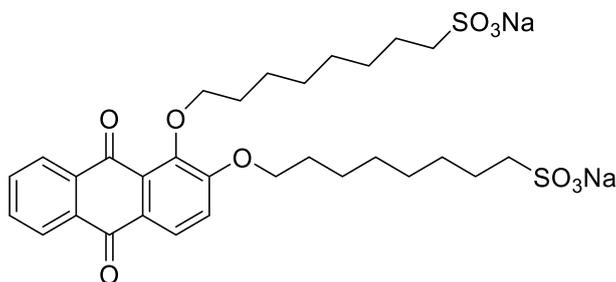
¹H-NMR (300 MHz, D₂O): δ 3.40 – 3.43 (m, 2 H), 3.66 – 3.71 (m, 2 H), 5.87 – 5.90 (d, 2 H), 5.95 – 5.98 (m, 2 H), 6.57 – 6.61 (d, 2 H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, D₂O): δ 56.7 (2 CH₂), 69.1 (2 CH₂), 116.5 (CH), 124.7 (CH), 126.4 (CH), 126.6 (CH), 126.9 (CH), 127.2 (CH), 133.2 (C_{quart}), 133.3 (C_{quart}), 133.6 (C_{quart}), 135.1 (C_{quart}), 149.2 (C_{quart}), 158.7 (C_{quart}), 182.1 (C_{quart}), 182.7 (C_{quart}) ppm.

MS (ESI, positive ion): 500 ([M+H]⁺, 100 %).

UV/VIS (EtOH) λ_{\max} ($\epsilon \cdot 10^3$ [M⁻¹cm⁻¹]): 392 nm.

IR 657.5 (w), 746.3 (w), 764.9 (s), 824.6 (w), 889.7 (m) (w), 927.5 (w), 946.7 (m), 981.3 (w), 1075.8 (m), 1105.5 (w), 1174.8 (w), 1192.0 (w), 1207.2 (w), 1234.2 (w), 1251.4 (m), 1268.0 (s), 1321.8 (s), 1427.9 (w), 1463.9 (m), 1573.6 (m), 1594.7 (w), 1673.0 (s), 2850.0 (m), 2918.2 (m).

Natrium-8,8'-((9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracen-1,2-diyl)bis(oxy))bis(octan-1-sulfonat)**18b**

[668.17 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Es konnten 1.16 g des Produktes in Form eines gelben Feststoffs isoliert werden.

R_f (Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.24.

¹H-NMR (300 MHz, D₂O): δ 1.23 – 1.28 (m, 16 H), 1.95 – 1.99 (m, 8 H), 3.43 – 3.46 (t, 4 H), 4.09 – 4.13 (t, 4 H), 7.19 – 7.23 (d, 1 H), 7.76 – 7.80 (m, 2 H), 8.07 – 8.10 (d, 1 H), 8.18 – 8.22 (m, 2 H) ppm.

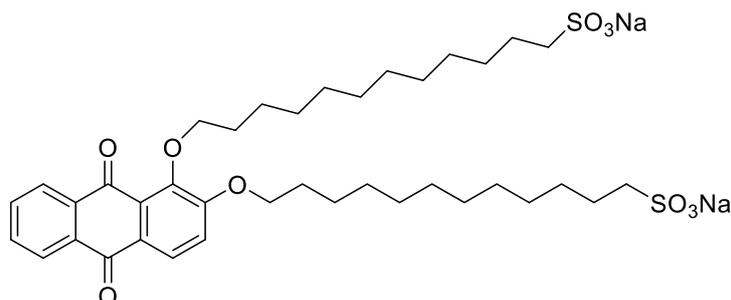
¹³C-NMR (75 MHz, D₂O): δ 26.0 (2 CH₂), 28.1 (2 CH₂), 28.7 (2 CH₂), 29.1 (2 CH₂), 29.5 (2 CH₂), 29.7 (2 CH₂), 30.3 (2 CH₂), 69.1 (2 CH₂), 116.7 (CH), 124.9 (CH), 126.5 (CH), 127.0 (CH), 127.1 (CH), 132.9 (CH), 133.4 (C_{quart}), 133.4 (C_{quart}), 133.7 (C_{quart}), 135.2 (C_{quart}), 149.1 (C_{quart}), 158.9 (C_{quart}), 182.4 (C_{quart}), 182.7 (C_{quart}) ppm.

MS (ESI, positive ion): 669 ([M+H]⁺, 100 %).

UV/VIS (EtOH) λ_{\max} (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]): 392 nm.

IR 664.5 (w), 755.2 (w), 712.7 (s), 819.4 (w), 843.3 (m) (w), 912.5 (w), 946.9 (m), 986.2 (w), 1075.2 (m), 1144.8 (w), 1162.8 (w), 1207.2 (w), 1251.4 (m), 1268.0 (s), 1327.8 (s), 1430.4 (w), 1463.9 (m), 1573.71 (m), 1594.2 (w), 1669.0 (s), 2849.1 (m), 2915.8 (m).

Natrium-12,12'-((9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracen-1,2-diyl)bis(oxy))bis(dodecan-1-sulfonat)



18c

[780.30 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Es konnten 0.12 g des Produktes in Form eines gelben Feststoffs isoliert werden.

R_f (Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.24.

¹H-NMR (300 MHz, D₂O): δ 1.19 – 1.55 (m, 32 H), 1.95 – 1.99 (m, 8 H), 3.43 – 3.46 (t, 4 H), 4.05 – 4.11 (t, 4 H), 7.19 – 7.23 (d, 1 H), 7.76 – 7.80 (m, 2 H), 8.07 – 8.10 (d, 1 H), 8.18 – 8.22 (m, 2 H) ppm.

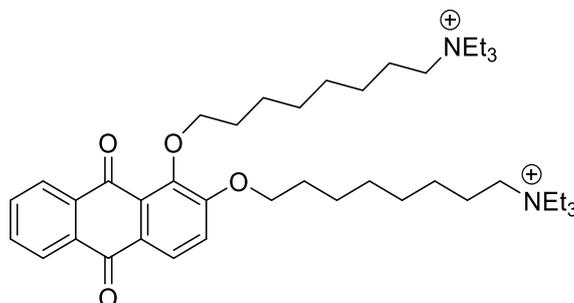
¹³C-NMR (75 MHz, D₂O): δ 26.0 (2 CH₂), 28.2 (2 CH₂), 28.4 (2 CH₂), 29.0 (2 CH₂), 29.4 (2 CH₂), 29.7 (2 CH₂), 30.1 (2 CH₂), 32.1 (2 CH₂), 32.3 (2 CH₂), 33.4 (2 CH₂), 33.7 (2 CH₂), 69.1 (2 CH₂), 116.6 (CH), 124.7 (CH), 126.4 (CH), 127.0 (CH), 127.1 (CH), 133.0 (CH), 133.4 (C_{quart}), 133.5 (C_{quart}), 133.7 (C_{quart}), 135.2 (C_{quart}), 149.1 (C_{quart}), 158.8 (C_{quart}), 182.4 (C_{quart}), 182.7 (C_{quart}) ppm.

MS (ESI, positive ion): 669 ([M+H]⁺, 100 %).

UV/VIS (EtOH) λ_{\max} (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]): 392 nm.

IR 664.5 (w), 755.2 (w), 712.7 (s), 819.4 (w), 843.3 (m) (w), 912.5 (w), 946.9 (m), 986.2 (w), 1075.2 (m), 1144.8 (w), 1162.8 (w), 1207.2 (w), 1251.4 (m), 1268.0 (s), 1327.8 (s), 1430.4 (w), 1463.9 (m), 1573.71 (m), 1594.2 (w), 1669.0 (s), 2849.1 (m), 2915.8 (m).

8,8'-((9,10-Dioxo-9,10-dihydroanthracen-1,2-diyl)bis(oxy))bis(N,N,N-triethyloctan-1-aminium)



20a

[664.52 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Es konnten 1.00 g des Produktes in Form eines gelben Feststoffs isoliert werden.

R_f (Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.24.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.79 – 0.84 (m, 18 H), 1.09 – 1.12 (m, 12 H), 1.14 – 1.37 (m, 20 H), 1.84 – 1.92 (m, 4 H), 3.45 – 3.51 (m, 4 H), 4.09 – 4.14 (m, 4 H), 7.21 – 7.25 (d, 1 H), 7.63 – 7.69 (m, 2 H), 8.09 – 8.11 (d, 1 H), 8.16 – 8.21 (m, 2 H) ppm.

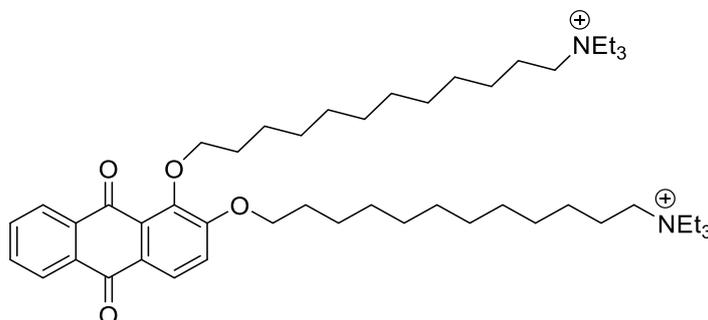
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 14.0 (3 CH₃), 14.4 (3 CH₃), 20.9 (2 CH₂), 22.6 (2 CH₂), 25.6 (2 CH₂), 25.8 (2 CH₂), 25.9 (2 CH₂), 28.1 (2 CH₂), 28.5 (2 CH₂), 28.6 (2 CH₂), 28.7 (2 CH₂), 28.9 (2 CH₂), 29.1 (2 CH₂), 29.2 (2 CH₂), 29.3 (2 CH₂), 29.4 (2 CH₂), 29.5 (2 CH₂), 31.8 (2 CH₂), 69.1 (2 CH₂), 116.6 (CH), 124.9 (CH), 126.3 (CH), 126.5 (CH), 127.1 (CH), 127.0 (CH), 132.9 (C_{quart}), 133.3 (C_{quart}), 133.7 (C_{quart}), 135.1 (C_{quart}), 149.0 (C_{quart}), 158.89 (C_{quart}), 182.4 (C_{quart}), 182.6 (C_{quart}) ppm.

MS (ESI, positive ion): 665 ([M+H]⁺, 100 %).

UV/VIS (EtOH) λ_{\max} ($\epsilon \cdot 10^3$ [M⁻¹cm⁻¹]): 392 nm.

IR 649.9 (w), 755.2 (w), 712.7 (s), 819.4 (w), 843.3 (m) (w), 912.5 (w), 946.9 (m), 986.2 (w), 1075.2 (m), 1144.8 (w), 1162.8 (w), 1207.2 (w), 1251.4 (m), 1268.0 (s), 1329.7 (s), 1356.1 (w), 1412.8 (w), 1464.0 (m), 1569.9 (m), 1582.3 (w), 1652.8 (s), 2847.9 (m), 2908.9 (m).

12,12'-((9,10-Dioxo-9,10-dihydroanthracen-1,2-diyl)bis(oxy))bis(N,N,N-triethyldodecan-1-aminium)



20b

[776.64 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Es konnten 0.84 g des Produktes in Form eines gelben Feststoffs isoliert werden.

R_f (Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.24.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.81 – 0.89 (m, 18 H), 1.18 – 1.23 (m, 12 H), 1.24 – 1.36 (m, 36 H), 1.89 – 1.95 (m, 4 H), 3.47 – 3.54 (m, 4 H), 4.13 – 4.17 (m, 4 H), 7.24 – 7.28 (d, 1 H), 7.64 – 7.71 (m, 2 H), 8.06 – 8.10 (d, 1 H), 8.13 – 8.19 (m, 2 H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 14.4 (3 CH₃), 14.7 (3 CH₃), 20.9 (2 CH₂), 22.6 (2 CH₂), 25.6 (2 CH₂), 25.8 (2 CH₂), 25.9 (2 CH₂), 28.1 (2 CH₂), 28.5 (2 CH₂), 28.6 (2 CH₂), 28.7 (2 CH₂), 28.9 (2 CH₂), 29.1 (2 CH₂), 29.2 (2 CH₂), 29.3 (2 CH₂), 29.4 (2 CH₂), 29.5 (2 CH₂), 31.8 (2 CH₂), 69.1 (2 CH₂), 116.6 (CH), 124.9 (CH), 126.3 (CH), 126.5 (CH), 127.1 (CH), 127.0 (CH), 132.9 (C_{quart}), 133.3 (C_{quart}), 133.7 (C_{quart}), 135.1 (C_{quart}), 149.0 (C_{quart}), 158.89 (C_{quart}), 182.4 (C_{quart}), 182.6 (C_{quart}) ppm.

MS (ESI, positive ion): 778 ([M+H]⁺, 100 %).

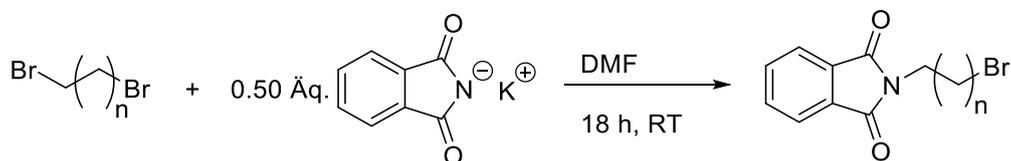
UV/VIS (EtOH) λ_{\max} ($\epsilon \cdot 10^3$ [M⁻¹cm⁻¹]): 392 nm.

IR 642.1 (w), 678.2 (w), 759.0 (w), 718.2 (s), 812.0 (w), 843.3 (m) (w), 912.5 (w), 946.9 (m), 986.2 (w), 1075.2 (m), 1144.8 (w), 1158.7 (w), 1209.0 (w), 1254.6 (m), 1263.0 (s), 1326.8 (s), 1351.0 (w), 1416.7 (w), 1459.9 (m), 1563.9 (m), 1587.2 (w), 1656.1 (s), 2853.0 (m), 2912.9 (m).

5.3.3. Xanthenfarbstoff-Derivate

5.3.3.1 Synthese funktionalisierter Alkylketten

5.3.3.1.1 Allgemeine Synthesevorschrift AS1 von N-Alkylphthalimiden



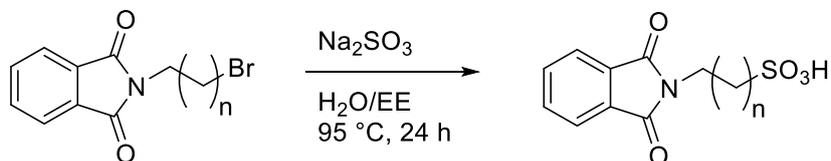
In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurde das Lösungsmittel DMF vorgelegt. 1.00 Äq. eines Dibromalkans sowie 0.50 Äq. Kaliumphthalimid wurden hinzugefügt. Das Gemisch wurde 18 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Zum Ausfällen von Kaliumbromid wurde dem Gemisch Aceton beigefügt, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Ethylacetat im Verhältnis 10:1.

Tabelle 83: Darstellung der synthetisierten N-Alkylphthalimide **28**.

Eintrag	Dibromalkan 141	Kaliumphthalimid 27	Isolierte Ausbeute 28
1	 14e 20.0 g (73.5 mmol)	 27 6.80 g (36.7 mmol)	 28a 12.1 g 98 %
2	 14f 20.0 g (61.0 mmol)	 27 5.70 g (31.5 mmol)	 28b 11.8 g 95 %

5.3.3.1.2 Allgemeine Synthesevorschrift AS2 von funktionalisierten N-Alkylphthalimiden

AS2.1

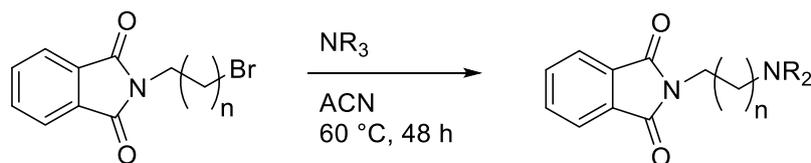


In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden 1.00 Äq. des erhaltenen Zwischenproduktes sowie 2.00 Äq. Natriumsulfit vorgelegt. Ein Gemisch aus Wasser/Ethylacetat im Verhältnis 1.50:1.00 wurde hinzugefügt und 20 h lang bei 95 °C miteinander umgesetzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der dabei entstandene weiße Feststoff wurde erneut in Wasser aufgenommen und dreimal mit Ethylacetat gewaschen. Das Lösungsmittel der vereinigten wässrigen Phasen wurde anhand eines Rotationsverdampfers entfernt.

Tabelle 84: Darstellung der synthetisierten N-Alkylphthalimide **29**.

Eintrag	N-Alkylphthalimid 28	Natriumsulfit	Isolierte Ausbeute 29
1	<p>28a 2.00 g (6.00 mmol)</p>	<p>Na_2SO_3 1.50 g (12.0 mmol)</p>	<p>29a 1.49 g 73 %</p>
2	<p>28b 2.00 g (5.07 mmol)</p>	<p>Na_2SO_3 1.26 g (10.0 mmol)</p>	<p>29b 0.41 g 20 %</p>

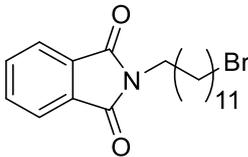
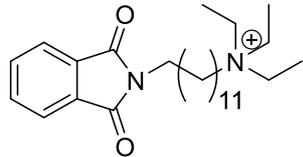
AS2.2



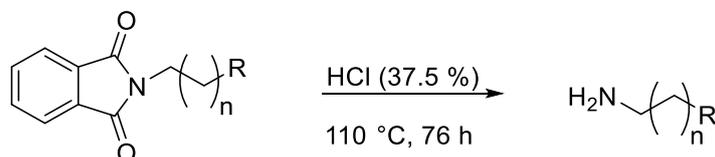
Das entstandene Zwischenprodukt wurde direkt in 50 ml 37.5 %iger Salzsäure aufgenommen und zum Rückfluss bei 110 °C für 18 h gerührt. Der dabei entstandene Niederschlag wurde durch Filtration entfernt und die Lösung dreimal mit Ethylacetat gewaschen. Das Lösungsmittel der vereinigten wässrigen Phasen wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde mit einem Gemisch aus Wasser und Ethanol umkristallisiert.

Tabelle 85: Darstellung der synthetisierten *N*-Alkylphthalimide **31**.

Eintrag	<i>N</i> -Alkylphthalimid 28	Amin	Isolierte Ausbeute 31
1	<p>28a 2.00 g (6.00 mmol)</p>	Dimethylamin 6.04 g (48.0 mmol)	<p>31c 1.47 g 81 %</p>
2	<p>28b 2.00 g (5.07 mmol)</p>	Dimethylamin 3.50 g (28.0 mmol)	<p>31d 0.56 g 31 %</p>
3	<p>28a 2.00 g (6.00 mmol)</p>	Triethylamin 0.73 g (7.20 mmol)	<p>31a 1.55 g 72 %</p>

Eintrag	N-Alkylphthalimid 28	Amin	Isolierte Ausbeute 31
4	 28b 2.00 g (5.07 mmol)	Triethylamin 0.60 g (6.00 mmol)	 31b 0.57 g 27 %

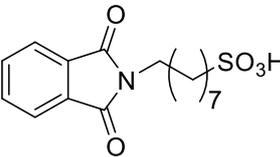
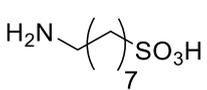
5.3.3.1.3 Allgemeine Synthesevorschrift AS3 von funktionalisierten Aminoalkylketten

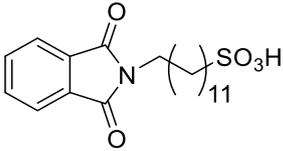
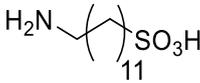
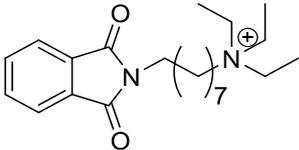
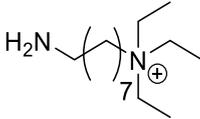
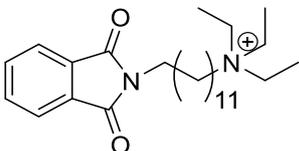
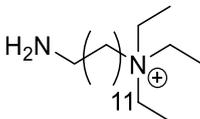


Das entstandene Zwischenprodukt wurde direkt in 50 ml 37.5 %iger Salzsäure aufgenommen und zum Rückfluss bei 110 °C für 76 h gerührt.

Der dabei entstandene Niederschlag wurde durch Filtration entfernt und die Lösung dreimal mit Ethylacetat gewaschen. Das Lösungsmittel der vereinigten wässrigen Phasen wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde mit einem Gemisch aus Wasser und Ethanol umkristallisiert. Die Ergebnisse der isolierten Produkte werden in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst.

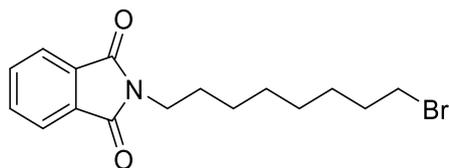
Tabelle 86: Darstellung der synthetisierten primären Amine **30**.

Eintrag	N-Alkylphthalimid 29, 31	Säure	Isolierte Ausbeute 30
1	 29a 1.49 g (3.77 mmol)	HCl 50 ml	 30a 0.72 g 91 %

Eintrag	N-Alkylphthalimid 29, 31	Säure	Isolierte Ausbeute 11
2	 <p>29b 0.41 g (1.04 mmol)</p>	HCl 50 ml	 <p>30b 0.14 g 49 %</p>
3	 <p>31a 1.55 g (3.73 mmol)</p>	HCl 50 ml	 <p>30c 0.74 g 87 %</p>
4	 <p>31b 0.57 g (1.59 mmol)</p>	HCl 50 ml	 <p>30d 0.35 g 77 %</p>

5.3.3.1.4 Spektroskopische Daten

2-(8-Bromooctyl)isoindolin-1,3-dion



28a

[337.07 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Es konnten 12.1 g des Produktes in Form eines farblosen Feststoffs isoliert werden.

R_f (Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.29.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.25 – 1.48 (m, 8 H), 1.62 – 1.72 (m, 2 H), 1.81 – 1.89 (m, 2 H), 3.30 – 3.41 (m, 2 H), 3.68 – 3.72 (m, 2 H), 7.69 – 7.72 (m, 2 H), 7.79 – 7.84 (m, 2 H) ppm.

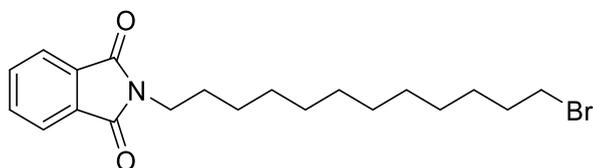
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 27.1 (CH₂), 28.4 (CH₂), 28.9 (CH₂), 29.0 (CH₂), 29.3 (CH₂), 33.1 (CH₂), 34.3 (CH₂), 38.3 (CH₂), 123.5 (2 CH), 132.5 (C_{quart}), 132.6 (C_{quart}), 134.2 (2 CH), 168.8 (C_{quart}), 168.9 (C_{quart}).

MS (ESI, positive ion): 338 ([M+H]⁺, 100 %).

IR 643.3 (s), 1054.5 (m), 1068.8 (m), 1267.8 (w), 1371.4 (m), 1402.0 (m), 1466.5 (w), 1611.5 (w), 1696.2 (s), 1766.1 (w), 2850.2 (w), 2928.7 (w).

HR-MS: Masse berechnet für [C₁₆H₂₀BrNO₂]⁺: 337.0677, Gef. 337.0679.

2-(12-Bromododecyl)isoindolin-1,3-dion



28b

[393.35 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Es konnten 11.8 g des Produktes in Form eines farblosen Feststoffs isoliert werden.

R_f (Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.29.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.22 – 1.49 (m, 16 H), 1.60 – 1.69 (m, 2 H), 1.83 – 1.90 (m, 2 H), 3.34 – 3.42 (m, 2 H), 3.69 – 3.74 (m, 2 H), 7.70 – 7.74 (m, 2 H), 7.77 – 7.81 (m, 2 H) ppm.

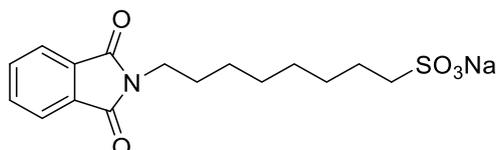
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 27.2 (CH₂), 28.6 (CH₂), 29.0 (CH₂), 29.1 (CH₂), 29.5 (CH₂), 29.8 (CH₂), 29.8 (CH₂), 29.9 (CH₂), 29.9 (CH₂), 33.2 (CH₂), 34.4 (CH₂), 38.5 (CH₂), 123.5 (2 CH), 132.6 (C_{quart}), 132.7 (C_{quart}), 134.2 (2 CH), 168.8 (C_{quart}), 168.9 (C_{quart}).

MS (ESI, positive ion): 394 ([M+H]⁺, 100 %).

IR 687.6 (s), 728.3 (m), 955.5 (m), 1189.6 (w), 1332.5 (w), 1376.4 (m), 1405.3 (m), 1468.2 (m), 1611.2 (w), 1695.0 (s), 1762.8 (w), 2848.0 (w), 2928.7 (w), 3115.7 (w).

HR-MS: Masse berechnet für [C₂₀H₂₈BrNO₂]⁺: 393.1303, Gef. 393.1304.

Natrium-8-(1,3-dioxoisoindolin-2-yl)octan-1-sulfonat



29a

[361.09 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2.1**. Es konnten 1.49 g des Produktes in Form eines farblosen Feststoffs isoliert werden.

R_f (Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.23.

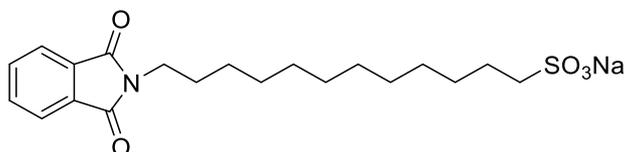
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.14 – 1.20 (m, 6 H), 1.20 – 1.28 (m, 2 H), 1.53 – 1.57 (m, 2 H), 1.69 – 1.72 (m, 2 H), 3.51 – 3.58 (m, 2 H), 3.59 – 3.63 (m, 2 H), 7.89 – 7.93 (m, 4 H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 25.3 (CH₂), 27.3 (CH₂), 28.9 (CH₂), 29.1 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.7 (CH₂), 38.5 (CH₂), 52.2 (CH₂), 123.5 (2 CH), 132.2 (2 CH), 132.6 (C_{quart}), 132.7 (C_{quart}), 168.8 (C_{quart}), 168.9 (C_{quart}).

MS (ESI, positive ion): 338 ([M-Na]⁺, 100 %).

IR 1056.2 (m), 1179.1 (w), 1327.1 (w), 1366.4 (m), 1405.3 (m), 1468.2 (m), 1612.1 (w), 1695.0 (s), 2857.0 (w), 2907.6 (w), 3109.2 (w).

Natrium-12-(1,3-dioxoisoindolin-2-yl)dodecan-1-sulfonat



29b

[417.30 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2.1**. Es konnten 0.41 g des Produktes in Form eines farblosen Feststoffs isoliert werden.

R_f (Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.23

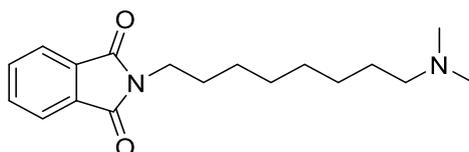
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.15 – 1.21 (m, 6 H), 1.23 – 1.27 (m, 2 H), 1.50 – 1.55 (m, 2 H), 1.65 – 1.70 (m, 2 H), 3.48 – 3.53 (m, 2 H), 3.55 – 3.59 (m, 2 H), 7.79 – 7.82 (m, 4 H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 25.3 (CH₂), 27.3 (CH₂), 28.9 (CH₂), 29.0 (CH₂), 29.1 (CH₂), 29.2 (CH₂), 29.3 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.6 (CH₂), 29.7 (CH₂), 38.5 (CH₂), 52.2 (CH₂), 123.5 (2 CH), 132.2 (2 CH), 132.6 (C_{quart}), 132.7 (C_{quart}), 168.8 (C_{quart}), 168.9 (C_{quart}).

MS (ESI, positive ion): 394 ([M-Na]⁺, 100 %).

IR 698.5 (s), 705.95 (s), 863.1 (w), 951.8 (w), 1054.3 (m), 1190.9 (w), 1331.6 (w), 1361.2 (m), 1408.3 (m), 1469.7 (m), 1606.7 (w), 1699.0 (s), 1752.9 (w), 2849.0 (w), 2914.1 (w), 3279.4 (m).

2-(8-(Dimethylamino)octyl)isoindolin-1,3-dion



31c

[302.2 g/mol]

227

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2.2**. Es konnten 1.47 g des Produktes in Form eines farblosen Feststoffs isoliert werden.

R_f (Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.23

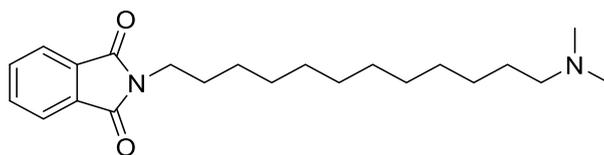
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.16 – 1.21 (m, 10 H), 1.23 – 1.26 (m, 2 H), 1.53 – 1.58 (m, 2 H), 2.12 – 2.17 (m, 6 H), 3.68 – 3.73 (m, 2 H), 7.79 – 7.81 (m, 2 H), 7.83 – 7.85 (m, 2 H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 26.7 (CH₂), 26.8 (CH₂), 27.6 (CH₂), 28.5 (CH₂), 29.2 (CH₂), 29.5 (CH₂), 38.5 (CH₂), 45.4 (2 CH₃), 59.8 (CH₂), 123.5 (2 CH), 132.6 (C_{quart}), 132.7 (C_{quart}), 135.1 (2 CH), 167.4 (C_{quart}), 168.4 (C_{quart}).

MS (ESI, positive ion): 303 ([M+H]⁺, 100 %).

IR 691.1 (s), 716.9 (s), 857.2 (w), 931.8 (w), 1054.3 (m), 1035.5 (m), 1179.2 (w), 1333.3 (w), 1377.4 (m), 1415.3 (m), 1467.3 (m), 1615.1 (w), 1697.1 (s), 1763.2 (w), 2857.0 (w), 3095.5 (w).

2-(12-(Dimethylamino)dodecyl)isoindolin-1,3-dion



31d

[358.26 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2.2**. Es konnten 0.56 g des Produktes in Form eines farblosen Feststoffs isoliert werden.

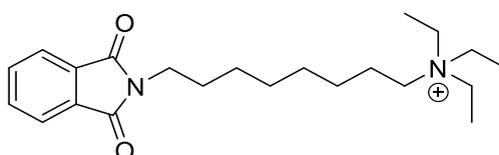
R_f (Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.23

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.16 – 1.25 (m, 18 H), 1.26 – 1.28 (m, 2 H), 1.55 – 1.59 (m, 2 H), 2.11 – 2.14 (m, 6 H), 3.68 – 3.73 (m, 2 H), 7.79 – 7.81 (m, 2 H), 7.83 – 7.85 (m, 2 H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 26.7 (CH₂), 26.8 (CH₂), 27.6 (CH₂), 28.5 (CH₂), 28.6 (CH₂), 28.7 (CH₂), 29.0 (CH₂), 29.1 (CH₂), 29.2 (CH₂), 29.5 (CH₂), 38.7 (CH₂), 45.3 (2 CH₃), 59.8 (CH₂), 123.5 (2 CH), 132.6 (C_{quart}), 132.6 (C_{quart}), 135.2 (2 CH), 167.6 (C_{quart}), 168.3 (C_{quart}). **MS** (ESI, positive ion): 359 ([M+H]⁺, 100 %).

IR 639.9 (s), 782.1 (s), 883.2 (w), 916.6 (w), 1035.7 (m), 1177.9 (w), 1332.7 (w), 1375.8 (m), 1415.3 (m), 1467.3 (m), 1614.6 (w), 1696.7 (s), 1763.1 (w), 2855.9 (w), 3300.3 (w).

8-(1,3-Dioxoisoindolin-2-yl)-N,N,N-triethyloctan-1-aminium



31a

[359.27 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2.2**. Es konnten 1.55 g des Produktes in Form eines farblosen Feststoffs isoliert werden.

R_f (Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.23.

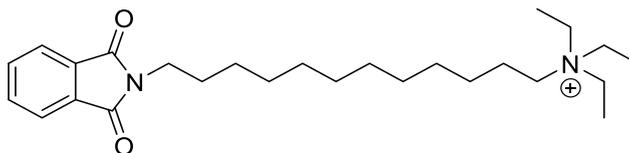
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.06 – 1.12 (m, 9 H), 1.13 – 1.28 (m, 10 H), 1.55 – 1.59 (m, 2 H), 2.87 – 2.91 (m, 2 H), 2.95 – 3.02 (m, 2 H), 3.13 – 3.19 (m, 6 H), 7.74 – 7.80 (m, 2 H), 7.83 – 7.86 (m, 2 H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 08.2 (3 CH₃), 20.8 (CH₂), 25.3 (CH₂), 25.4 (CH₂), 26.6 (CH₂), 27.8 (CH₂), 27.9 (CH₂), 39.4 (CH₂), 46.6 (CH₂), 52.3 (CH₂), 56.5 (CH₂), 56.6 (CH₂), 123.2 (2 CH), 128.7 (C_{quart}), 131.1 (C_{quart}), 134.7 (2 CH), 170.8 (C_{quart}), 171.6 (C_{quart}).

MS (ESI, positive ion): 359 ([M+H]⁺, 100 %).

IR 707.3 (s), 732.3 (s), 889.1 (w), 967.2 (w), 1033.6 (m), 1069.2 (w), 1176.7 (w), 1331.9 (w), 1382.0 (m), 1416.7 (m), 1468.0 (m), 1609.4 (w), 1696.8 (s), 1757.2 (w), 2849.9 (w), 3289.2 (w).

12-(1,3-Dioxoisoindolin-2-yl)-N,N,N-triethyldodecan-1-aminium

**31b**

[415.33 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2.2**. Es konnten 0.57 g des Produktes in Form eines farblosen Feststoffs isoliert werden.

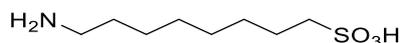
R_f (Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.23.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.06 – 1.13 (m, 9 H), 1.15 – 1.29 (m, 18 H), 1.55 – 1.58 (m, 2 H), 2.87 – 2.92 (m, 2 H), 2.98 – 3.01 (m, 2 H), 3.13 – 3.17 (m, 6 H), 7.75 – 7.80 (m, 2 H), 7.83 – 7.87 (m, 2 H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 08.1 (3 CH₃), 20.7 (CH₂), 25.0 (CH₂), 25.1 (CH₂), 25.2 (CH₂), 25.3 (CH₂), 25.4 (CH₂), 26.4 (CH₂), 26.5 (CH₂), 27.8 (CH₂), 27.9 (CH₂), 39.4 (CH₂), 46.7 (CH₂), 52.3 (CH₂), 56.5 (CH₂), 56.6 (CH₂), 123.2 (2 CH), 128.7 (C_{quart}), 131.1 (C_{quart}), 134.7 (2 CH), 170.8 (C_{quart}), 171.6 (C_{quart}).

MS (ESI, positive ion): 316 ([M+H]⁺, 100 %).

IR 652.7 (s), 784.2 (s), 853.1 (w), 941.2 (w), 1042.1 (m), 1096.1 (w), 1193.4 (w), 1341.3 (w), 1366.5 (m), 1412.2 (m), 1465.9 (m), 1610.5 (w), 1697.0 (s), 1759.1 (w), 2948.8 (w), 3109.2 (w).

8-Aminooctane-1-sulfonsäure**30a**

[209.10 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS3**. Es konnten 0.30 g des Produktes in Form eines farblosen Feststoffs isoliert werden.

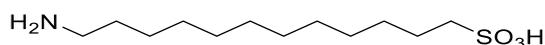
R_f (Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.23.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.16 – 1.21 (m, 8 H), 1.50 – 1.55 (m, 2 H), 1.76 – 1.79 (m, 2 H), 3.48 – 3.54 (m, 2 H), 3.55 – 3.59 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 24.2 (CH₂), 26.6 (CH₂), 27.0 (CH₂), 28.1 (CH₂), 28.5 (CH₂), 28.8 (CH₂), 40.5 (CH₂), 51.9 (CH₂) ppm.

MS (ESI, positive ion): 208 ([M-Na]⁺, 100 %).

IR 720.8 (s), 897.5 (m), 1039.1 (m), 1169.5 (w), 1332.5 (w), 1376.4 (m), 1427.3 (m), 1479.3 (m), 1617.2 (w), 1652.6 (s), 1769.9 (w), 2798.9 (w), 2899.3 (w).

12-Aminododecane-1-sulfonsäure**30b**

[265.41 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS3**. Es konnten 0.30 g des Produktes in Form eines farblosen Feststoffs isoliert werden.

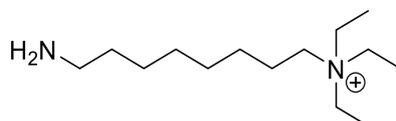
R_f (Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.23.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.16 – 1.23 (m, 16 H), 1.50 – 1.56 (m, 2 H), 1.75 – 1.77 (m, 2 H), 3.49 – 3.55 (m, 2 H), 3.54 – 3.58 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 24.1 (CH₂), 26.4 (CH₂), 27.6 (CH₂), 27.7 (CH₂), 27.8 (CH₂), 27.9 (CH₂), 28.1 (CH₂), 28.3 (CH₂), 28.5 (CH₂), 28.7 (CH₂), 40.1 (CH₂), 51.7 (CH₂) ppm.

MS (ESI, positive ion): 264 ([M-Na]⁺, 100 %).

IR 705.7 (s), 793.6 (m), 887.7 (w), 951.4 (w), 1055.5 (m), 1189.6 (w), 1332.5 (w), 1376.4 (m), 1405.3 (m), 1468.2 (m), 1625.6 (w), 1695.0 (s), 1753.8 (w), 2847.7 (w), 2937.9 (w).

8-Amino-N,N,N-triethyloctan-1-aminium

30c

[229.26 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS3**. Es konnten 0.74 g des Produktes in Form eines farblosen Feststoffs isoliert werden.

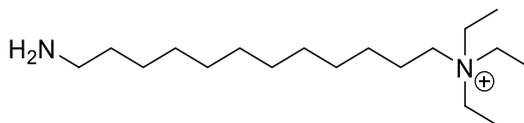
R_f (Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.23.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.06 – 1.14 (m, 9 H), 1.13 – 1.28 (m, 10 H), 1.55 – 1.59 (m, 2 H), 2.87 – 2.91 (m, 2 H), 2.95 – 3.02 (m, 2 H), 3.13 – 3.19 (m, 6 H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 08.5 (3 CH₃), 20.9 (CH₂), 25.1 (CH₂), 25.2 (CH₂), 26.6 (CH₂), 27.9 (CH₂), 28.1 (CH₂), 39.4 (CH₂), 46.6 (CH₂), 52.3 (CH₂), 56.5 (CH₂), 56.6 (CH₂).

MS (ESI, positive ion): 359 ([M+H]⁺, 100 %).

IR 765.7 (s), 782.4 (m), 887.7 (w), 951.4 (w), 1158.3 (m), 1189.6 (w), 1332.5 (w), 1376.4 (m), 1435.3 (m), 1472.1 (m), 1611.2 (w), 1695.0 (s), 1762.8 (w), 2913.7 (w), 3005.7 (w).

12-Amino-N,N-triethyldodecan-1-aminium**30d**

[285.32 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS3**. Es konnten 0.35 g des Produktes in Form eines farblosen Feststoffs isoliert werden.

R_f (Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.23.

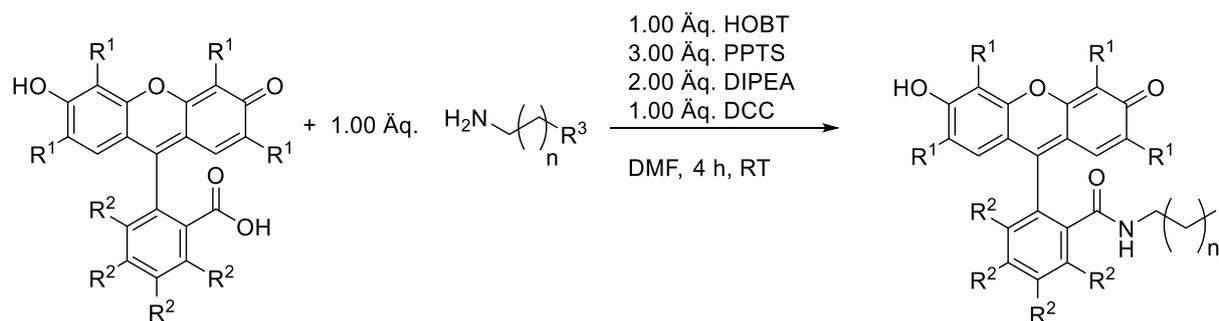
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.05 – 1.14 (m, 9 H), 1.13 – 1.25 (m, 18 H), 1.53 – 1.57 (m, 2 H), 2.83 – 2.87 (m, 2 H), 2.90 – 3.00 (m, 2 H), 3.12 – 3.19 (m, 6 H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 09.1 (3 CH₃), 20.4 (CH₂), 25.2 (CH₂), 25.5 (CH₂), 26.8 (CH₂), 27.6 (CH₂), 27.7 (CH₂), 27.9 (CH₂), 28.0 (CH₂), 28.1 (CH₂), 28.2 (CH₂), 39.4 (CH₂), 46.6 (CH₂), 52.3 (CH₂), 56.5 (CH₂), 56.6 (CH₂).

MS (ESI, positive ion): 359 ([M+H]⁺, 100 %).

IR 795.7 (s), 825.4 (m), 871.5 (w), 1007.3 (w), 1137.3 (m), 1179.5 (w), 1328.3 (w), 1392.8 (m), 1408.9 (m), 1471.3 (m), 1593.8 (w), 1674.0 (s), 1710.0 (w), 2909.2 (w), 2.997.7 (w).

5.3.3.2 Allgemeine Synthesevorschrift AS7



In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden 1.00 Äq. Xanthenfarbstoff in 10 ml DMF vorgelegt. Anschließend wurden 1.00 Äq. 1-Hydroxybenzotriazol (HOBT), 3.00 Äq. Pyridinium *p*-Toluolsulfonsäure (PPTS), 2.00 Äq. Diisopropylethylamin (DIPEA), 1.00 Äq. Dicyclohexylcarbodiimid (DCC), sowie 1.00 Äq. eines Alkylamins hinzugefügt. Das Gemisch wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Zum Abbruch der Reaktion wurde ein Gemisch aus 30 ml Wasser und 0.50 ml Essigsäure der Reaktion beigemischt. Dies wurde in einen Scheidetrichter überführt und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfit getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus Dichlormethan/Aceton im Verhältnis 10:1.

Tabelle 87: Darstellung der synthetisierten Xanthenfarbstoff-Derivate 3.

Eintrag	Xanthenfarbstoff 5, 6	Alkylamin 30	Isolierte Ausbeute 32
1	Eosin Y		
	6 0.69 g (1.00 mmol)	30e 0.13 g (1.00 mmol)	32a 0.27 g, 35 % (0.35 mmol)

Eintrag	Xanthenfarbstoff 5, 6	Alkylamin 30	Isolierte Ausbeute 32
2	Eosin Y		
	6 0.69 g (1.00 mmol)	30f 0.19 g (1.00 mmol)	32b 0.35 g, 42 % (0.42 mmol)
3	Eosin Y		
	6 0.69 g (1.00 mmol)	30g 0.24 g (1.00 mmol)	32c 0.45 g, 50 % (0.50 mmol)
4	Bengalrosa		
	5 0.69 g (1.00 mmol)	30e 0.13 g (1.00 mmol)	32d 0.27 g, 25 % (0.25 mmol)
5	Bengalrosa		
	5 0.69 g (1.00 mmol)	30f 0.19 g (1.00 mmol)	32e 0.43 g, 38 % (0.38 mmol)

Eintrag	Xanthenfarbstoff 5, 6	Alkylamin 30	Isolierte Ausbeute 32
6	Bengalrosa		
	5 0.69 g (1.00 mmol)	30g 0.24 g (1.00 mmol)	32f 0.54 g, 45 % (0.45 mmol)
7*	Eosin Y		
	6 0.69 g (1.00 mmol)	30h 0.24 g (1.00 mmol)	32g 0.53 g, 70 % (0.70 mmol)
8*	Eosin Y		
	6 0.69 g (1.00 mmol)	30i 0.20 g (1.00 mmol)	32h 0.47 g, 54 % (0.54 mmol)
9*	Eosin Y		
	6 0.69 g (1.00 mmol)	30c 0.28 g (1.00 mmol)	32i 0.45 g, 53 % (0.53 mmol)

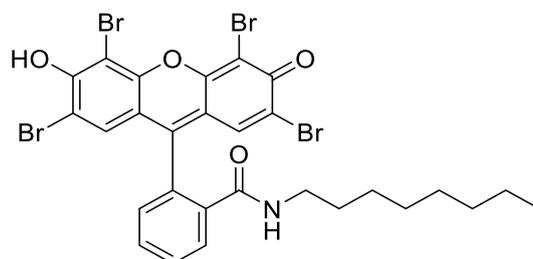
Eintrag	Xanthenfarbstoff 5, 6	Alkylamin 30	Isolierte Ausbeute 32
10*	Eosin Y		
	6 0.69 g (1.00 mmol)	30d 0.23 g (1.00 mmol)	32j 0.26 g, 29 % (0.29 mmol)
11*	Eosin Y		
	6 0.69 g (1.00 mmol)	30a 0.21 g (1.00 mmol)	31k 0.27 g, 31 % (0.31 mmol)
12*	Eosin Y		
	6 0.69 g (1.00 mmol)	30a 0.21 g (1.00 mmol)	32l 0.17 g, 34 % (0.29 mmol)
13*	Eosin Y		
	6 0.69 g (1.00 mmol)	30b 0.22 g (1.00 mmol)	32m 0.17 g, 19 % (0.19 mmol)

Eintrag	Xanthenfarbstoff 5, 6	Alkylamin 30	Isolierte Ausbeute 32
14*	Eosin Y		
	6	11b	32n
	0.69 g (1.00 mmol)	0.22 g (1.00 mmol)	0.21 g, 25 % (0.25 mmol)

*Saure oder basische Aufarbeitung durch Extraktion.

5.3.3.2.1 Spektroskopische Daten AS7

N-Octyl-2-(2,4,5,7-tetrabromo-6-hydroxy-3-oxo-3H-xanthen-9-yl)benzamid



32a

[754.85 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Es konnten 0.27 g des Produktes in Form eines farblosen Feststoffs isoliert werden.

R_f (Dichlormethan/Aceton, 5:1): 0.26.

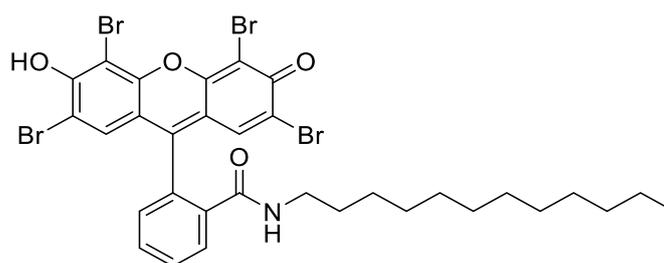
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.88 – 0.95 (t, 3 H), 1.02 – 1.45 (m, 8 H), 1.69 – 1.72 (m, 2 H), 1.91 – 2.03 (m, 2 H), 3.01 – 3.10 (m, 2 H), 4.71 (s, 1 H), 6.69 (s, 2 H), 6.92 – 6.99 (m, 1 H), 7.48 – 7.50 (m, 2 H), 7.90 – 7.99 (m, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 25.3 (CH₃), 25.9 (CH₂), 26.0 (CH₂), 27.0 (CH₂), 28.6 (CH₂), 31.0 (CH₂), 34.1 (CH₂), 41.1 (CH₂), 100.5 (C_{quart}), 106.6 (C_{quart}), 111.9 (2 C_{quart}), 112.6 (2 C_{quart}), 113.0 (CH), 123.8 (CH), 124.0 (CH), 129.9 (CH), 130.2 (CH), 130.5 (CH), 133.9 (C_{quart}), 148.8 (C_{quart}), 152.2 (C_{quart}), 152.9 (C_{quart}), 158.9 (C_{quart}), 168.9 (C_{quart}), 171.1 (C_{quart}), 174.1 (C_{quart}).

MS (ESI, positive ion): 755 ([M+H]⁺, 100 %).

IR 698.5 (s), 701.3 (m), 755.7 (w), 782.5 (w), 871.5 (w), 961.2 (w), 1067.3 (w), 1237.3 (m), 1279.1 (w), 1317.9 (w), 1392.8 (m), 1408.9 (m), 1471.3 (m), 1593.8 (w), 1674.0 (s), 1680.7 (w), 2921.3 (w), 3197.7 (w).

HR-MS: Masse berechnet für [C₂₈H₂₅Br₄NO₄]⁺: 754.8517, Gef. 754.8519.

N-Dodecyl-2-(2,4,5,7-tetrabromo-6-hydroxy-3-oxo-3H-xanthen-9-yl)benzamid**32b**

[810.91 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Es konnten 0.35 g des Produktes in Form eines farblosen Feststoffs isoliert werden.

R_f (Dichlormethan/Aceton, 5:1): 0.25.

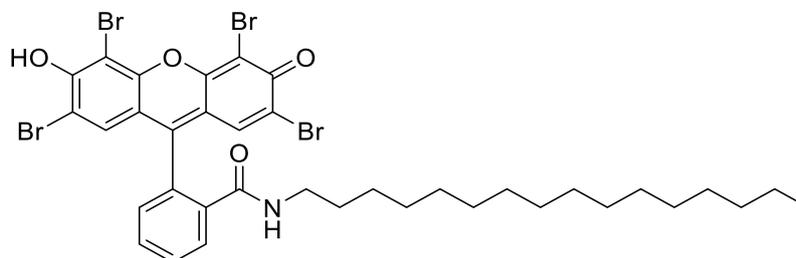
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.78 – 0.82 (t, 3 H), 0.90 – 1.29 (m, 18 H), 1.57 – 1.64 (m, 2 H), 1.70 – 1.75 (m, 2 H), 3.02 – 3.10 (m, 2 H), 6.65 (s, 2 H), 7.23 – 7.28 (m, 1 H), 7.58 – 7.67 (m, 2), 7.82 – 7.91 (m, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 17.8 (CH₃), 26.4 (CH₂), 26.5 (CH₂), 30.7 (CH₂), 30.8 (CH₂), 31.0 (CH₂), 32.0 (CH₂), 32.1 (CH₂), 32.8 (CH₂), 33.2 (CH₂), 33.4 (CH₂), 44.2 (CH₂), 103.7 (2 C_{quart}), 109.8 (2 C_{quart}), 116.7 (CH), 127.3 (CH), 127.5 (CH), 129.9 (CH), 130.2 (CH), 130.5 (CH), 133.3 (C_{quart}), 133.8 (C_{quart}), 133.9 (C_{quart}), 137.3 (C_{quart}), 152.3 (C_{quart}), 152.4 (C_{quart}), 155.7 (C_{quart}), 156.1 (C_{quart}) 172.2 (C_{quart}), 172.3 (C_{quart}).

MS (ESI, positive ion): 811 ([M+H]⁺, 100 %).

IR 710.8 (s), 748.4 (m), 764.2 (w), 844.0 (w), 890.5 (w), 980.7 (w), 1068.8 (w), 1090.4 (w), 1131.7 (m), 1190.1 (s), 1221.9 (w), 1328.6 (m), 1407.0 (m), 1466.2 (m), 1593.8 (w), 1672.3 (s), 1707.6 (w), 2854.0 (w), 2924.7 (w), 3204.6 (w).

HR-MS: Masse berechnet für [C₃₂H₃₃Br₄NO₄]⁺: 810.9143, Gef. 810.9143.

N-Hexadecyl-2-(2,4,5,7-tetrabromo-6-hydroxy-3-oxo-3H-xanthen-9-yl)benzamid**32c**

[866.97 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Es konnten 0.45 g des Produktes in Form eines farblosen Feststoffs isoliert werden.

R_f (Dichlormethan/Aceton, 5:1): 0.26.

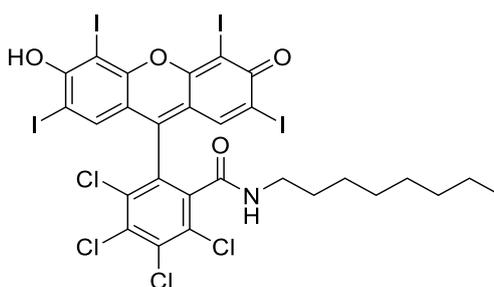
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.75 – 0.81 (t, 3 H), 0.98 – 1.25 (m, 24 H), 1.61 – 1.68 (m, 2 H), 1.80 – 1.89 (m, 2 H), 3.01 – 3.09 (m, 2 H), 4.32 (s, 1 H), 6.72 (s, 2 H), 6.91 – 6.99 (m, 1 H), 7.45 – 7.52 (m, 2 H), 7.88 – 7.95 (m, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 14.1 (CH₃), 22.7 (CH₂), 22.9 (CH₂), 25.2 (CH₂), 27.0 (CH₂), 28.3 (CH₂), 28.6 (CH₂), 29.1 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.5 (CH₂), 29.6 (CH₂), 29.7 (CH₂), 29.8 (CH₂), 31.0 (CH₂), 34.1 (CH₂), 40.9 (CH₂), 99.0 (C_{quart}), 105.6 (C_{quart}), 110.9 (2 C_{quart}), 112.3 (2 C_{quart}), 113.8 (CH), 123.4 (CH), 123.7 (CH), 129.5 (CH), 130.0 (CH), 130.3 (CH), 133.3 (C_{quart}), 148.1 (C_{quart}), 150.9 (C_{quart}), 151.9 (C_{quart}), 159.6 (C_{quart}), 162.7 (C_{quart}) 170.8 (C_{quart}), 171.1 (C_{quart}).

MS (ESI, positive ion): 867 ([M+H]⁺, 100 %).

IR 714.6 (s), 756.9 (m), 771.2 (w), 874.4 (w), 889.8 (w), 949.3 (w), 1071.8 (w), 1098.3 (w), 1179.1 (m), 1209.1 (s), 1234.5 (w), 1319.3 (m), 1417.9 (m), 1456.2 (m), 1594.7 (w), 1681.1 (s), 1717.8 (w), 2849.2 (w), 2918.6 (w), 3224.5 (w).

2,3,4,5-Tetrachloro-6-(6-hydroxy-2,4,5,7-tetraiodo-3-oxo-3H-xanthen-9-yl)-N-octylbenzamid



32d

[1082.47 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Es konnten 0.27 g des Produktes in Form eines farblosen Feststoffs isoliert werden.

R_f (Dichlormethan/Aceton, 5:1): 0.26.

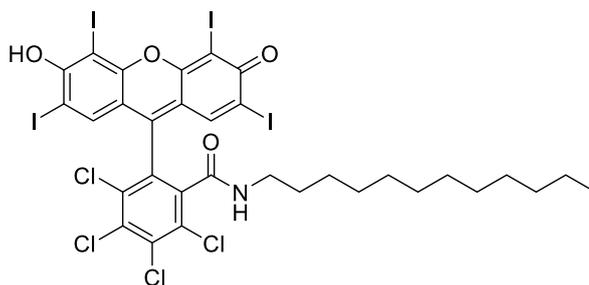
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.86 – 0.91 (m, 3 H), 1.25 – 1.49 (m, 10 H), 1.56 – 1.58 (m, 2 H), 3.31 – 3.39 (m, 2 H), 7.33 (s, 1 H), 7.62 (s, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 17.2 (CH₃), 25.6 (CH₂), 25.8 (CH₂), 26.7 (CH₂), 28.3 (CH₂), 31.2 (CH₂), 32.1 (CH₂), 40.7 (CH₂), 65.2 (C_{quart}), 79.3 (C_{quart}), 83.9 (C_{quart}), 94.5 (C_{quart}), 113.2 (C_{quart}), 123.7 (C_{quart}), 124.4 (C_{quart}), 129.6 (C_{quart}), 131.2 (C_{quart}), 131.2 (C_{quart}), 133.7 (C_{quart}), 146.9 (C_{quart}), 150.7 (C_{quart}), 151.2 (C_{quart}), 156.7 (C_{quart}), 169.0 (C_{quart}) 170.2 (C_{quart}), 173.1 (C_{quart}).

MS (ESI, positive ion): 1083 ([M+H]⁺, 100 %).

IR 698.5 (s), 701.3 (m), 755.7 (w), 782.5 (w), 871.5 (w), 961.2 (w), 1067.3 (w), 1237.3 (m), 1279.1 (w), 1317.9 (w), 1392.8 (m), 1408.9 (m), 1471.3 (m), 1593.8 (w), 1674.0 (s), 1680.7 (w), 2921.3 (w), 3197.7 (w).

2,3,4,5-Tetrachloro-N-dodecyl-6-(6-hydroxy-2,4,5,7-tetraiodo-3-oxo-3H-xanthen-9-yl)benzamid



32e

[1138.70 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Es konnten 0.43 g des Produktes in Form eines farblosen Feststoffs isoliert werden.

R_f (Dichlormethan/Aceton, 5:1): 0.26.

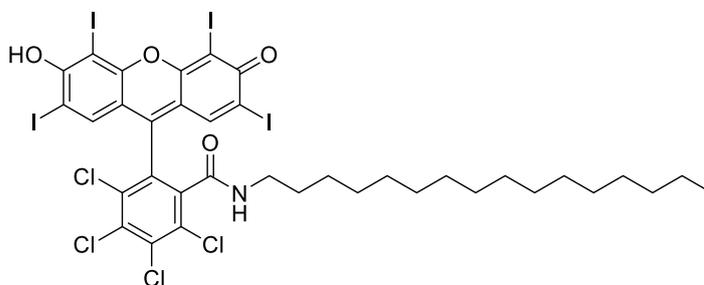
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 0.82 – 0.89 (m, 3 H), 1.21 – 1.41 (m, 18 H), 1.46 – 1.50 (m, 2 H), 3.06 – 3.13 (m, 2 H), 7.68 (s, 1 H), 7.83 (s, 1 H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 16.5 (CH_3), 24.9 (CH_2), 25.2 (CH_2), 25.9 (CH_2), 26.1 (CH_2), 26.2 (CH_2), 26.4 (CH_2), 27.3 (CH_2), 28.7 (CH_2), 30.6 (CH_2), 31.4 (CH_2), 41.0 (CH_2), 65.9 (C_{quart}), 80.3 (C_{quart}), 82.1 (C_{quart}), 92.8 (C_{quart}), 112.8 (C_{quart}), 123.0 (C_{quart}), 124.2 (C_{quart}), 128.7 (C_{quart}), 130.9 (C_{quart}), 131.3 (C_{quart}), 134.5 (C_{quart}), 144.8 (C_{quart}), 151.0 (C_{quart}), 151.1 (C_{quart}), 155.1 (C_{quart}), 167.3 (C_{quart}), 170.1 (C_{quart}), 172.9 (C_{quart}).

MS (ESI, positive ion): 1139 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100 %).

IR 700.3 (s), 721.5 (m), 778.1 (w), 789.3 (w), 843.2 (w), 879.2 (w), 991.3 (w), 998.2 (w), 1123.2 (w), 1283.3 (m), 1297.2 (w), 1300.2 (w), 1359.0 (m), 1398.1 (m), 1457.3 (m), 1583.5 (w), 1644.0 (s), 1702.7 (w), 2923.1 (w), 3065.7 (w).

2,3,4,5-Tetrachloro-N-hexadecyl-6-(6-hydroxy-2,4,5,7-tetraiodo-3-oxo-3H-xanthen-9-yl)benzamid



32f

[1194.11 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Es konnten 0.54 g des Produktes in Form eines farblosen Feststoffs isoliert werden.

R_f (Dichlormethan/Aceton, 5:1): 0.26.

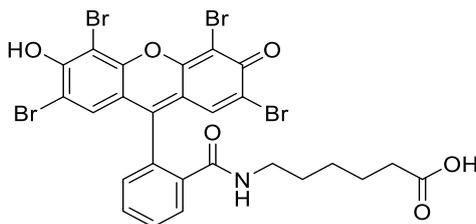
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.79 – 0.83 (m, 3 H), 1.31 – 1.49 (m, 26 H), 1.51 – 1.54 (m, 2 H), 3.15 – 3.19 (m, 2 H), 7.82 (s, 1 H), 8.01 (s, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 14.5 (CH₃), 22.2 (CH₂), 22.3 (CH₂), 22.4 (CH₂), 24.6 (CH₂), 25.0 (CH₂), 25.3 (CH₂), 25.5 (CH₂), 26.0 (CH₂), 26.2 (CH₂), 26.3 (CH₂), 27.7 (CH₂), 28.5 (CH₂), 30.1 (CH₂), 31.0 (CH₂), 40.5 (CH₂), 67.1 (C_{quart}), 81.1 (C_{quart}), 82.2 (C_{quart}), 91.7 (C_{quart}), 113.4 (C_{quart}), 122.8 (C_{quart}), 123.6 (C_{quart}), 128.7 (C_{quart}), 131.2 (C_{quart}), 131.3 (C_{quart}), 134.6 (C_{quart}), 146.9 (C_{quart}), 151.0 (C_{quart}), 151.1 (C_{quart}), 154.1 (C_{quart}), 167.6 (C_{quart}) 170.7 (C_{quart}), 171.2 (C_{quart}).

MS (ESI, positive ion): 1195 ([M+H]⁺, 100 %).

IR 643.3 (s), 691.3 (m), 715.9 (w), 772.3 (w), 891.4 (w), 942.1 (w), 1117.9 (w), 1259.6 (m), 1282.0 (w), 1321.0 (w), 1352.5 (m), 1472.9 (m), 1533.5 (w), 1671.8 (s), 1676.1 (w), 2922.2 (w), 3200.1 (w).

6-(2-(2,4,5,7-Tetrabromo-6-hydroxy-3-oxo-3H-xanthen-9-yl)benzamido)hexansäure



32g

[756.79 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Es konnten 0.53 g des Produktes in Form eines farblosen Feststoffs isoliert werden.

R_f (Dichlormethan/Aceton, 5:1): 0.24.

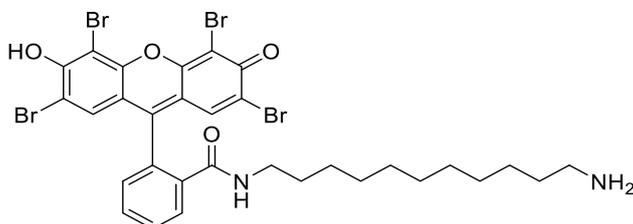
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.19 – 1.23 (m, 2 H), 1.25 – 1.28 (m, 4 H), 2.23 – 2.27 (m, 2 H), 3.29 – 3.32 (m, 2 H), 7.29 – 7.35 (m, 2 H), 7.39 – 7.43 (m, 1 H), 7.49 – 7.53 (m, 2 H), 7.91 – 7.96 (m, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 22.5 (CH₂), 25.9 (CH₂), 27.3 (CH₂), 28.5 (CH₂), 40.7 (CH₂), 96.9 (C_{quart}), 103.2 (C_{quart}), 112.9 (2 C_{quart}), 113.0 (2 C_{quart}), 114.1 (CH), 123.6 (CH), 123.9 (CH), 127.8 (CH), 129.9 (CH), 130.1 (CH), 132.7 (C_{quart}), 149.1 (C_{quart}), 151.6 (C_{quart}), 152.0 (C_{quart}), 157.1 (C_{quart}), 169.9 (C_{quart}) 170.1 (C_{quart}), 174.1 (C_{quart}), 178.4 (C_{quart}).

MS (ESI, positive ion): 758 ([M+H]⁺, 100 %).

IR 672.3 (s), 731.5 (m), 751.2 (w), 761.1 (w), 908.2 (w), 938.0 (w), 991.7 (w), 1038.9 (w), 1198.4 (m), 1250.2 (w), 1297.3 (w), 1350.1 (m), 1437.9 (m), 1479.1 (m), 1558.8 (w), 1691.2 (s), 1675.0 (w), 2928.1 (w), 3120.6 (w).

***N*-(11-aminoundecyl)-2-(2,4,5,7-tetrabromo-6-hydroxy-3-oxo-3*H*-xanthen-9-yl)benzamid**



32h

[811.91 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Es konnten 0.45 g des Produktes in Form eines farblosen Feststoffs isoliert werden.

R_f (Dichlormethan/Aceton, 5:1): 0.26.

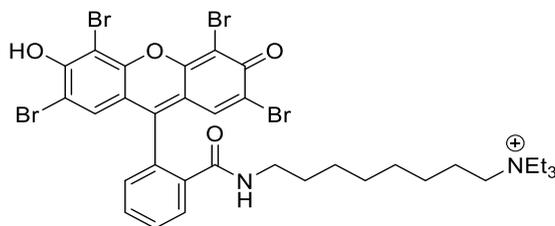
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 2.60 – 2.67 (m, 6 H), 3.51 – 3.59 (m, 2 H), 6.89 – 6.93 (m, 2 H), 7.29 – 7.33 (m, 1 H), 7.57 – 7.62 (m, 2 H), 7.76 – 7.81 (m, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 39.6 (CH₂), 40.2 (CH₂), 52.2 (CH₂), 52.7 (CH₂), 98.7 (C_{quart}), 102.3 (C_{quart}), 110.3 (2 C_{quart}), 112.2 (2 C_{quart}), 113.3 (CH), 123.3 (CH), 123.8 (CH), 130.1 (CH), 130.2 (CH), 130.5 (CH), 132.1 (C_{quart}), 146.7 (C_{quart}), 150.1 (C_{quart}), 150.5 (C_{quart}), 157.9 (C_{quart}), 169.0 (C_{quart}) 171.2 (C_{quart}), 172.3 (C_{quart}).

MS (ESI, positive ion): 729 ([M+H]⁺, 100 %).

IR 651.8 (s), 721.4 (m), 769.1 (w), 791.2 (w), 826.9 (w), 910.3 (w), 1141.9 (w), 1291.3 (m), 1301.1 (w), 1361.8 (w), 1382.7 (m), 1429.3 (m), 1493.1 (m), 1601.7 (w), 1659.0 (s), 1682.9 (w), 2919.6 (w), 3077.1 (w), 3346.7 (m).

***N,N,N*-triethyl-8-(2-(2,4,5,7-tetrabromo-6-hydroxy-3-oxo-3*H*-xanthen-9-yl)benzamido)octan-1-aminium**



32i

[854.96 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Es konnten 0.45 g des Produktes in Form eines farblosen Feststoffs isoliert werden.

R_f (Dichlormethan/Aceton, 5:1): 0.26.

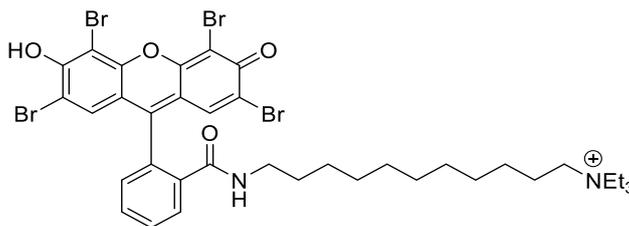
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.83 – 8.9 (m, 9 H), 0.92 – 1.25 (m, 6 H), 1.36 – 1.40 (m, 14 H), 3.11 – 3.16 (m, 2 H), 6.83 – 6.87 (m, 2 H), 7.27 – 7.31 (m, 1 H), 7.51 – 7.55 (m, 2 H), 7.76 – 7.80 (m, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 14.0 (CH₃), 14.1 (CH₃), 14.1 (CH₃), 22.7 (CH₂), 25.8 (CH₂), 28.1 (CH₂), 29.9 (CH₂), 32.8 (CH₂), 32.9 (CH₂), 33.1 (CH₂), 33.6 (CH₂), 34.0 (CH₂), 64.1 (CH₂), 66.1 (CH₂), 98.7 (C_{quart}), 100.3 (C_{quart}), 110.3 (2 C_{quart}), 112.2 (2 C_{quart}), 113.3 (CH), 123.3 (CH), 123.8 (CH), 130.1 (CH), 130.2 (CH), 130.5 (CH), 132.1 (C_{quart}), 146.7 (C_{quart}), 150.1 (C_{quart}), 150.5 (C_{quart}), 157.9 (C_{quart}), 169.0 (C_{quart}) 171.2 (C_{quart}), 172.3 (C_{quart}).

MS (ESI, positive ion): 855 ([M+H]⁺, 100 %).

IR 649.2 (s), 725.4 (m), 762.8 (w), 783.1 (w), 829.0 (w), 918.2 (w), 1052.2 (w), 1129.2 (w), 1234.3 (m), 1391.1 (w), 1392.8 (w), 1402.6 (m), 1429.3 (m), 1492.7 (m), 1584.6 (w), 1612.6 (w), 1668.0 (s), 16902.3 (w), 2919.5 (w), 3064.2 (w), 3385.2 (m).

***N,N,N*-triethyl-11-(2-(2,4,5,7-tetrabromo-6-hydroxy-3-oxo-3*H*-xanthen-9-yl)benzamido)undecan-1-aminium**



32j

[897.01 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Es konnten 0.26 g des Produktes in Form eines farblosen Feststoffs isoliert werden.

R_f (Dichlormethan/Aceton, 5:1): 0.26.

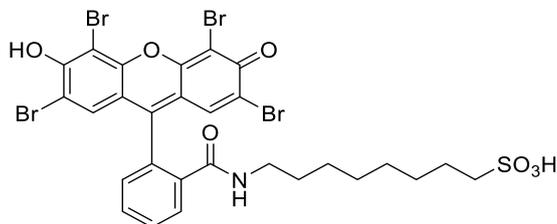
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.83 – 8.87 (m, 9 H), 1.02 – 1.34 (m, 18 H), 1.35 – 1.37 (m, 6 H), 1.82 – 1.85 (m, 2 H), 3.11 – 3.16 (m, 2 H), 6.83 – 6.87 (m, 2 H), 7.25 – 7.29 (m, 1 H), 7.81 – 7.85 (m, 2 H), 8.21 – 8.26 (m, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 14.0 (CH₃), 14.1 (CH₃), 14.1 (CH₃), 22.7 (CH₂), 25.8 (CH₂), 28.1 (CH₂), 29.9 (CH₂), 32.8 (CH₂), 32.9 (CH₂), 33.1 (CH₂), 33.5 (CH₂), 33.6 (CH₂), 33.7 (CH₂), 33.8 (CH₂), 34.0 (CH₂), 64.1 (CH₂), 66.1 (CH₂), 98.7 (C_{quart}), 100.3 (C_{quart}), 110.3 (2 C_{quart}), 112.2 (2 C_{quart}), 113.3 (CH), 123.3 (CH), 123.8 (CH), 130.1 (CH), 130.2 (CH), 130.5 (CH), 132.1 (C_{quart}), 146.7 (C_{quart}), 150.1 (C_{quart}), 150.5 (C_{quart}), 157.9 (C_{quart}), 169.0 (C_{quart}) 171.2 (C_{quart}), 172.3 (C_{quart}).

MS (ESI, positive ion): 898 ([M+H]⁺, 100 %).

IR 652.7 (s), 727.8 (m), 772.1 (w), 791.2 (w), 826.9 (w), 917.7 (w), 1141.9 (w), 1291.3 (m), 1311.3 (w), 1359.2 (w), 1372.7 (m), 1403.8 (w), 1419.7 (m), 1457.9 (m), 1601.7 (w), 1658.7 (s), 1674.0 (w), 2915.6 (w), 2967.0 (w).

8-(2-(2,4,5,7-Tetrabromo-6-hydroxy-3-oxo-3H-xanthen-9-yl)benzamido)octan-1-sulfonsäure



32k

[834.81 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Es konnten 0.27 g des Produktes in Form eines farblosen Feststoffs isoliert werden.

R_f (Dichlormethan/Aceton, 5:1): 0.26.

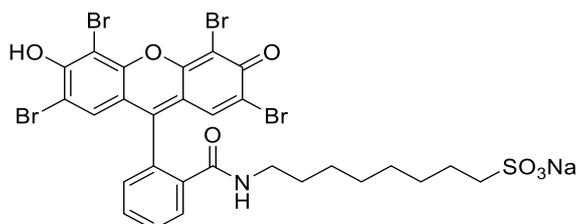
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.12 – 1.25 (m, 8 H), 1.45 – 1.49 (m, 2 H), 1.52 – 1.58 (m, 2 H), 2.92 – 2.97 (m, 2 H), 3.50 – 3.55 (m, 2 H), 7.09 – 7.13 (m, 2 H), 7.27 – 7.31 (m, 1 H), 7.57 – 7.62 (m, 2 H), 7.73 – 7.79 (m, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 24.9 (CH₂), 25.7 (CH₂), 28.1 (CH₂), 33.8 (CH₂), 39.3 (CH₂), 40.1 (CH₂), 40.3 (CH₂), 52.2 (CH₂), 101.1 (C_{quart}), 101.2 (C_{quart}), 107.2 (2 C_{quart}), 107.3 (2 C_{quart}), 113.4 (CH), 123.3 (CH), 124.3 (CH), 129.8 (CH), 129.9 (CH), 130.4 (CH), 133.8 (C_{quart}), 148.4 (C_{quart}), 148.5 (C_{quart}), 151.9 (C_{quart}), 157.9 (C_{quart}), 167.0 (C_{quart}) 171.2 (C_{quart}), 172.3 (C_{quart}).

MS (ESI, positive ion): 835 ([M+H]⁺, 100 %).

IR 644.5 (s), 757.3 (m), 779.2 (w), 797.3 (w), 827.0 (w), 917.4 (w), 943.0 (w), 1083.3 (w), 1174.1 (w), 1291.3 (m), 1301.1 (w), 1361.8 (w), 1382.7 (m), 1429.3 (m), 1493.1 (m), 1609.3 (w), 1649.8 (s), 1662.9 (w), 2876.9 (w), 2919.6 (w).

Natrium-8-(2-(2,4,5,7-tetrabromo-6-hydroxy-3-oxo-3H-xanthen-9-yl)benzamido)octan-1-sulfonat



32l

[856.79 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Es konnten 0.17 g des Produktes in Form eines farblosen Feststoffs isoliert werden.

R_f (Dichlormethan/Aceton, 5:1): 0.26.

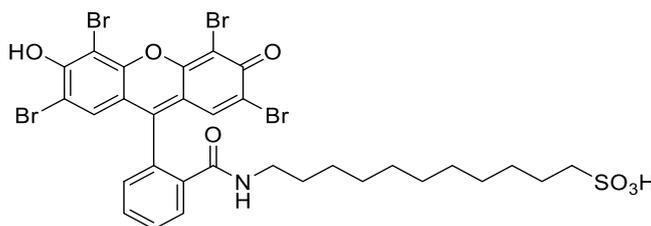
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.10 – 1.24 (m, 8 H), 1.51 – 1.54 (m, 2 H), 1.58 – 1.62 (m, 2 H), 2.93 – 2.96 (m, 2 H), 3.51 – 3.55 (m, 2 H), 7.13 – 7.16 (m, 2 H), 7.29 – 7.32 (m, 1 H), 7.57 – 7.62 (m, 2 H), 7.75 – 7.81 (m, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 24.7 (CH₂), 25.6 (CH₂), 28.1 (CH₂), 33.7 (CH₂), 39.1 (CH₂), 40.2 (CH₂), 40.3 (CH₂), 52.1 (CH₂), 101.0 (C_{quart}), 101.2 (C_{quart}), 107.2 (2 C_{quart}), 107.3 (2 C_{quart}), 113.5 (CH), 123.6 (CH), 124.3 (CH), 129.7 (CH), 129.9 (CH), 131.2 (CH), 133.8 (C_{quart}), 148.3 (C_{quart}), 148.4 (C_{quart}), 151.8 (C_{quart}), 157.9 (C_{quart}), 167.1 (C_{quart}), 171.2 (C_{quart}), 172.3 (C_{quart}).

MS (ESI, positive ion): 857 ([M+H]⁺, 100 %).

IR 715.7 (m), 765.2 (w), 792.4 (w), 829.5 (w), 910.3 (w), 943.2 (w), 1261.9 (w), 1294.2 (m), 1311.3 (w), 1362.8 (w), 1382.7 (m), 1454.8 (m), 1493.1 (m), 1601.7 (w), 1659.0 (s), 1682.9 (w), 2919.6 (w), 3077.1 (w), 3346.7 (m).

11-(2-(2,4,5,7-Tetrabromo-6-hydroxy-3-oxo-3H-xanthen-9-yl)benzamido)undecan-1-sulfonsäure



32m

[876.76 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Es konnten 0.17 g des Produktes in Form eines farblosen Feststoffs isoliert werden.

R_f (Dichlormethan/Aceton, 5:1): 0.26.

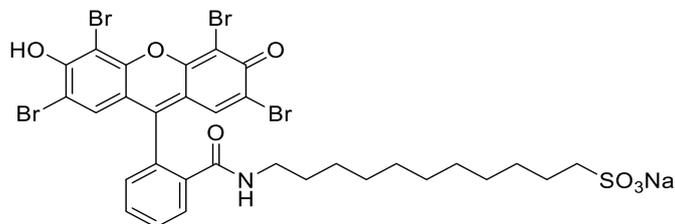
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.12 – 1.25 (m, 14 H), 1.45 – 1.49 (m, 2 H), 1.52 – 1.58 (m, 2 H), 2.92 – 2.97 (m, 2 H), 3.50 – 3.55 (m, 2 H), 7.09 – 7.13 (m, 2 H), 7.27 – 7.31 (m, 1 H), 7.57 – 7.62 (m, 2 H), 7.73 – 7.79 (m, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 24.9 (CH₂), 25.7 (CH₂), 28.1 (CH₂), 28.3 (CH₂), 28.7 (CH₂), 28.9 (CH₂), 29.1 (CH₂), 33.8 (CH₂), 39.3 (CH₂), 40.2 (CH₂), 40.4 (CH₂), 52.2 (CH₂), 101.1 (C_{quart}), 101.2 (C_{quart}), 107.2 (2 C_{quart}), 107.3 (2 C_{quart}), 113.4 (CH), 123.3 (CH), 124.3 (CH), 129.8 (CH), 129.9 (CH), 130.4 (CH), 133.8 (C_{quart}), 148.2 (C_{quart}), 148.4 (C_{quart}), 151.7 (C_{quart}), 157.8 (C_{quart}), 167.2 (C_{quart}), 171.0 (C_{quart}), 172.1 (C_{quart}).

MS (ESI, positive ion): 877 ([M+H]⁺, 100 %).

IR 635.0 (s), 684.3 (w), 742.9 (m), 774.9 (w), 792.0 (w), 826.9 (w), 910.3 (w), 1141.9 (w), 1291.3 (m), 1301.1 (w), 1359.3 (w), 1372.7 (m), 1438.1 (m), 1492.0 (m), 1618.27 (w), 1669.9 (s), 1692.1 (w), 2919.6 (w), 3077.1 (w), 3346.7 (m).

Natrium-11-(2-(2,4,5,7-tetrabromo-6-hydroxy-3-oxo-3H-xanthen-9-yl)benzamido)undecan-1-sulfonat



32n

[898.84 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Es konnten 0.21 g des Produktes in Form eines farblosen Feststoffs isoliert werden.

R_f (Dichlormethan/Aceton, 5:1): 0.26.

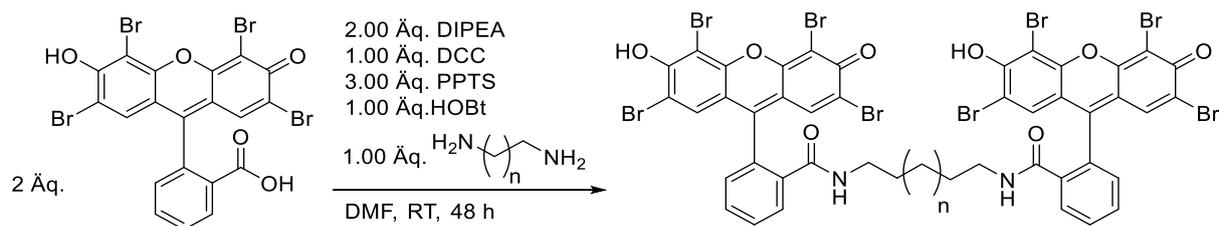
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.12 – 1.25 (m, 14 H), 1.45 – 1.49 (m, 2 H), 1.52 – 1.58 (m, 2 H), 2.92 – 2.97 (m, 2 H), 3.50 – 3.55 (m, 2 H), 7.09 – 7.13 (m, 2 H), 7.27 – 7.31 (m, 1 H), 7.57 – 7.62 (m, 2 H), 7.73 – 7.79 (m, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 24.7 (CH₂), 25.6 (CH₂), 28.1 (CH₂), 28.3 (CH₂), 28.7 (CH₂), 28.9 (CH₂), 29.1 (CH₂), 33.9 (CH₂), 39.3 (CH₂), 40.1 (CH₂), 40.3 (CH₂), 52.2 (CH₂), 101.1 (C_{quart}), 101.2 (C_{quart}), 109.2 (2 C_{quart}), 109.3 (2 C_{quart}), 113.4 (CH), 123.4 (CH), 124.1 (CH), 129.6 (CH), 129.8 (CH), 130.3 (CH), 133.7 (C_{quart}), 148.2 (C_{quart}), 148.4 (C_{quart}), 152.6 (C_{quart}), 157.8 (C_{quart}), 167.5 (C_{quart}), 171.0 (C_{quart}), 172.2 (C_{quart}).

MS (ESI, positive ion): 877 ([M+H]⁺, 100 %).

IR 640.4 (w), 659.6 (w), 738.4 (m), 758.2 (w), 786.0 (w), 826.0 (w), 911.4 (w), 1138.2 (w), 1145.0 (w), 1281.7 (m), 1315.8 (w), 1368.1 (w), 1389.0 (m), 1424.6 (m), 1494.2 (m), 1614.0 (w), 1663.2 (s), 1683.8 (w), 2857.9 (w), 2919.2 (w).

5.3.3.3 Allgemeine Synthesevorschrift AS8

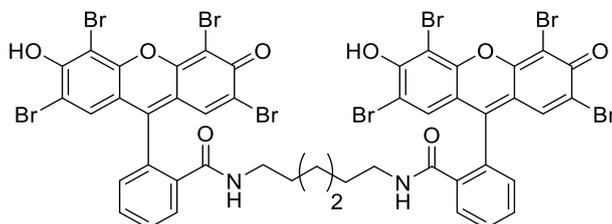


In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden 2.00 Äq. Xanthenfarbstoff in 10 ml DMF vorgelegt. Anschließend wurden 1.00 Äq. 1-Hydroxybenzotriazol (HOBt), 3.00 Äq. Pyridinium *p*-Toluolsulfonsäure (PPTS), 2.00 Äq. Diisopropylethylamin (DIPEA), 1.00 Äq. Dicyclohexylcarbodiimid (DCC), sowie 1.00 Äq. eines Alkylamins hinzugefügt. Das Gemisch wurde 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Zum Abbruch der Reaktion wurde ein Gemisch aus 30 ml Wasser und 0.50 ml Essigsäure der Reaktion beigegeben. Dies wurde in einen Scheidetrichter überführt und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfit getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus Dichlormethan/Aceton im Verhältnis 10:1.

Tabelle 88: Darstellung der synthetisierten Xanthenfarbstoff-Derivate 33.

Eintrag	Xanthenfarbstoff 6	Alkylamin 30	Isolierte Ausbeute 33
1	Eosin Y		
	3.00 g (4.40 mmol)	0.23 g (2.00 mmol)	1.57 g, 26 % (1.14 mmol)
2	Eosin Y		
	3.00 g (4.40 mmol)	0.40 g (2.00 mmol)	1.50 g, 23 % (1.00 mmol)

5.3.3.3.1 Spektroskopische Daten AS8

***N,N'*-(hexan-1,6-diyl)bis(2-(2,4,5,7-tetrabromo-6-hydroxy-3-oxo-3*H*-xanthen-9-yl)benzamid)****33a**

[1377.52 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Es konnten 1.57 g des Produktes in Form eines leicht rosa Feststoffs isoliert werden.

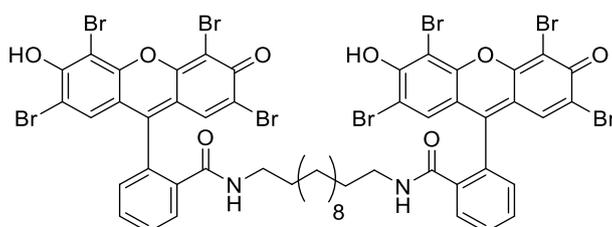
R_f (Dichlormethan/Aceton, 5:1): 0.28.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.19 – 1.23 (m, 4 H), 1.25 – 1.29 (m, 4 H), 3.28 – 3.31 (m, 4 H), 6.87 – 6.91 (m, 1 H), 7.16 – 7.20 (m, 2 H), 7.51 – 7.54 (m, 1 H), 7.76 – 7.81 (m, 2 H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 24.2 (CH₂), 27.3 (CH₂), 28.7 (CH₂), 29.4 (CH₂), 32.1 (CH₂), 44.5 (CH₂), 104.0 (2 C_{quart}), 110.1 (2 C_{quart}), 110.3 (2 C_{quart}), 112.2 (2 C_{quart}), 116.4 (2 CH), 123.3 (2 CH), 123.8 (2 CH), 127.2 (2 CH), 133.3 (2 CH), 133.7 (2 CH), 133.9 (2 C_{quart}), 137.4 (2 C_{quart}), 150.1 (2 C_{quart}), 152.3 (2 C_{quart}), 155.7 (2 C_{quart}), 156.5 (2 C_{quart}), 157.9 (2 C_{quart}), 169.0 (2 C_{quart}), 171.2 (2 C_{quart}), 172.3 (2 C_{quart}) ppm.

MS (ESI, positive ion): 1378 ([M+H]⁺, 100 %).

IR 613.4 (s), 649.3 (m), 772.9 (w), 778.1 (w), 827.4 (w), 959.0 (w), 1189.2 (w), 1228.3 (m), 1279.3 (w), 1314.1 (w), 1392.7 (m), 1459.0 (m), 1533.5 (w), 1619.7 (s), 1638.9 (w), 2991.3 (w), 3183.2 (w).

***N,N'*-(dodecan-1,12-diyl)bis(2-(2,4,5,7-tetrabromo-6-hydroxy-3-oxo-3*H*-xanthen-9-yl)benzamid)****33b**

[1449.52 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Es konnten 1.50 g des Produktes in Form eines leicht rosa Feststoffs isoliert werden.

R_f (Dichlormethan/Aceton, 5:1): 0.26.

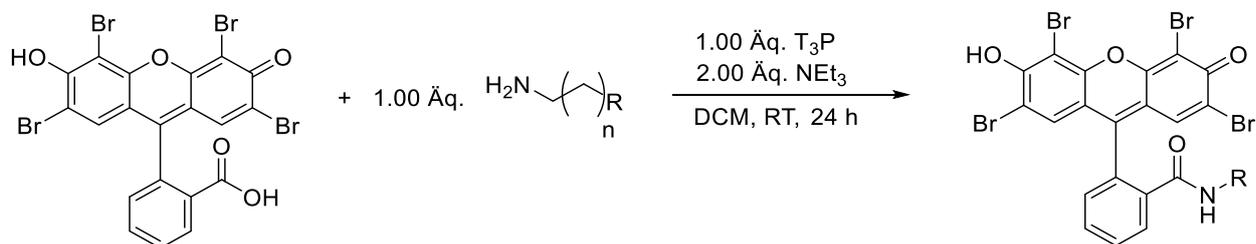
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.12 – 1.21 (m, 16 H), 1.22 – 1.27 (m, 4 H), 3.30 – 3.34 (m, 4 H), 6.93 – 6.98 (m, 1 H), 7.03 – 7.12 (m, 2 H), 7.46 – 7.50 (m, 1 H), 7.76 – 7.80 (m, 2 H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 21.2 (CH₂), 25.1 (CH₂), 26.1 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.9 (CH₂), 28.9 (CH₂), 29.1 (CH₂), 30.1 (CH₂), 30.2 (CH₂), 30.3 (CH₂), 31.7 (CH₂), 42.1 (CH₂), 107.3 (2 C_{quart}), 110.1 (2 C_{quart}), 110.2 (2 C_{quart}), 112.6 (2 C_{quart}), 116.8 (2 CH), 122.9 (2 CH), 123.2 (2 CH), 127.6 (2 CH), 132.2 (2 CH), 133.4 (2 CH), 134.0 (2 C_{quart}), 137.6 (2 C_{quart}), 148.5 (2 C_{quart}), 150.1 (2 C_{quart}), 152.3 (2 C_{quart}), 154.6 (2 C_{quart}), 158.9 (2 C_{quart}), 167.2 (2 C_{quart}) 170.3 (2 C_{quart}), 171.7 (2 C_{quart}) ppm.

MS (ESI, positive ion): 1450 ([M+H]⁺, 100 %).

IR 603.3 (s), 651.1 (m), 705.1 (w), 722.7 (w), 827.0 (w), 920.1 (w), 1208.2 (w), 1282.3 (m), 1299.9 (w), 1321.7 (w), 1382.1 (m), 1482.0 (m), 1582.4 (w), 1668.1 (s), 1691.3 (w), 2910.3 (w), 3172.4 (w).

5.3.3.4 Allgemeine Synthesevorschrift AS9

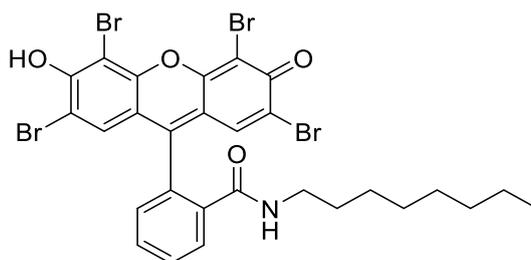


In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden bei einer Temperatur von 0 °C 2.00 Äq. Triethylamin (6.00 mmol) in 40 ml DCM vorgelegt. Eosin Y (3.00 mmol) wurde hinzugefügt und das Gemisch für eine Stunde gerührt. Anschließend wurden 1.00 Äq. T3P® (3.00 mmol) sowie 1.00 Äq. des Alkylamins (3.00 mmol) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur für 24 miteinander umgesetzt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels DC überprüft und nach Beendigung der Reaktion Wasser hinzugefügt. Dies wurde in einen Scheidetrichter überführt und die organische Phase extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Die Isolation des Produktes wurde über eine Säulenchromatographie durchgeführt, mit einem Eluenten bestehend aus Dichlormethan/Aceton im Verhältnis 10:1.

Tabelle 89: Darstellung der synthetisierten Xanthenfarbstoff-Derivate 32.

Eintrag	Xanthenfarbstoff 6	Alkylamin 30	Isolierte Ausbeute 32
1	Eosin Y		
	6 2.00 g (3.00 mmol)	30e 0.39 g (3.00 mmol)	32a 0.95 g, 42 % (1.26 mmol)
2	Eosin Y		
	6 2.00 g (3.00 mmol)	30f 0.56 g (3.00 mmol)	32b 1.25 g, 51 % (1.53 mmol)
3	Eosin Y		
	6 2.00 g (3.00 mmol)	30g 0.24 g (3.00 mmol)	32c 1.62 g, 62 % (1.86 mmol)

5.3.3.4.1 Spektroskopische Daten AS9

N-Octyl-2-(2,4,5,7-tetrabromo-6-hydroxy-3-oxo-3H-xanthen-9-yl)benzamid**32a**

[759.12 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS9**. Es konnten 0.95 g des Produktes in Form eines farblosen Feststoffs isoliert werden.

R_f (Dichlormethan/Aceton, 5:1): 0.26.

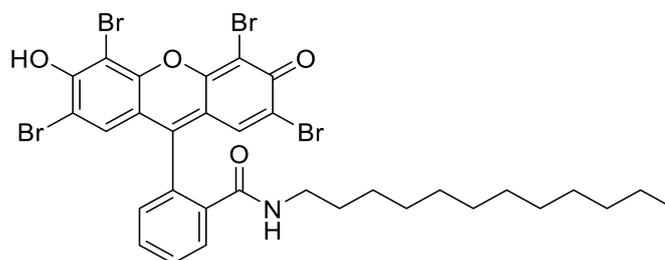
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.88 – 0.95 (t, 3 H), 1.02 – 1.45 (m, 8 H), 1.69 – 1.72 (m, 2 H), 1.91 – 2.03 (m, 2 H), 3.01 – 3.10 (m, 2 H), 4.71 (s, 1 H), 6.69 (s, 2 H), 6.92 – 6.99 (m, 1 H), 7.48 – 7.50 (m, 2 H), 7.90 – 7.99 (m, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 25.3 (CH₃), 25.9 (CH₂), 26.0 (CH₂), 27.0 (CH₂), 28.6 (CH₂), 31.0 (CH₂), 34.1 (CH₂), 41.1 (CH₂), 100.5 (C_{quart}), 106.6 (C_{quart}), 111.9 (2 C_{quart}), 112.6 (2 C_{quart}), 113.0 (CH), 123.8 (CH), 124.0 (CH), 129.9 (CH), 130.2 (CH), 130.5 (CH), 133.9 (C_{quart}), 148.8 (C_{quart}), 152.2 (C_{quart}), 152.9 (C_{quart}), 158.9 (C_{quart}), 168.9 (C_{quart}), 171.1 (C_{quart}), 174.1 (C_{quart}).

MS (ESI, positive ion): 760 ([M+H]⁺, 100 %).

IR 698.5 (s), 701.3 (m), 755.7 (w), 782.5 (w), 871.5 (w), 961.2 (w), 1067.3 (w), 1237.3 (m), 1279.1 (w), 1317.9 (w), 1392.8 (m), 1408.9 (m), 1471.3 (m), 1593.8 (w), 1674.0 (s), 1680.7 (w), 2921.3 (w), 3197.7 (w).

N-Dodecyl-2-(2,4,5,7-tetrabromo-6-hydroxy-3-oxo-3H-xanthen-9-yl)benzamid



32b

[815.23 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS9**. Es konnten 1.25 g des Produktes in Form eines farblosen Feststoffs isoliert werden.

R_f (Dichlormethan/Aceton, 5:1): 0.25.

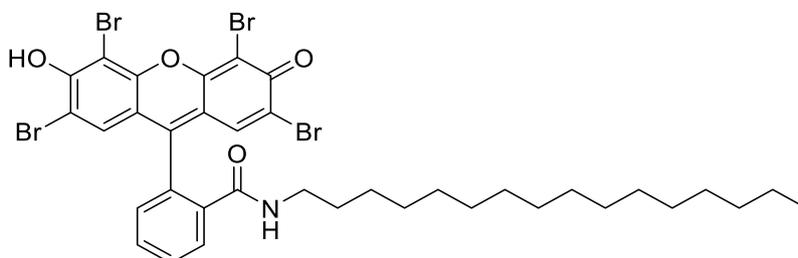
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.78 – 0.82 (t, 3 H), 0.90 – 1.29 (m, 18 H), 1.57 – 1.64 (m, 2 H), 1.70 – 1.75 (m, 2 H), 3.02 – 3.10 (m, 2 H), 6.65 (s, 2 H), 7.23 – 7.28 (m, 1 H), 7.58 – 7.67 (m, 2), 7.82 – 7.91 (m, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 17.8 (CH₃), 26.4 (CH₂), 26.5 (CH₂), 30.7 (CH₂), 30.8 (CH₂), 31.0 (CH₂), 32.0 (CH₂), 32.1 (CH₂), 32.8 (CH₂), 33.2 (CH₂), 33.4 (CH₂), 44.2 (CH₂), 103.7 (2 C_{quart}), 109.8 (2 C_{quart}), 116.7 (CH), 127.3 (CH), 127.5 (CH), 129.9 (CH), 130.2 (CH), 130.5 (CH), 133.3 (C_{quart}), 133.8 (C_{quart}), 133.9 (C_{quart}), 137.3 (C_{quart}), 152.3 (C_{quart}), 152.4 (C_{quart}), 155.7 (C_{quart}), 156.1 (C_{quart}), 172.2 (C_{quart}), 172.3 (C_{quart}).

MS (ESI, positive ion): 816 ([M+H]⁺, 100 %).

IR 710.8 (s), 748.4 (m), 764.2 (w), 844.0 (w), 890.5 (w), 980.7 (w), 1068.8 (w), 1090.4 (w), 1131.7 (m), 1190.1 (s), 1221.9 (w), 1328.6 (m), 1407.0 (m), 1466.2 (m), 1593.8 (w), 1672.3 (s), 1707.6 (w), 2854.0 (w), 2924.7 (w), 3204.6 (w).

N-Hexadecyl-2-(2,4,5,7-tetrabromo-6-hydroxy-3-oxo-3H-xanthen-9-yl)benzamid



32c

[871.34 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS9**. Es konnten 1.62 g des Produktes in Form eines farblosen Feststoffs isoliert werden.

R_f (Dichlormethan/Aceton, 5:1): 0.26.

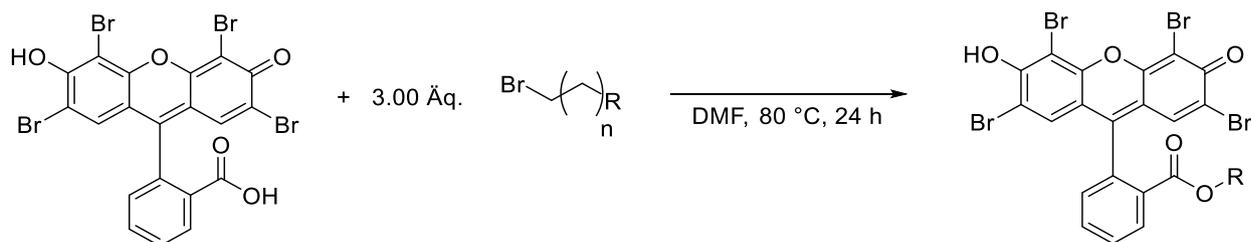
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.75 – 0.81 (t, 3 H), 0.98 – 1.25 (m, 24 H), 1.61 – 1.68 (m, 2 H), 1.80 – 1.89 (m, 2 H), 3.01 – 3.09 (m, 2 H), 4.32 (s, 1 H), 6.72 (s, 2 H), 6.91 – 6.99 (m, 1 H), 7.45 – 7.52 (m, 2 H), 7.88 – 7.95 (m, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 14.1 (CH₃), 22.7 (CH₂), 22.9 (CH₂), 25.2 (CH₂), 27.0 (CH₂), 28.3 (CH₂), 28.6 (CH₂), 29.1 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.5 (CH₂), 29.6 (CH₂), 29.7 (CH₂), 29.8 (CH₂), 31.0 (CH₂), 34.1 (CH₂), 40.9 (CH₂), 99.0 (C_{quart}), 105.6 (C_{quart}), 110.9 (2 C_{quart}), 112.3 (2 C_{quart}), 113.8 (CH), 123.4 (CH), 123.7 (CH), 129.5 (CH), 130.0 (CH), 130.3 (CH), 133.3 (C_{quart}), 148.1 (C_{quart}), 150.9 (C_{quart}), 151.9 (C_{quart}), 159.6 (C_{quart}), 162.7 (C_{quart}), 170.8 (C_{quart}), 171.1 (C_{quart}).

MS (ESI, positive ion): 872 ([M+H]⁺, 100 %).

IR 714.6 (s), 756.9 (m), 771.2 (w), 874.4 (w), 889.8 (w), 949.3 (w), 1071.8 (w), 1098.3 (w), 1179.1 (m), 1209.1 (s), 1234.5 (w), 1319.3 (m), 1417.9 (m), 1456.2 (m), 1594.7 (w), 1681.1 (s), 1717.8 (w), 2849.2 (w), 2918.6 (w), 3224.5 (w).

5.3.3.5 Allgemeine Synthesevorschrift AS10



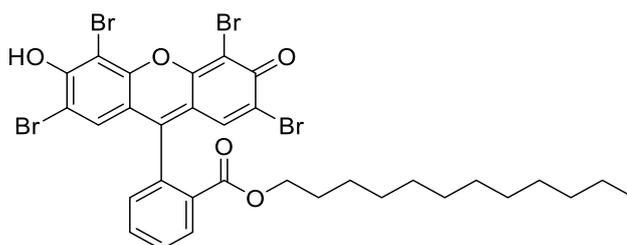
In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurde Eosin Y (1.00 mmol) in DMF vorgelegt. Anschließend wurden 3.00 Äq. eines Bromalkans (3.00 mmol) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 80 °C für 24 miteinander umgesetzt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels DC überprüft und nach Beendigung der Reaktion das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Diethylether aufgenommen und weitere 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt mit einem Eluentengemisch aus DCM/MeOH, 1:1.

Tabelle 90: Übersicht der synthetisierten Moleküle.

Eintrag	Xanthenfarbstoff 36	Halogenalkan 14	Isolierte Ausbeute 34
1	Eosin Y		
	6	14c	34
	0.70 g (1.00 mmol)	0.75 g (3.00 mmol)	0.50 g, 62 % (0.62 mmol)

5.3.3.5.1 Spektroskopische Daten AS10

Dodecyl 2-(2,4,5,7-tetrabromo-6-hydroxy-3-oxo-3H-xanthen-9-yl)benzoat



34

[811.90 g/mol]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS10**. Es konnten 0.50 g des Produktes in Form eines farblosen Feststoffs isoliert werden.

R_f (Dichlormethan/Aceton, 5:1): 0.26.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.79 – 0.82 (t, 3 H), 1.12 – 1.25 (m, 14 H), 1.26 – 1.29 (m, 2 H), 1.82 – 1.87 (m, 2 H), 3.41 – 3.49 (m, 2 H), 4.22 – 4.26 (m, 2 H), 7.26 (s, 1 H), 7.281 – 6.34 (m, 1 H), 7.45 – 7.52 (m, 2 H), 8.02 (s, 1 H), 8.21 – 8.26 (m, 1 H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 14.1 (CH₃), 22.6 (CH₂), 25.7 (CH₂), 28.1 (CH₂), 28.3 (CH₂), 28.6 (CH₂), 29.2 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.6 (CH₂), 29.8 (CH₂), 31.0 (CH₂), 32.8 (CH₂), 33.9 (CH₂), 64.1 (C_{quart}), 66.0 (C_{quart}), 100.7 (2 C_{quart}), 117.3 (2 C_{quart}), 130.2 (CH), 130.6 (CH), 131.6 (CH), 132.8 (CH), 133.2 (CH), 133.3 (CH), 133.3 (C_{quart}), 148.1 (C_{quart}), 150.9 (C_{quart}), 151.5 (C_{quart}), 151.6 (C_{quart}), 151.9 (C_{quart}), 164.1 (C_{quart}), 164.9 (C_{quart}).

MS (ESI, positive ion): 872 ([M+H]⁺, 100 %).

IR 714.6 (s), 756.9 (m), 771.2 (w), 874.4 (w), 889.8 (w), 949.3 (w), 1071.8 (w), 1098.3 (w), 1179.1 (m), 1209.1 (s), 1234.5 (w), 1319.3 (m), 1417.9 (m), 1456.2 (m), 1594.7 (w), 1681.1 (s), 1717.8 (w), 2849.2 (w), 2918.6 (w).

5.4 Photokatalytischer Abbau der Chromophore

5.4.1 Bestrahlung von Proben in der Quarzküvette

5.4.1.1 Allgemeine Vorschrift AV1

Der photokatalytische Abbau wurde in der folgenden allgemeinen Vorschrift durchgeführt. Detailliertere Reaktionsbedingungen und Optimierung des Screenings sind im Hauptteil aufgeführt. In eine 10 mm Quarzküvette wurden 1.50 ml des zu untersuchenden Chromophors, gelöst in Ethanol, vorgelegt ($c = 10^{-3}$ M). Anschließend wurden 1.50 ml einer Lösung aus Sensibilisator und Ethanol hinzugefügt. Die Bestrahlung erfolgte durch eine LED-Lampe mit Variation der Wellenlänge, Intensität und Zeit sowie mit einem definierten Abstand zwischen Küvette und Lampe. Die Belichtungsreaktion wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Der Abbau des Chromophors wurde in definierten Abständen über UV/VIS-Messungen nachgewiesen und visualisiert. Für Kontrollwerte wurde unter anderem eine mit einem Septum verschließbare Küvette gewählt, sekuriert und das unter Stickstoffatmosphäre hinzugefügte Gemisch aus Chromophor und Sensibilisator 15 Minuten lang mit Stickstoff entgast. Während der Photolyse wurde die Probe weiterhin mit Stickstoff gespült.

5.4.2 Bestrahlung der angeschmutzten Baumwolltextilien

5.4.2.1 Allgemeine Vorschrift AV2

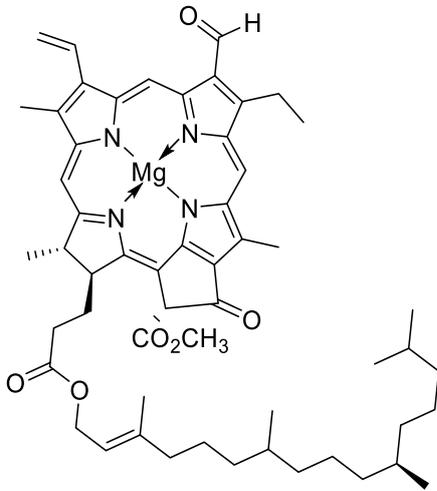
Der photokatalytische Abbau der angeschmutzten Textilien wurde in der folgenden allgemeinen Vorschrift durchgeführt. Detailliertere Reaktionsbedingungen und Optimierung des Screenings sind im Hauptteil aufgeführt.

Auf ein Baumwolltextil wurden 0.25 ml der in Ethanol gelösten Chromophore ($c = 1.00$ M) aufgetragen und getrocknet. Anschließend wurde das Textil geviertelt und drei der vier Teile in eine Petrischale mit einem Magnetrührer gelegt. Das noch verbliebene Textilstück wurde aus Vergleichszwecken unter Sauerstoffausschluss aufbewahrt. Eine Lösung aus 50 ml Wasser und Sensibilisator wurde zu den Textilien in der Petrischale hinzugefügt. Die Bestrahlung erfolgte mit Variation der Wellenlänge, Intensität und Zeit, sowie mit einem definierten Abstand zwischen Textil und Lampe.

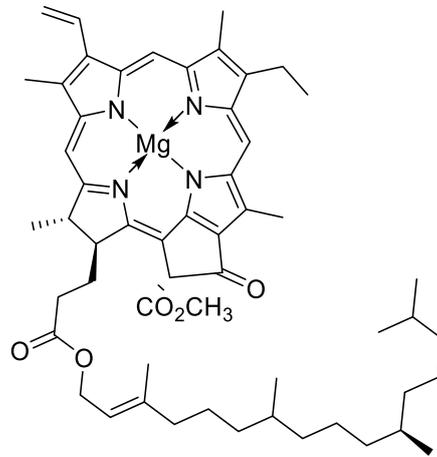
Das Ausbleichen der Chromophore auf den Textilien wurde nach der Trocknung durch ein LAB-Messgerät untersucht.

Für die Experimente, die in Anwesenheit von Waschmittel durchgeführt wurden, gelten dieselben allgemeinen Vorschriften. Als Waschmittel wurden 4.00 g/l *Persil Universal* der Firma Henkel AG & Co. KGaA verwendet.

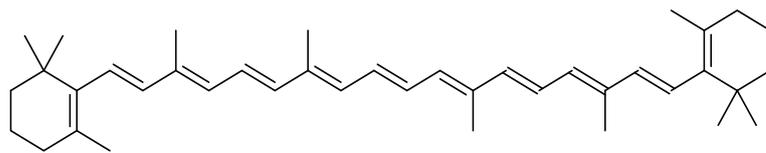
6. Molekülverzeichnis



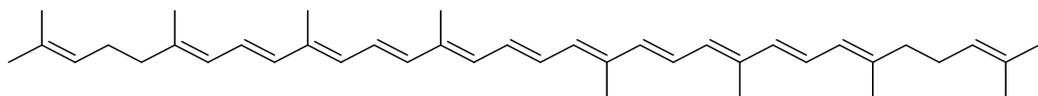
Chlorophyll b
(1b)



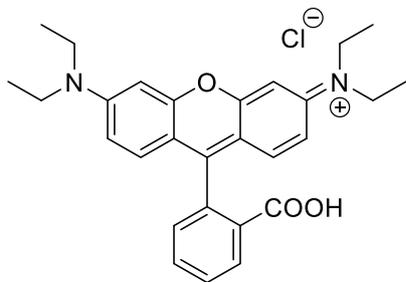
Chlorophyll a
(1a)



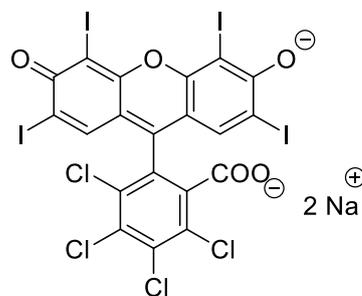
β -Carotin
(2)



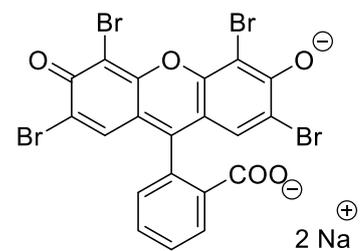
Lycopin
(3)



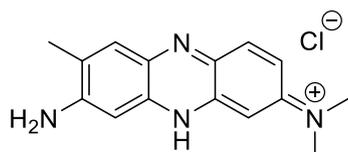
Rhodamin B
(4)



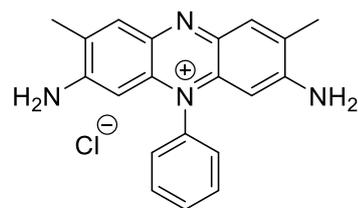
Bengalrosa
(5)



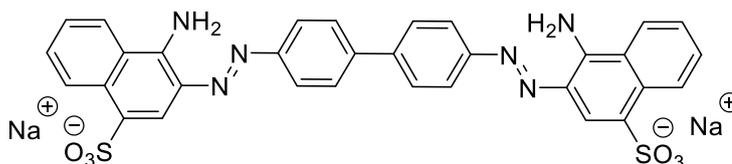
Eosin Y
(6)



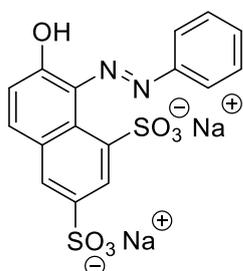
Neutralrot
(7)



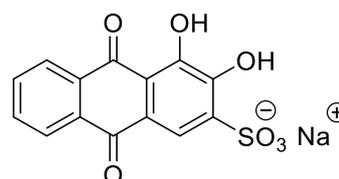
Safranin O
(8)



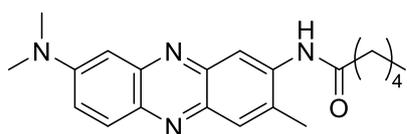
Kongorot
(9)



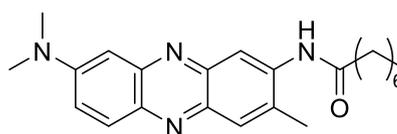
Orange G
(10)



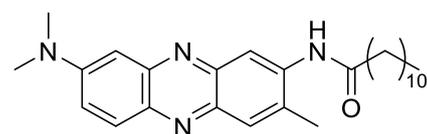
Alizarinrot S
(11)



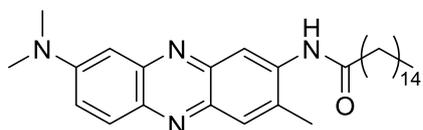
(12b)



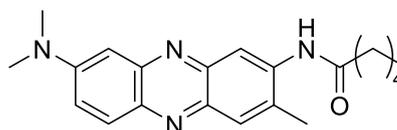
(12c)



(12d)



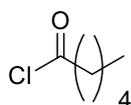
(12e)



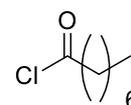
(12f)



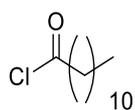
(13a)



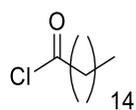
(13b)



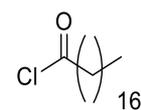
(13c)



(13d)



(13e)



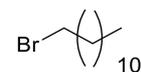
(13f)



(14a)



(14b)



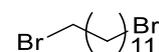
(14c)



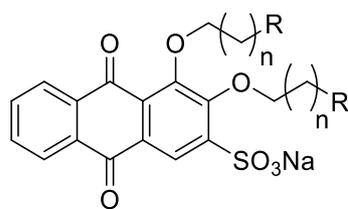
(14d)



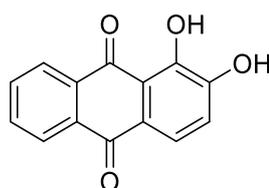
(14e)



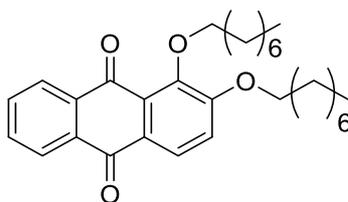
(14f)



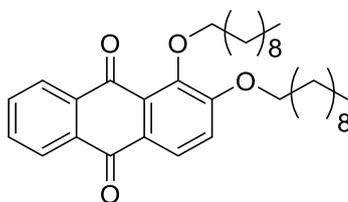
(15)



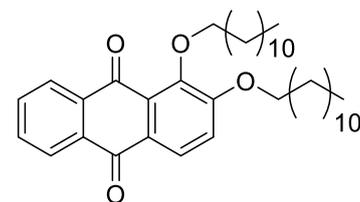
(16)



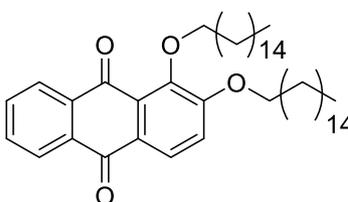
(17a)



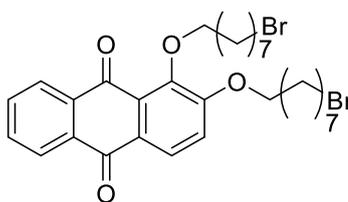
(17b)



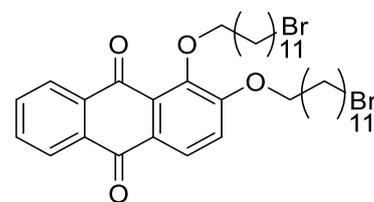
(17c)



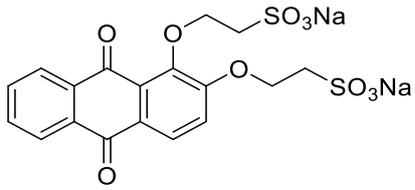
(17d)



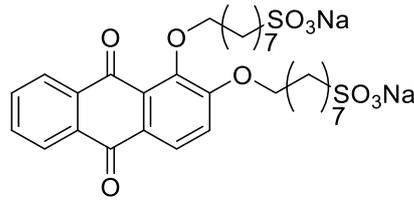
(17e)



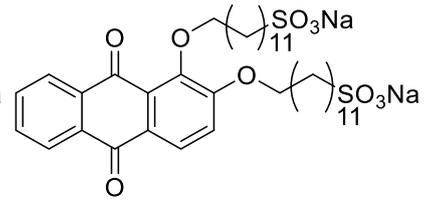
(17f)



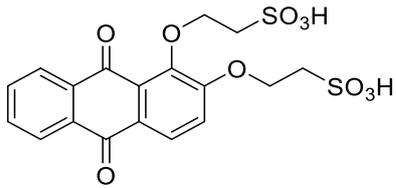
(18a)



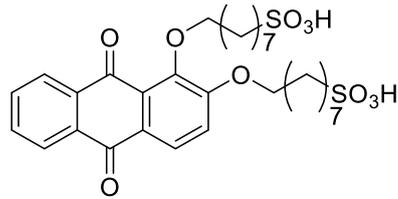
(18b)



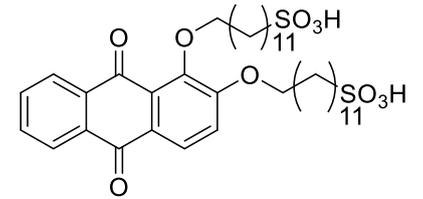
(18c)



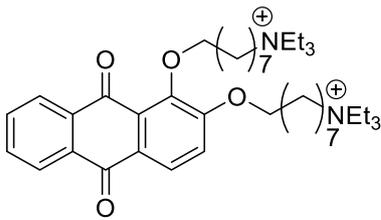
(19a)



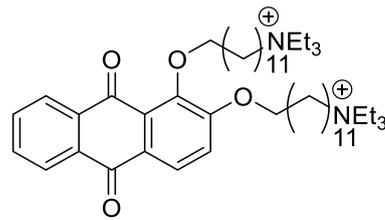
(19b)



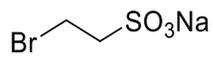
(19c)



(20a)



(20b)



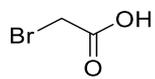
(21a)



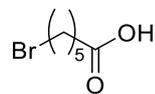
(21b)



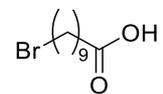
(21c)



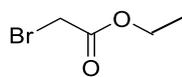
(22a)



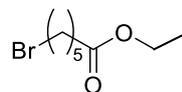
(22b)



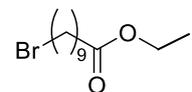
(22c)



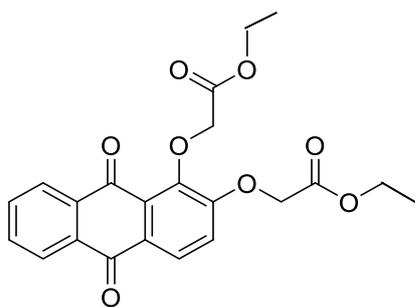
(23a)



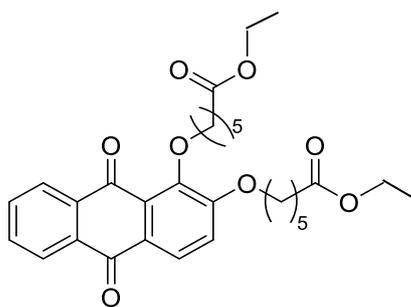
(23b)



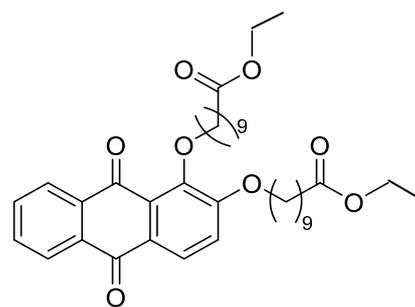
(23c)



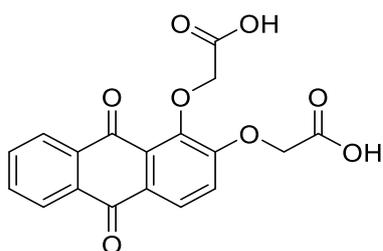
(24a)



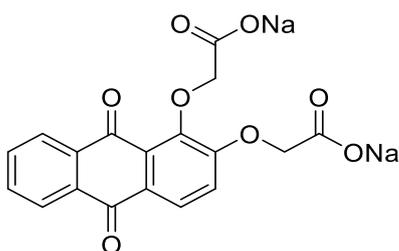
(24b)



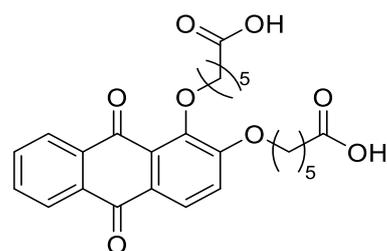
(24c)



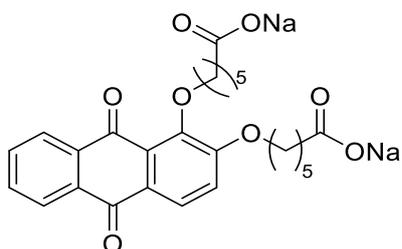
(25a)



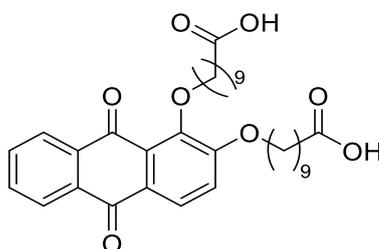
(25b)



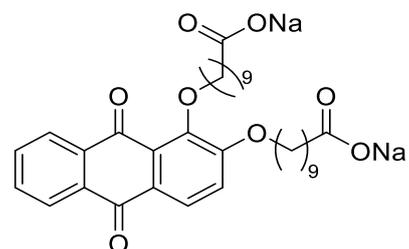
(25c)



(25d)



(25e)



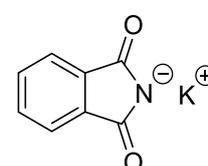
(25f)



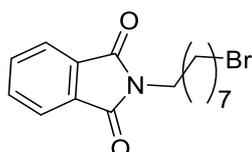
(26a)



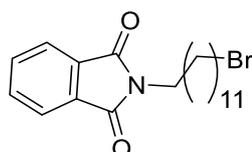
(26b)



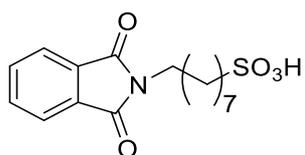
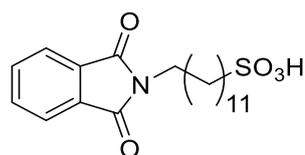
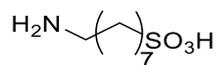
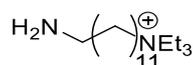
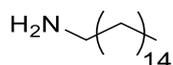
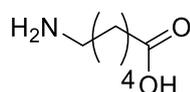
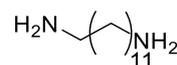
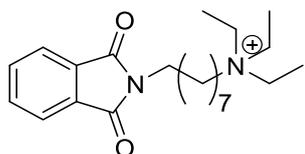
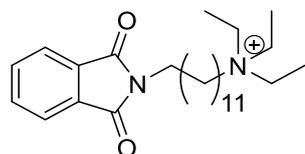
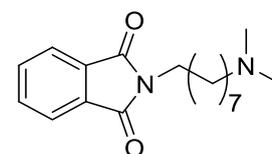
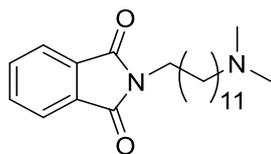
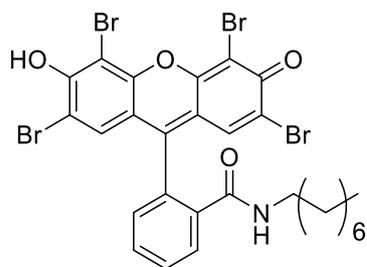
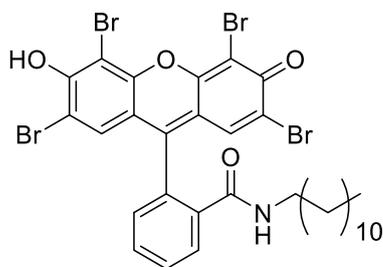
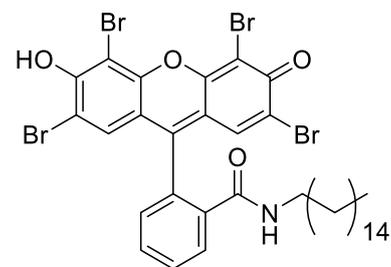
(27)

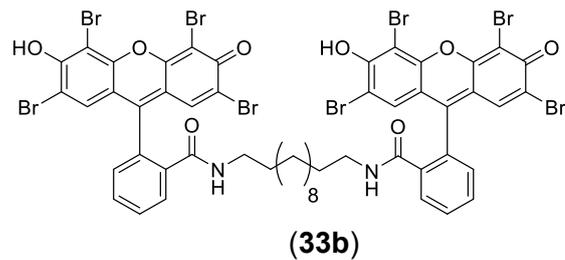
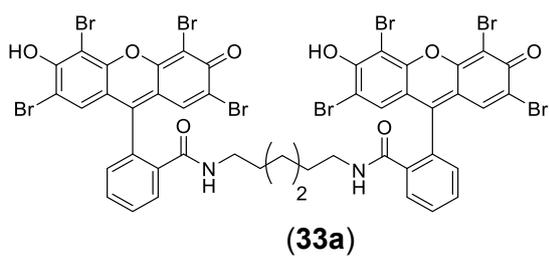
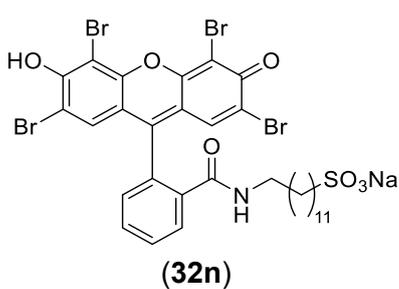
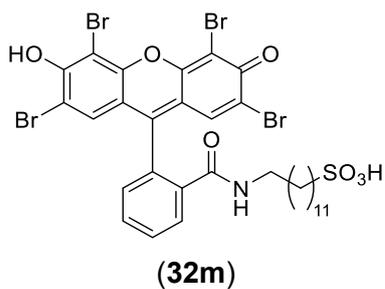
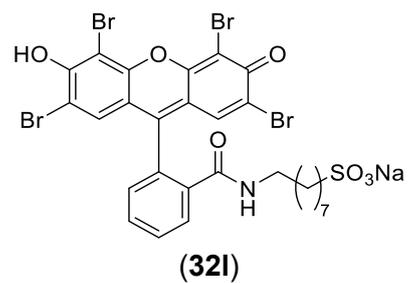
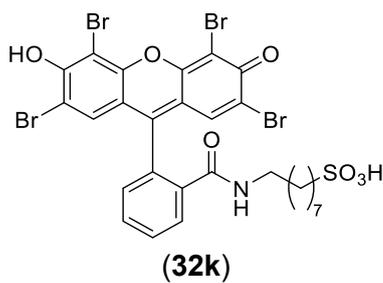
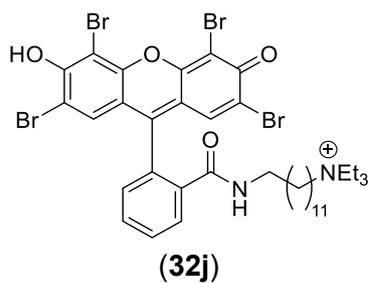
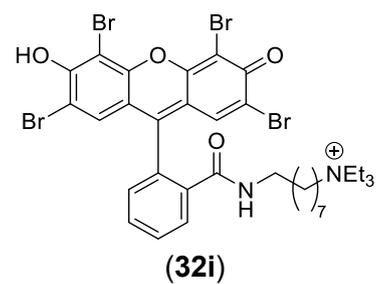
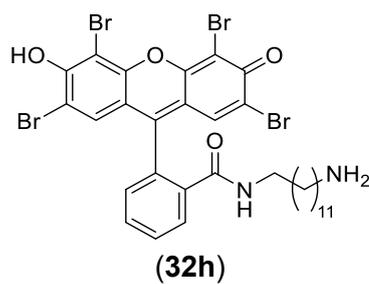
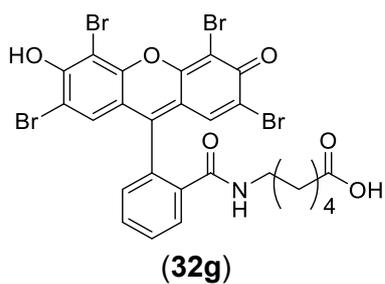
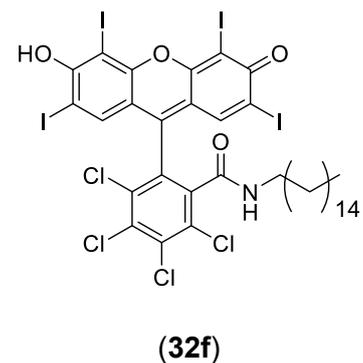
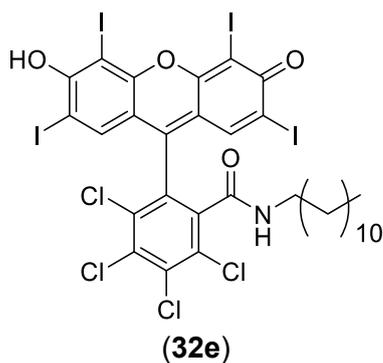
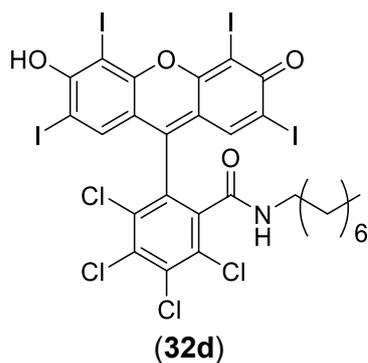


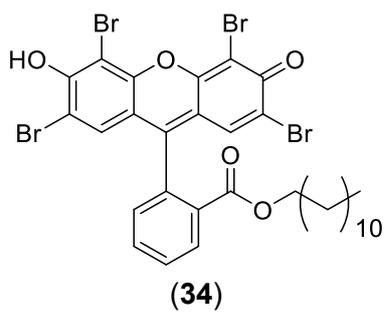
(28a)



(28b)

**(29a)****(29b)****(30a)****(30b)****(30c)****(30d)****(30e)****(30f)****(30g)****(30h)****(30i)****(31a)****(31b)****(31c)****(31d)****(32a)****(32b)****(32c)**





7. Anhang

7.1 UV/VIS-Spektren

Im Folgenden werden die gemessenen Absorptionsspektren der verwendeten Photosensibilisatoren dargestellt. Für Vergleichszwecke wurden die Proben in Ethanol oder in Wasser gelöst und anschließend ein UV/VIS-Spektrum aufgenommen. Die Verbindungen wurden bei einer Temperatur von $T = 298\text{ K}$ sowie einer Messkonzentration von $c = 10^{-5}\text{ M}$ vermessen.

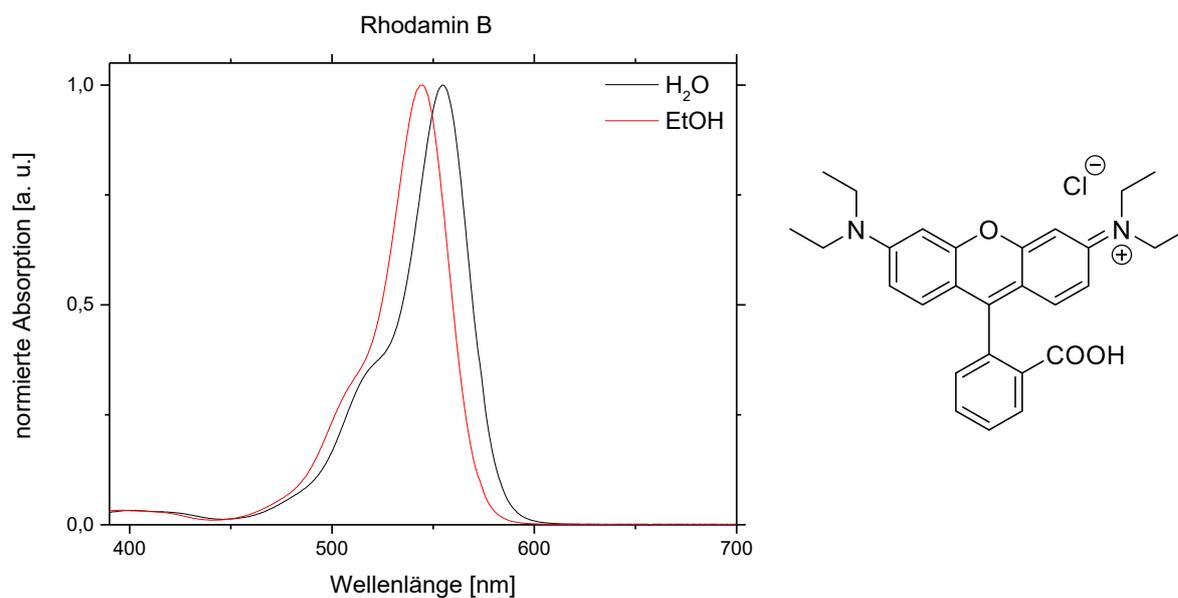


Abbildung 166: Absorptionsspektrum von Rhodamin B (4), gelöst in Ethanol oder in Wasser.

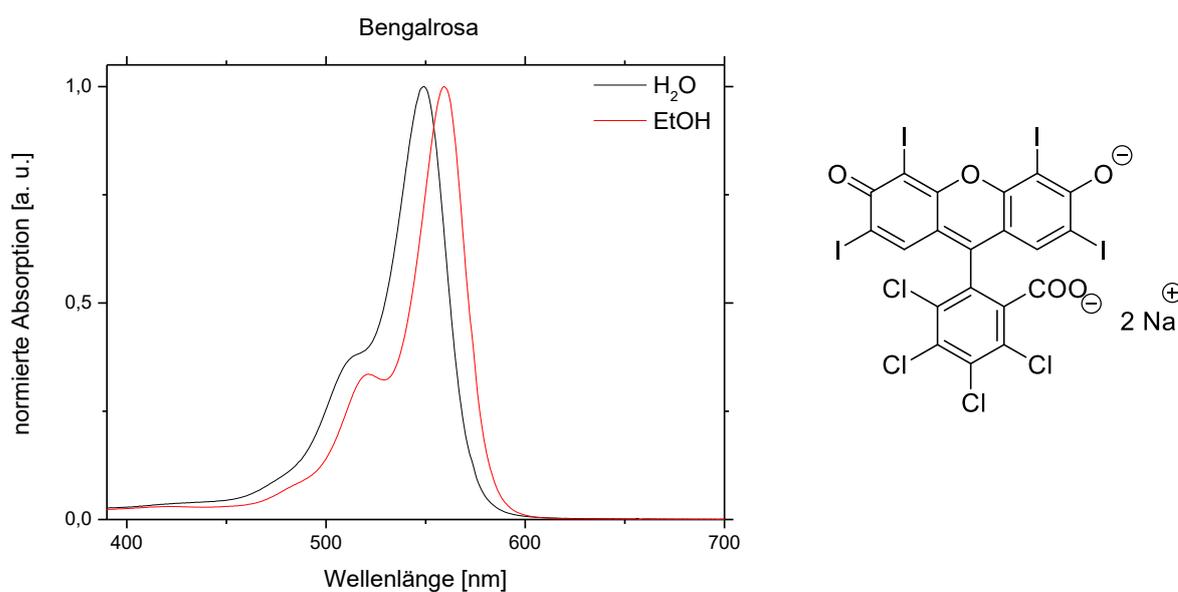


Abbildung 167: Absorptionsspektrum von Bengalrosa (5), gelöst in Ethanol oder in Wasser.

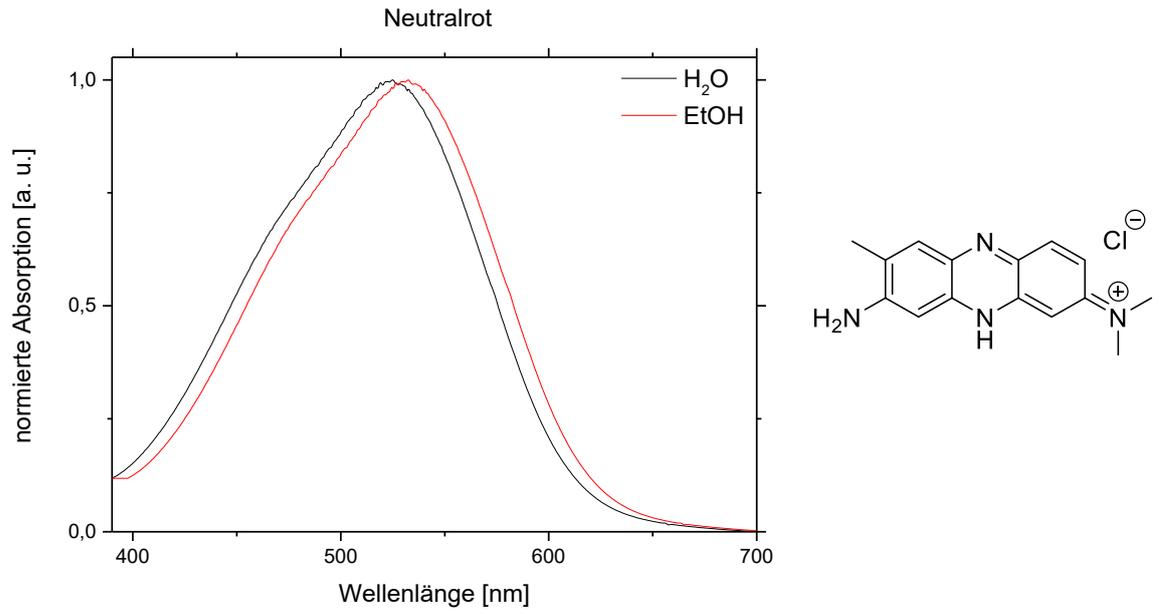


Abbildung 168: Absorptionsspektrum von Neutralrot (7), gelöst in Ethanol oder in Wasser.

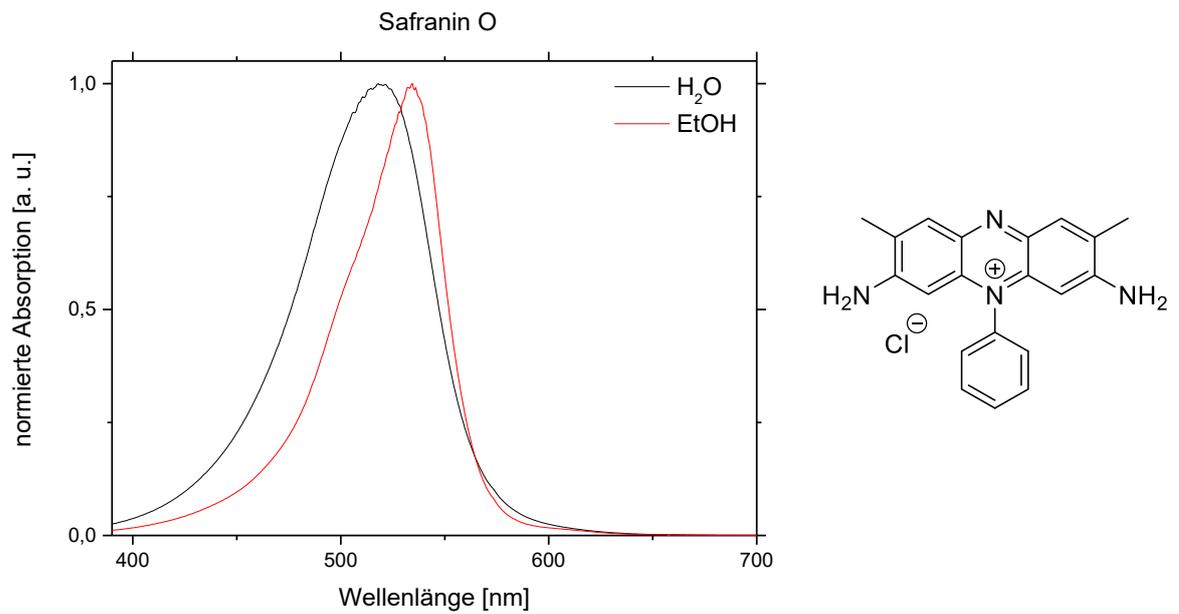


Abbildung 169: Absorptionsspektrum von Safranin O (8), gelöst in Ethanol oder in Wasser.

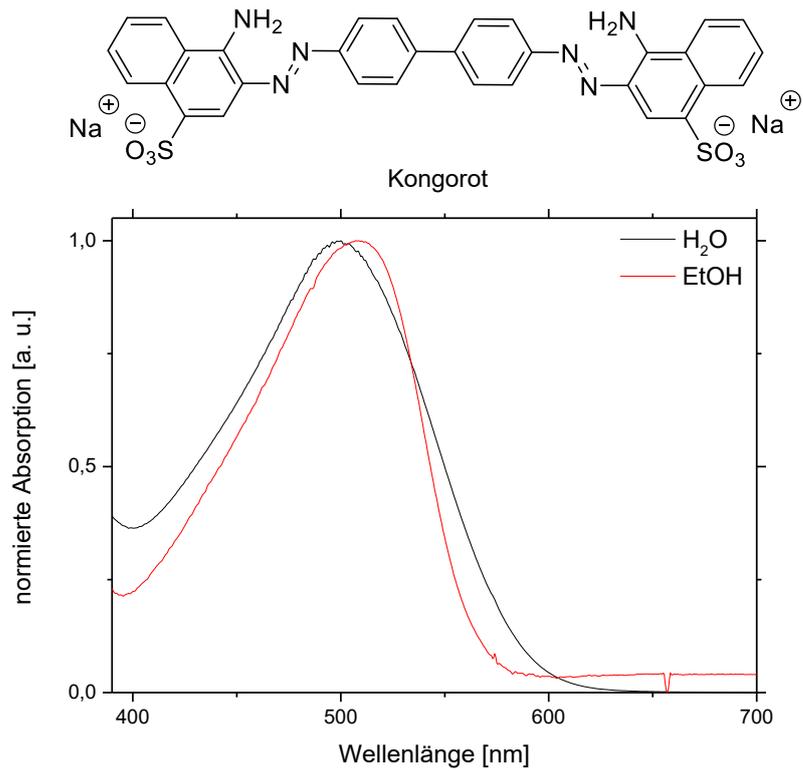


Abbildung 170: Absorptionsspektrum von Kongorot (**9**), gelöst in Ethanol oder in Wasser.

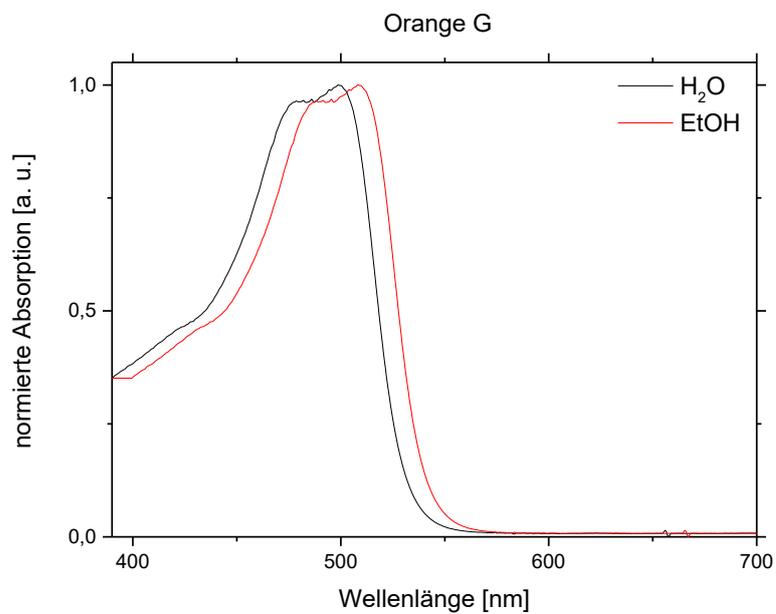


Abbildung 171: Absorptionsspektrum von Orange G (**10**), gelöst in Ethanol oder in Wasser.

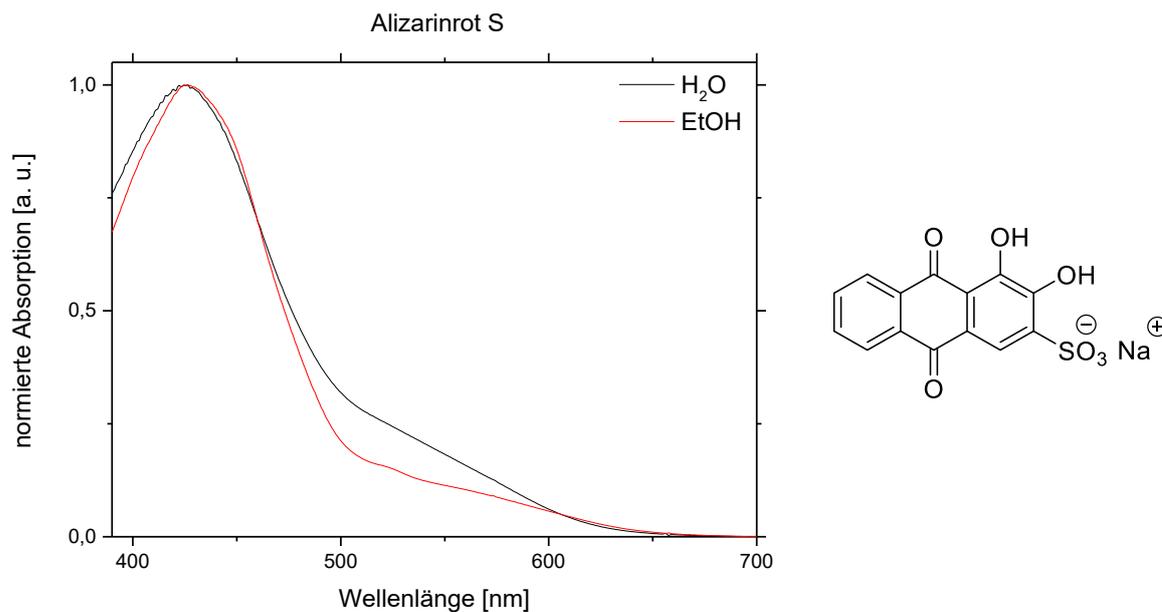


Abbildung 172: Absorptionsspektrum von Alizarinrot S (11), gelöst in Ethanol oder in Wasser.

7.2 Photochemischer Abbau

7.2.1 Küvetten

7.2.1.1 Variation der Distanz

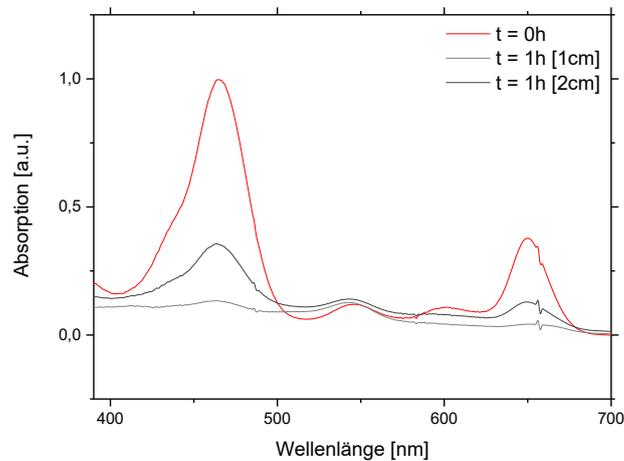


Abbildung 173: Variation der Distanz zwischen Küvette und LED-Lampe. UV/VIS-Spektren von Chlorophyll b (1b), blaue LED-Lampe (450 nm), 100 %, $d = 1$ cm, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

Tabelle 91: Ergebnisse der Kinetik-Berechnungen anhand des Substrats Chlorophyll b (1b).

Eintrag	Abstand	λ [nm]	k [s ⁻¹]	$t_{1/2}$ [s]
1	1 cm	464	0.0336	20.6
2	2 cm	464	0.0192	36.1

7.2.1.2 Variation der LED

7.2.1.2.1 Intensität

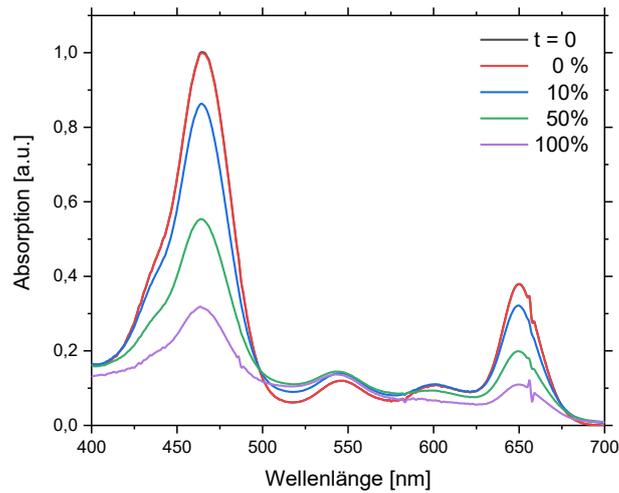


Abbildung 174: Variation der Lichtintensität einer grünen Lampe. UV/VIS-Spektren von Chlorophyll b (**1b**), blaue LED-Lampe (450 nm), 100 %, $d = 1$ cm, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

Tabelle 92: Ergebnisse der Kinetik-Berechnungen anhand des Substrats Chlorophyll b (**1b**).

Eintrag	LED-Intensität	λ [nm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
1	0 %	464	0.0280	1488
2	10 %	464	0.0026	266.0
3	50 %	464	0.0100	70.00
4	100 %	464	0.2560	2.700

7.2.1.2.2 450 nm vs 525 nm

7.2.1.2.2.1 Chlorophyll b

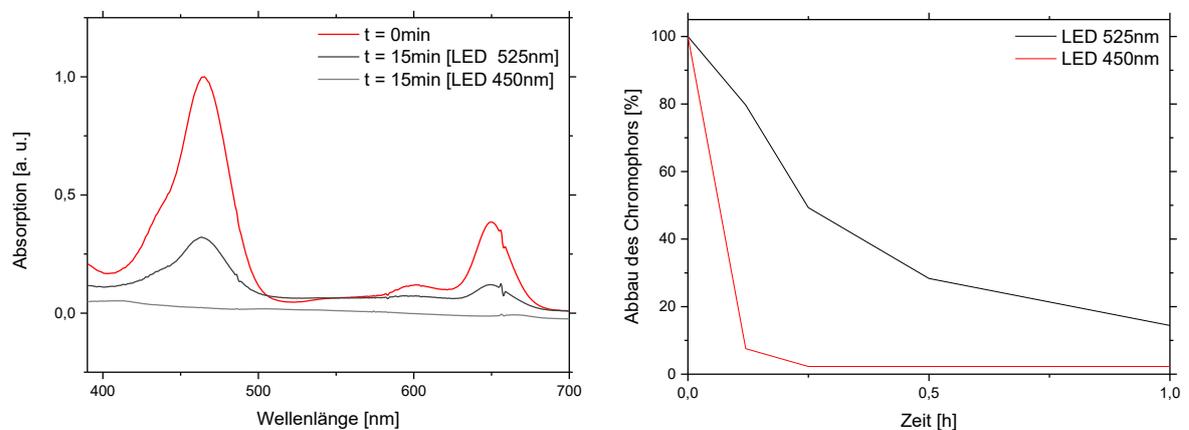
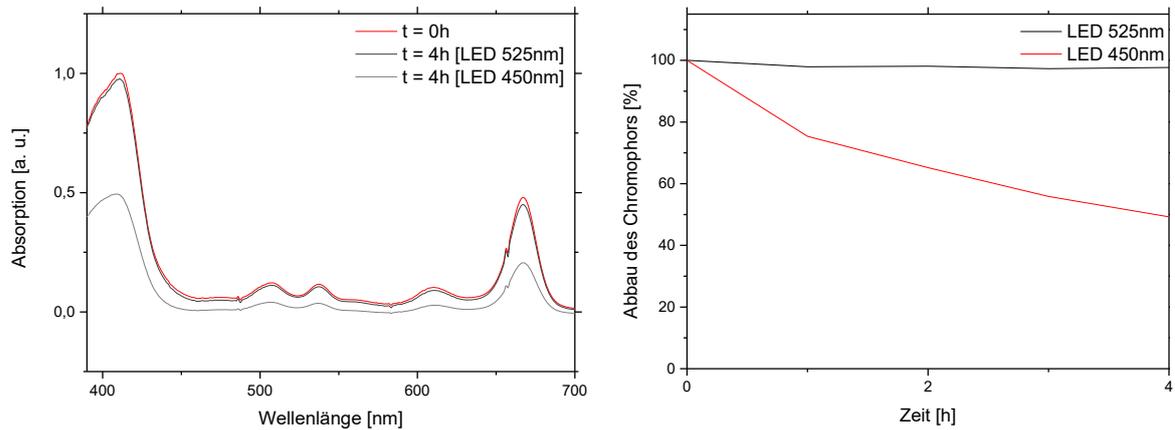


Abbildung 175: Variation einer blauen und grünen LED-Lampe und der zeitliche Abbau der Farbigkeit von Chlorophyll b (**1b**), 100 %, $d = 1$ cm, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

Tabelle 93: Ergebnisse der Kinetik-Berechnungen anhand des Substrats Chlorophyll b (1b).

Eintrag	LED [nm]	λ [nm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
1	525	459	0.0517	13.4
2	450	459	0.2560	2.70

7.2.1.2.2.2 Chlorophyll a

**Abbildung 176:** Variation einer blauen und grünen LED-Lampe und der zeitliche Abbau der Farbigkeit von Chlorophyll a (1a), 100 %, $d = 1$ cm, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.**Tabelle 94:** Ergebnisse der Kinetik-Berechnungen anhand des Substrats Chlorophyll a (1a).

Eintrag	LED [nm]	λ [nm]	k [h ⁻¹]	$t_{1/2}$ [h]
1	525	406	0.0032	216
2	450	406	0.1413	4.91

7.2.1.2.2.3 β -Carotin

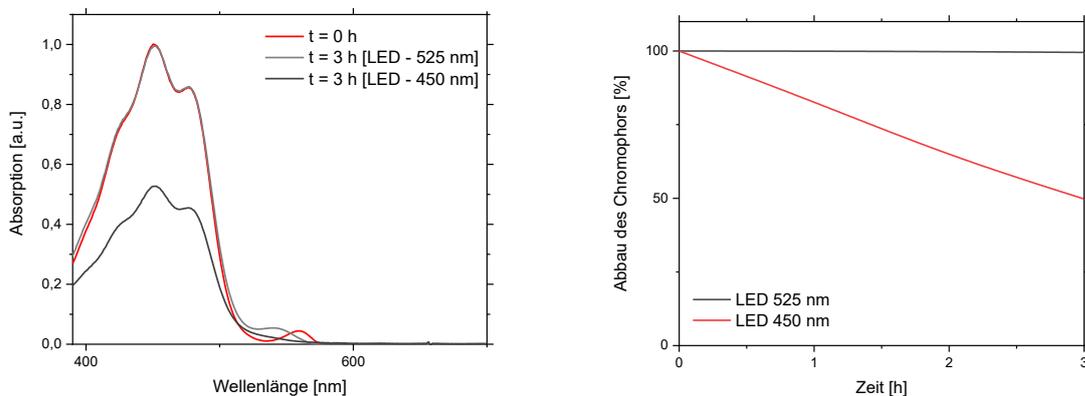
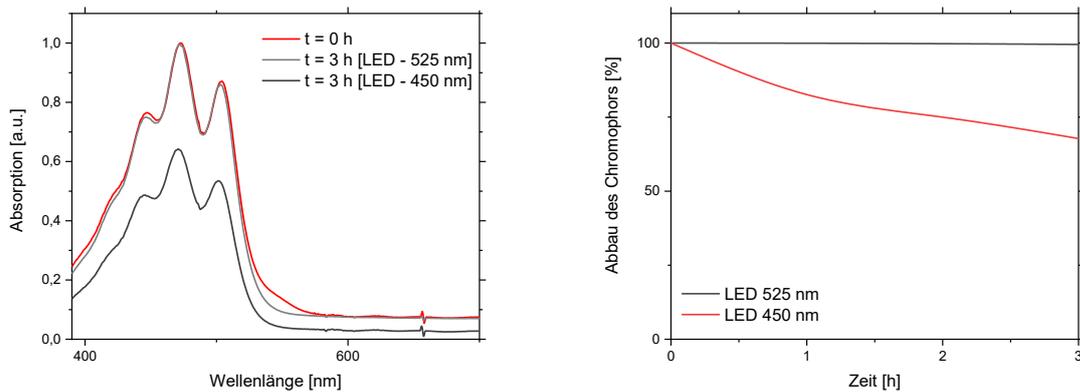
**Abbildung 177:** Variation einer blauen/grünen LED-Lampe und der zeitliche Abbau der Farbigkeit von β -Carotin (2), 100 %, $d = 1$ cm, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

Tabelle 95: Ergebnisse der Kinetik-Berechnungen anhand des Substrats β -Carotin (2).

Eintrag	LED [nm]	λ [nm]	k [h^{-1}]	$t_{1/2}$ [h]
1	525	450	0.0028	247
2	450	450	0.2483	2.80

7.2.1.2.2.4 Lycopin

**Abbildung 178:** Variation einer blauen und grünen LED-Lampe und der zeitliche Abbau der Farbigkeit von Lycopin (3), 100 %, $d = 1$ cm, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.**Tabelle 96:** Ergebnisse der Kinetik-Berechnungen anhand des Substrats Lycopin (3).

Eintrag	LED [nm]	λ [nm]	k [h^{-1}]	$t_{1/2}$ [h]
1	525	472	0.0029	239
2	450	472	0.1681	4.12

7.2.1.3 Variation der Konzentration

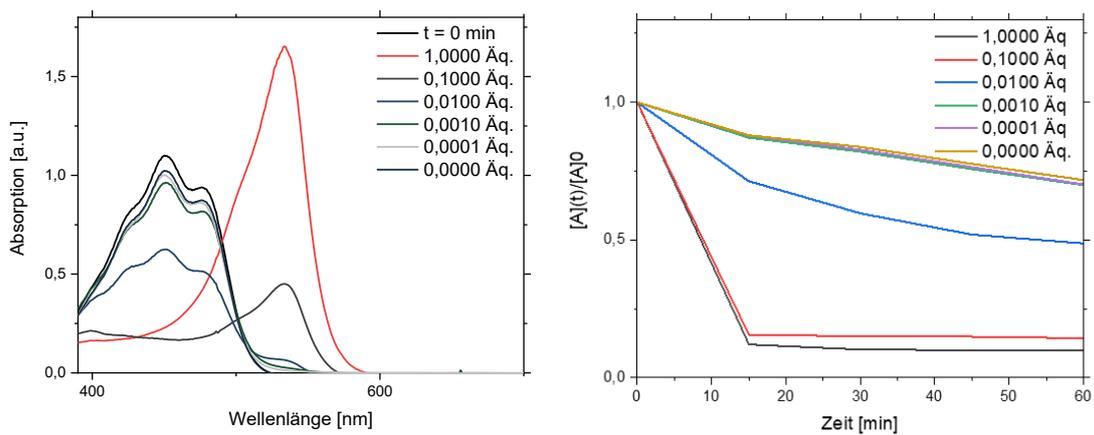
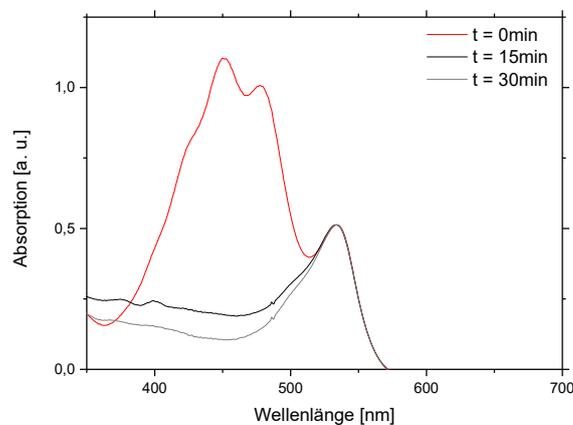
**Abbildung 179:** Variation der Äquivalente der Photosensibilisatoren und ihre Auswirkung auf den Abbau von β -Carotin (2), blaue LED-Lampe (450 nm), 100 %, $d = 1$ cm, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

Tabelle 97: Ergebnisse der Kinetik-Berechnungen anhand des Substrats β -Carotin (2).

Eintrag	Äquivalente	λ [nm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
1	Kein Photosensibilisator	450	0.0053	173
1	1.0000	450	0.0320	21.6
2	0.1000	450	0.0262	26.5
3	0.0100	450	0.0117	59.2
4	0.0010	450	0.0057	122
5	0.0001	450	0.0056	124
6	0.0000	450	0.0053	173

**Abbildung 180:** Abbau von β -Carotin (2) mit 0.10 Äq Eosin Y (6) in Ethanol. Kein Abbau der Photosensibilisatoren während Bestrahlungsreaktion, blaue LED-Lampe (450 nm), 100 %, $d = 1$ cm, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

7.2.1.4 Variation Atmosphäre

7.2.1.4.1. Chlorophyll a

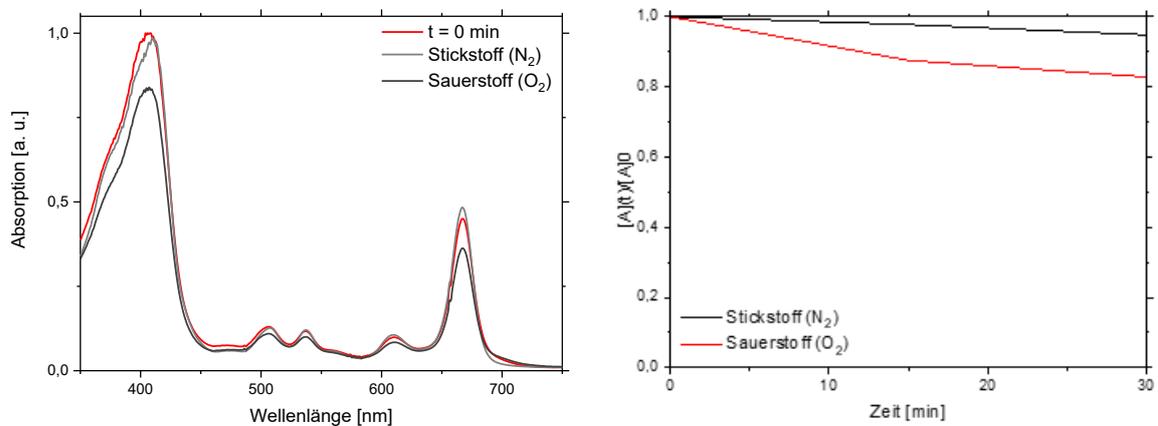
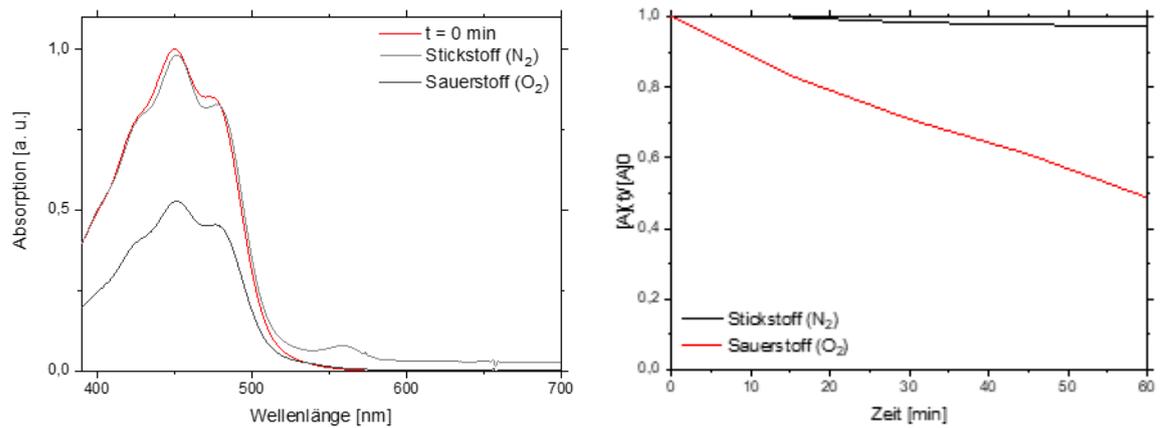
**Abbildung 181:** Untersuchungen zum Abbau des Chromophors Chlorophyll a (1a) in sauerstoffhaltiger- oder sauerstofffreier Umgebung, blaue LED-Lampe (450 nm), 100 %, $d = 1$ cm, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

Tabelle 98: Ergebnisse der Kinetik-Berechnungen anhand des Substrats Chlorophyll a (1a).

Eintrag	Atmosphäre	λ [nm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
1	Sauerstoff (O ₂)	406	0.0031	223
2	Stickstoff (N ₂)	406	0.0018	385

7.2.1.4.2. β -Carotin

**Abbildung 182:** Untersuchungen zum Abbau des Chromophors β -Carotin (2) in sauerstoffhaltiger- oder sauerstofffreier Umgebung, blaue LED-Lampe (450 nm), 100 %, $d = 1$ cm, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.**Tabelle 99:** Ergebnisse der Kinetik-Berechnungen anhand des Substrats β -Carotin (2).

Eintrag	Atmosphäre	λ [nm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
1	Sauerstoff (O ₂)	450	0.0117	59,2
2	Stickstoff (N ₂)	450	0.0005	1386

7.2.1.4.3. Lycopin

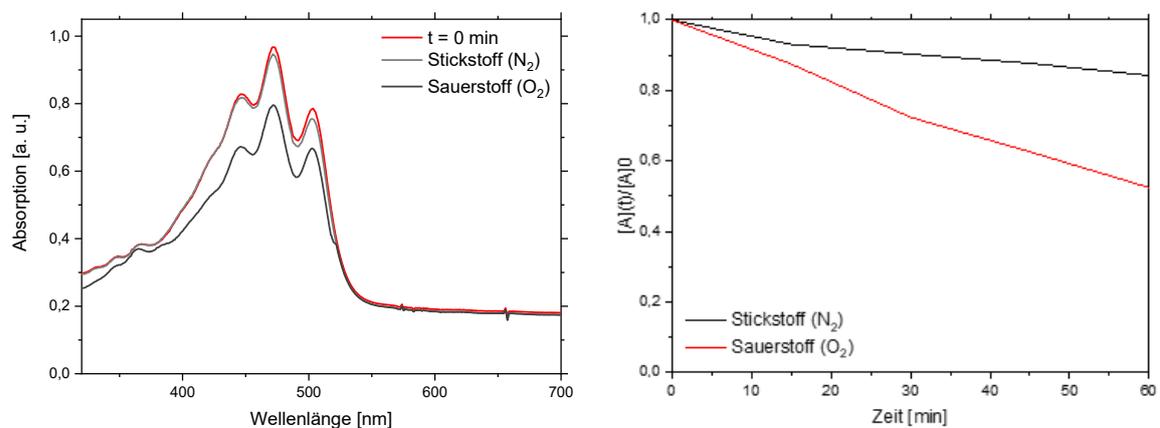
**Abbildung 183:** Untersuchungen zum Abbau des Chromophors Lycopin (3) in sauerstoffhaltiger- oder sauerstofffreier Umgebung, blaue LED-Lampe (450 nm), 100 %, $d = 1$ cm, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

Tabelle 100: Ergebnisse der Kinetik-Berechnungen anhand des Substrats Lycopin (3).

Eintrag	Atmosphäre	λ [nm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
1	Sauerstoff (O ₂)	472	0.0101	68.6
2	Stickstoff (N ₂)	472	0.0034	204

7.2.2 Waschversuche

7.2.2.1 Ohne direkte Lichteinwirkung

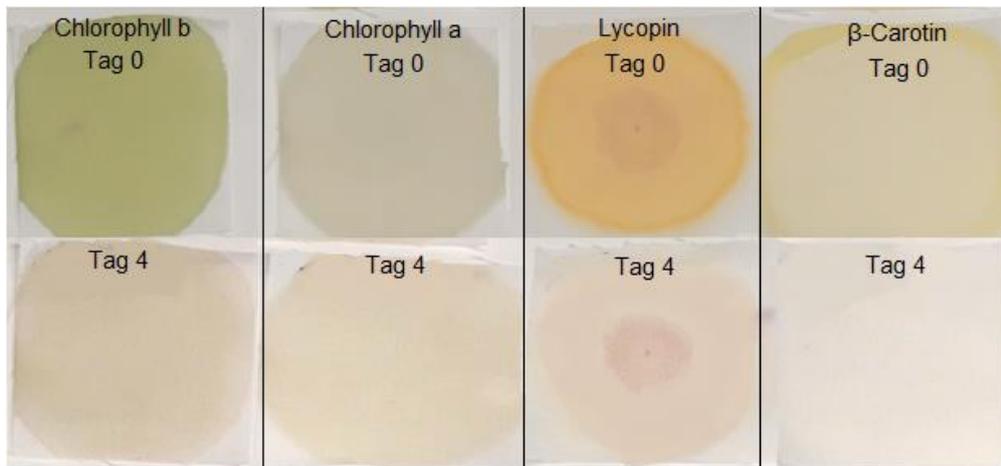


Abbildung 184: Abbau der Chromophore ohne direkte Lichteinwirkung. Obere Reihe bildet die unbehandelten Chromophore ab. In der unteren Reihe wird der Abbau der Farbigeit nach vier Tagen dargestellt.

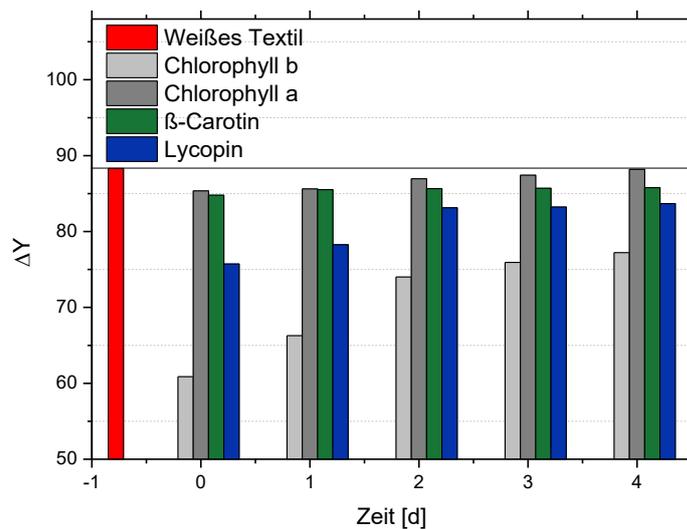


Abbildung 185: Abbau der Chromophore ohne direkte Lichteinwirkung.

7.2.2.2 Variation der LED

7.2.2.2.1 Chlorophyll b

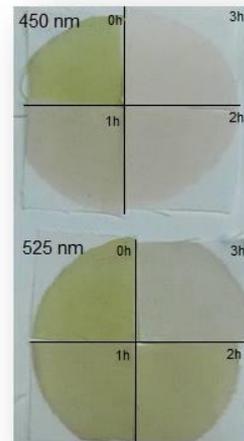
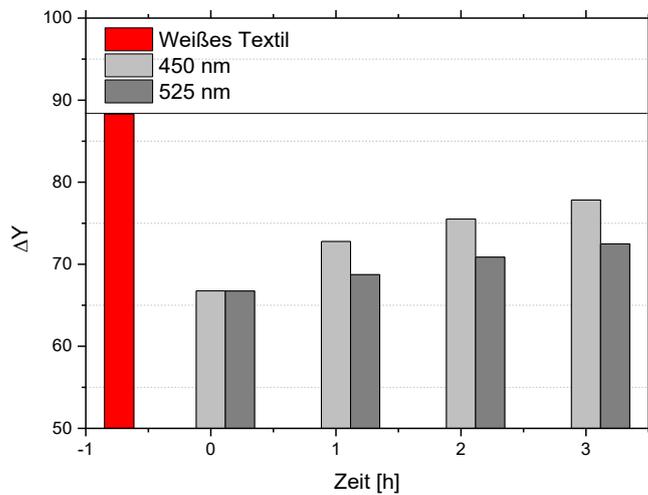


Abbildung 186: Variation der LED-Lampen und deren Auswirkung auf die Farbigkeit von Chlorophyll b (1b), durchgeführt in Wasser, 100 % Intensität, $d = 15$ cm, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

7.2.2.2.2 Chlorophyll a

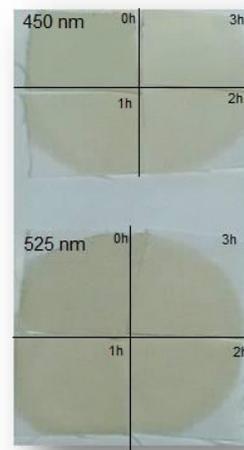
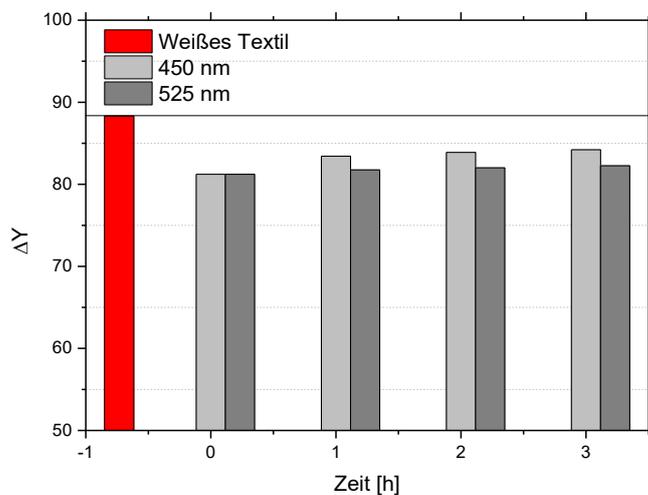


Abbildung 187: Variation der LED-Lampen und deren Auswirkung auf die Farbigkeit von Chlorophyll a (1a), durchgeführt in Wasser, 100 % Intensität, $d = 15$ cm, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

7.2.2.2.3 β -Carotin

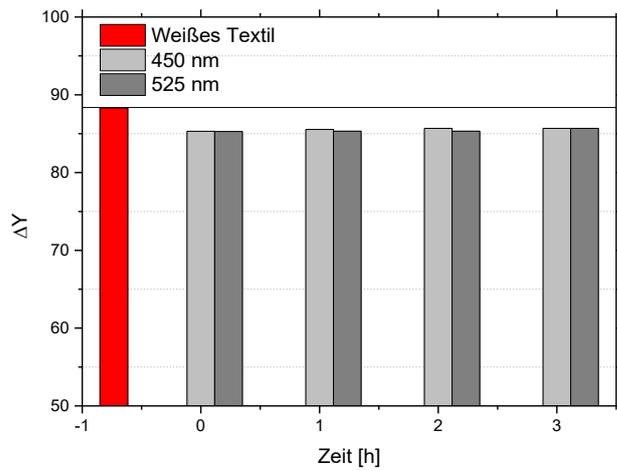


Abbildung 188: Variation der LED-Lampen und deren Auswirkung auf die Farbigkeit von β -Carotin (2), durchgeführt in Wasser, 100 % Intensität, $d = 15$ cm, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

7.2.2.2.4 Lycopin

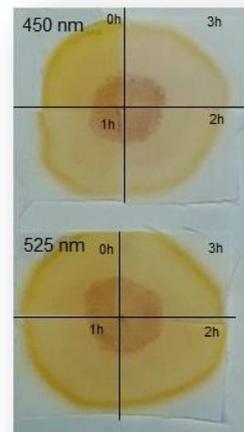
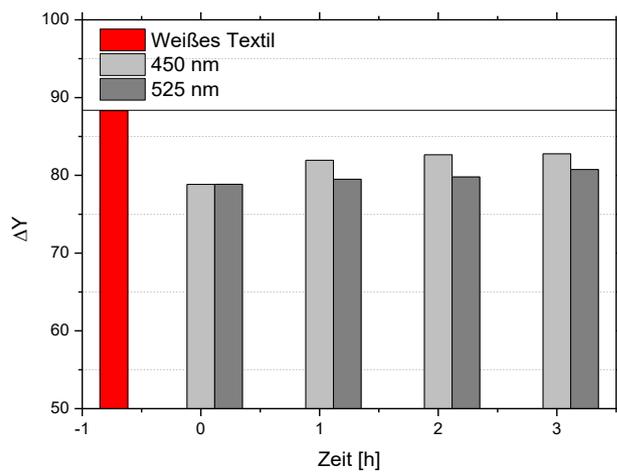


Abbildung 189: Variation der LED-Lampen und deren Auswirkung auf die Farbigkeit von Lycopin (3), durchgeführt in Wasser, 100 % Intensität, $d = 15$ cm, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

7.2.2.3 Variation des Reaktionsmediums

7.2.2.3.1 Chlorophyll b

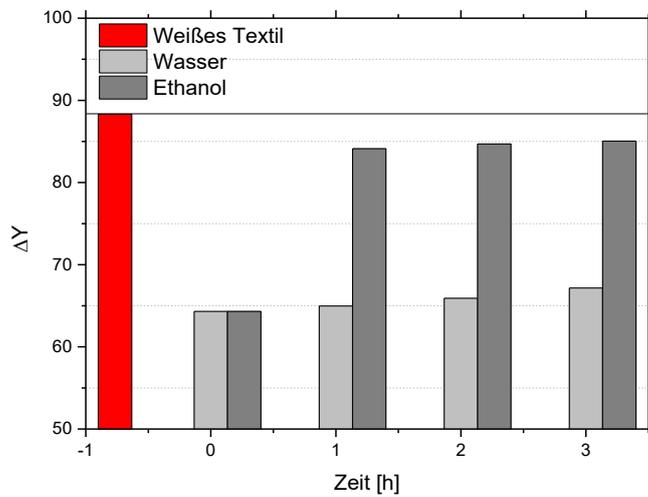


Abbildung 190: Variation der Reaktionsmedien und deren Auswirkung auf die Farbigkeit von Chlorophyll b (1b), durchgeführt in Wasser, blaue LED-Lampe (450 nm), 100 % Intensität, $d = 15$ cm, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

7.2.2.3.2 Chlorophyll a

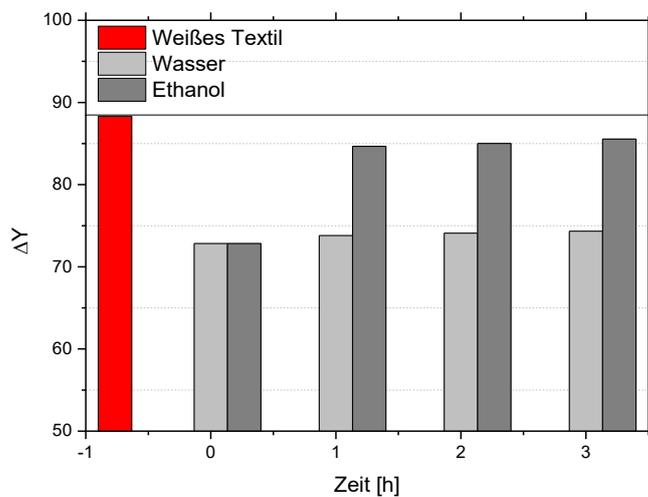


Abbildung 191: Variation der Reaktionsmedien und deren Auswirkung auf die Farbigkeit von Chlorophyll a (1a), durchgeführt in Wasser, blaue LED-Lampe (450 nm), 100 % Intensität, $d = 15$ cm, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

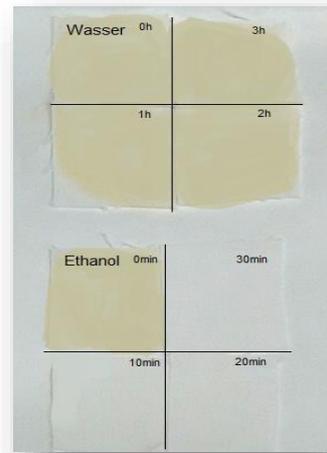
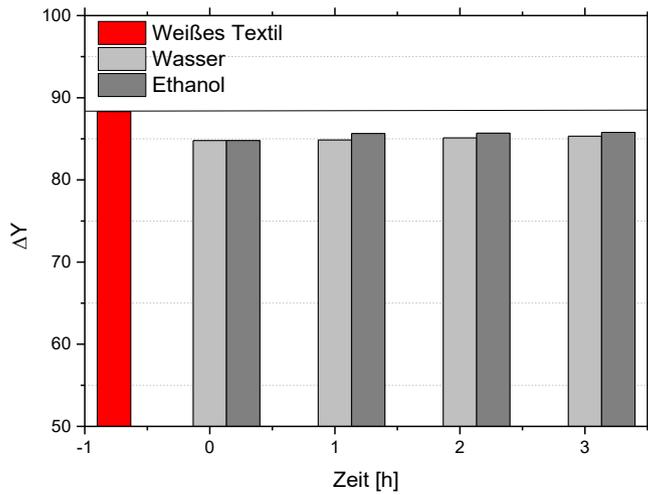
7.2.2.3.3 β -Carotin

Abbildung 192: Variation der Reaktionsmedien und deren Auswirkung auf die Farbigkeit von β -Carotin (2), durchgeführt in Wasser, blaue LED-Lampe (450 nm), 100 % Intensität, $d = 15$ cm, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

7.2.2.3.4 Lycopin

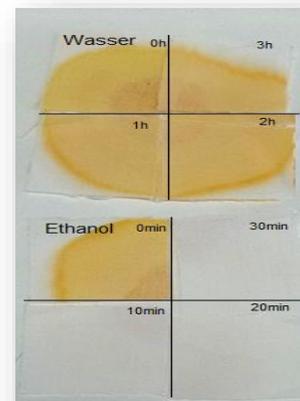
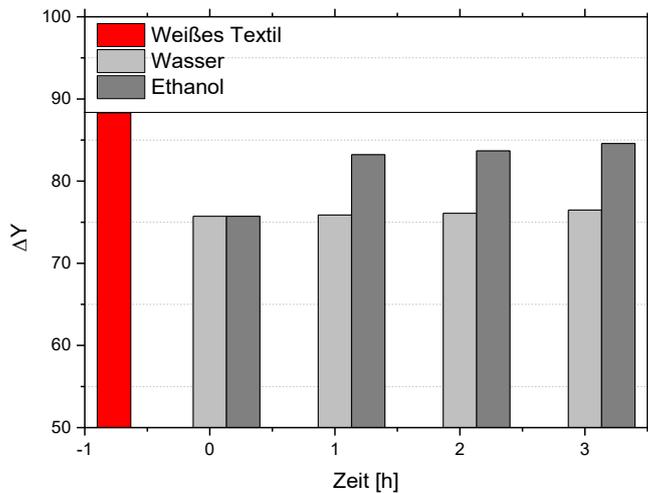


Abbildung 193: Variation der Reaktionsmedien und deren Auswirkung auf die Farbigkeit von Lycopin (3), durchgeführt in Wasser, blaue LED-Lampe (450 nm), 100 % Intensität, $d = 15$ cm, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

7.2.2.4 Variation der Konzentration

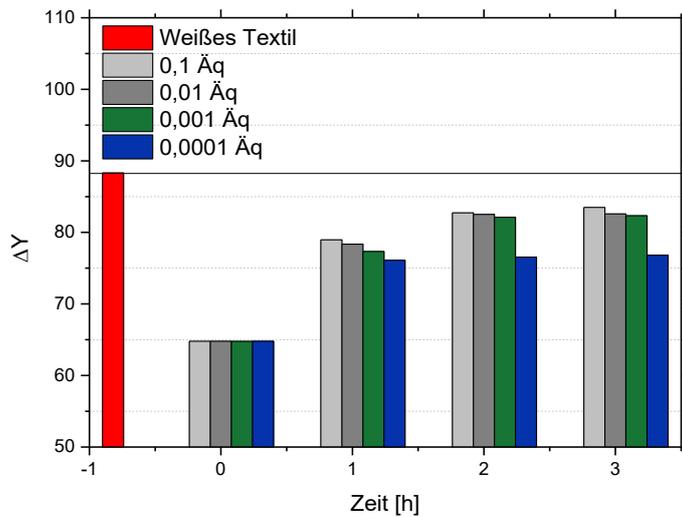


Abbildung 194: Variation der Äquivalente der Photosensibilisatoren und ihre Auswirkung auf den Abbau von Chlorophyll b (**1b**) sowie die Farbigkeit des Textils, durchgeführt in Wasser, blaue LED-Lampe (450 nm), 100 % Intensität, $d = 15$ cm, $T = 293$ K.

7.2.2.5 Variation der Distanz

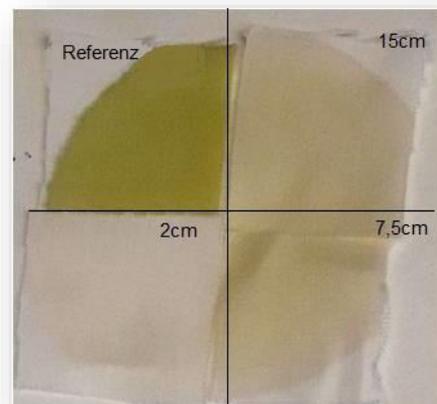
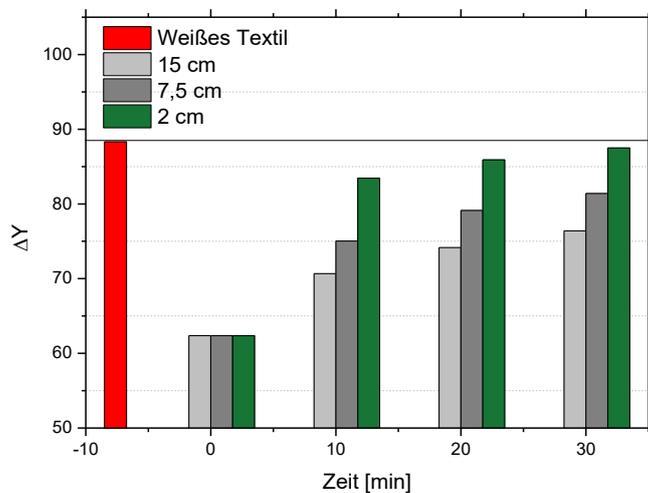


Abbildung 195: Variation der Distanz zwischen Baumwolltextil und LED-Lampe und deren Auswirkung auf den Abbau von Chlorophyll b (**1b**), durchgeführt in Wasser, blaue LED-Lampe (450 nm), 100 % Intensität, $c = 10^{-7}$ M, $T = 293$ K.

7.3 NMR-Spektren

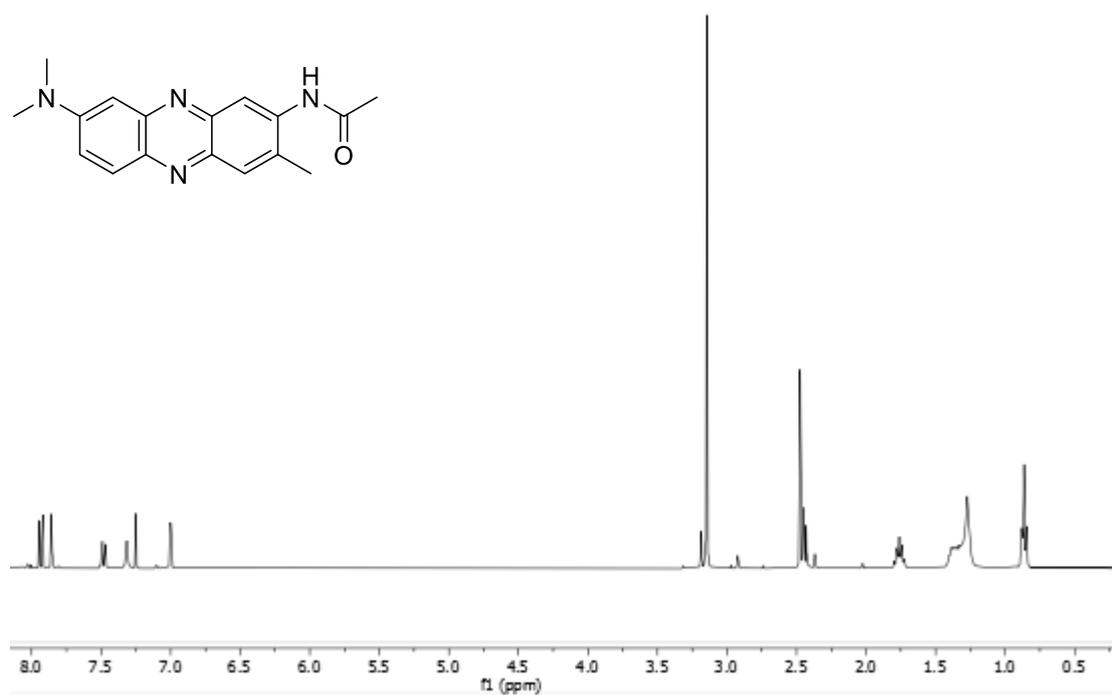


Abbildung 196: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung 12a, aufgenommen in CDCl₃ bei 600 MHz, 298 K.

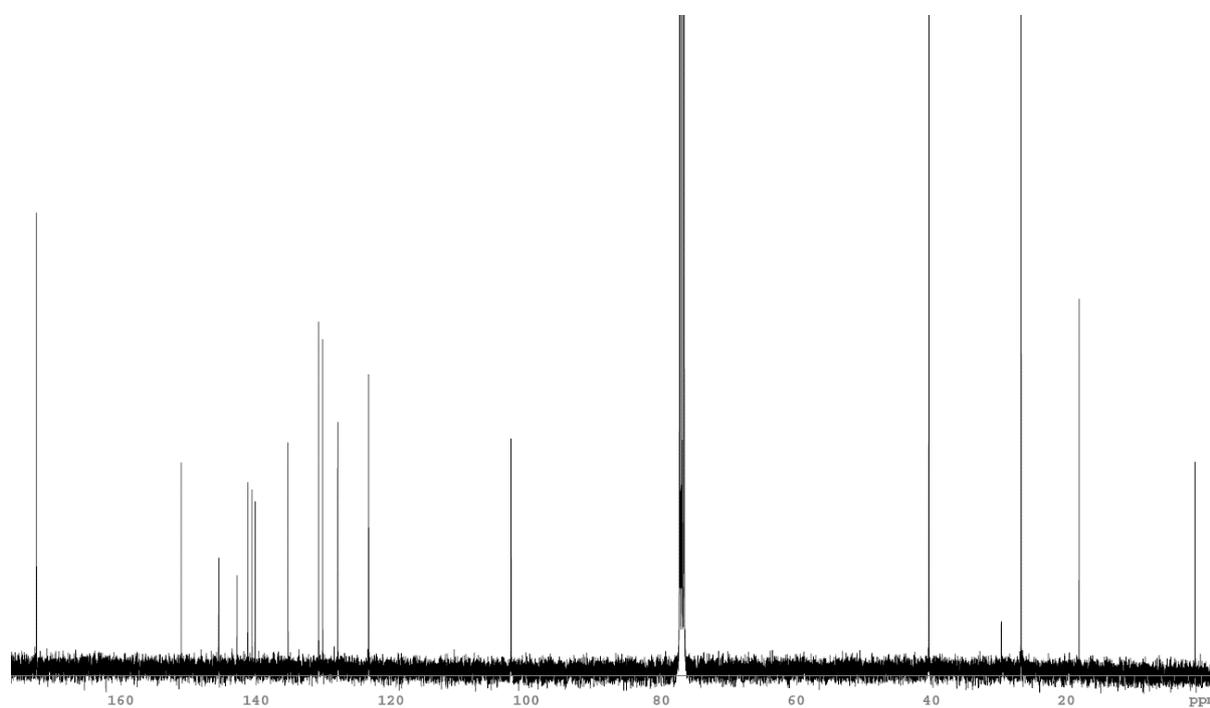


Abbildung 197: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung 12a, aufgenommen in CDCl₃ bei 600 MHz, 298 K.

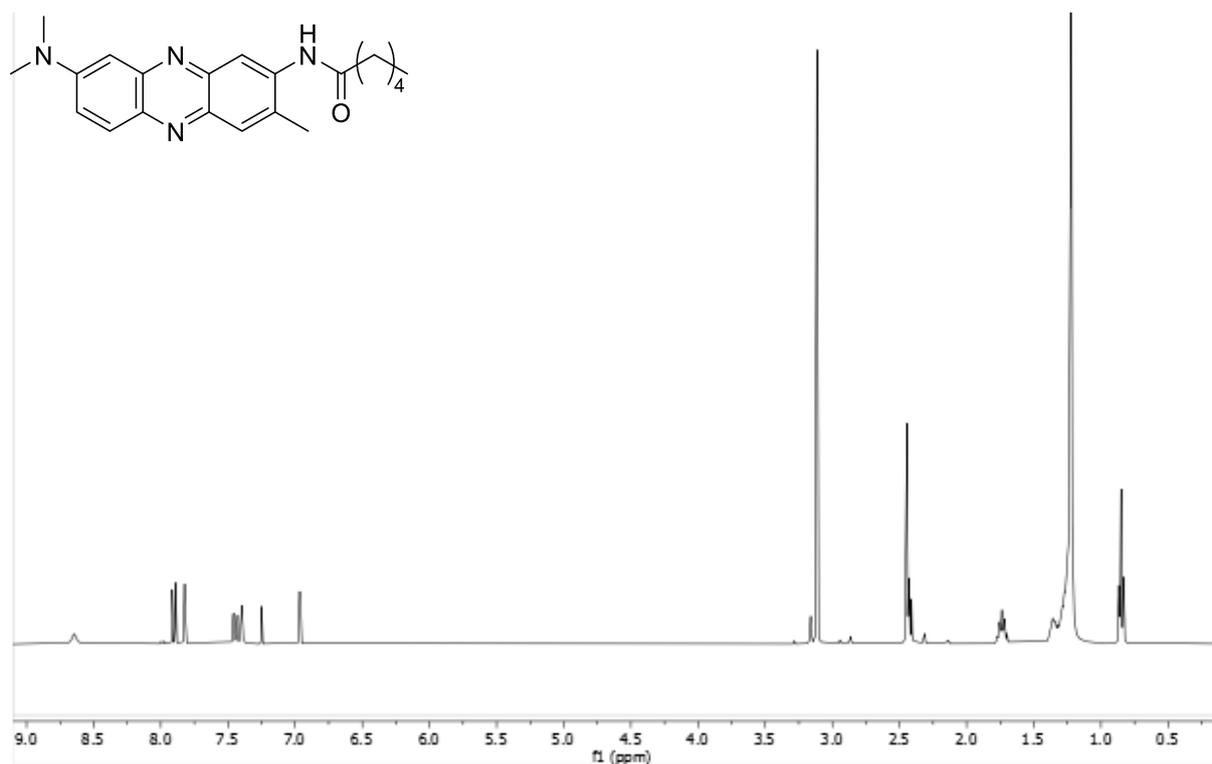


Abbildung 198: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung 12b, aufgenommen in CDCl₃ bei 600 MHz, 298 K.

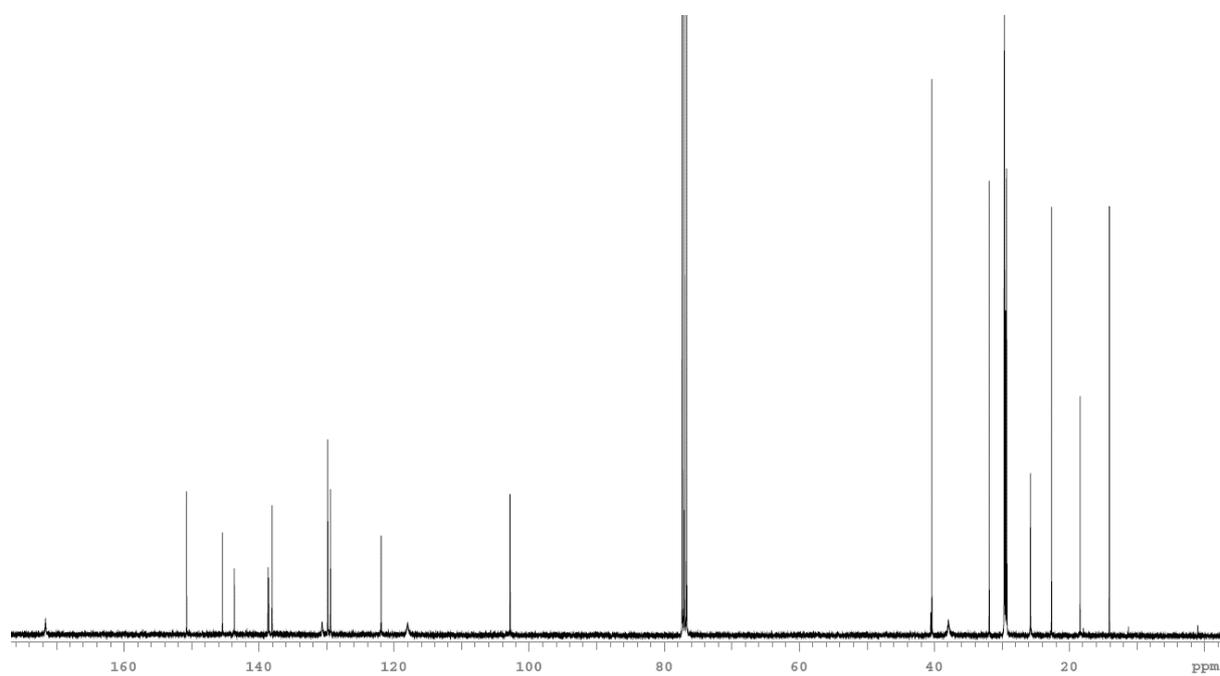


Abbildung 199: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung 12b, aufgenommen in CDCl₃ bei 75 MHz, 298 K.

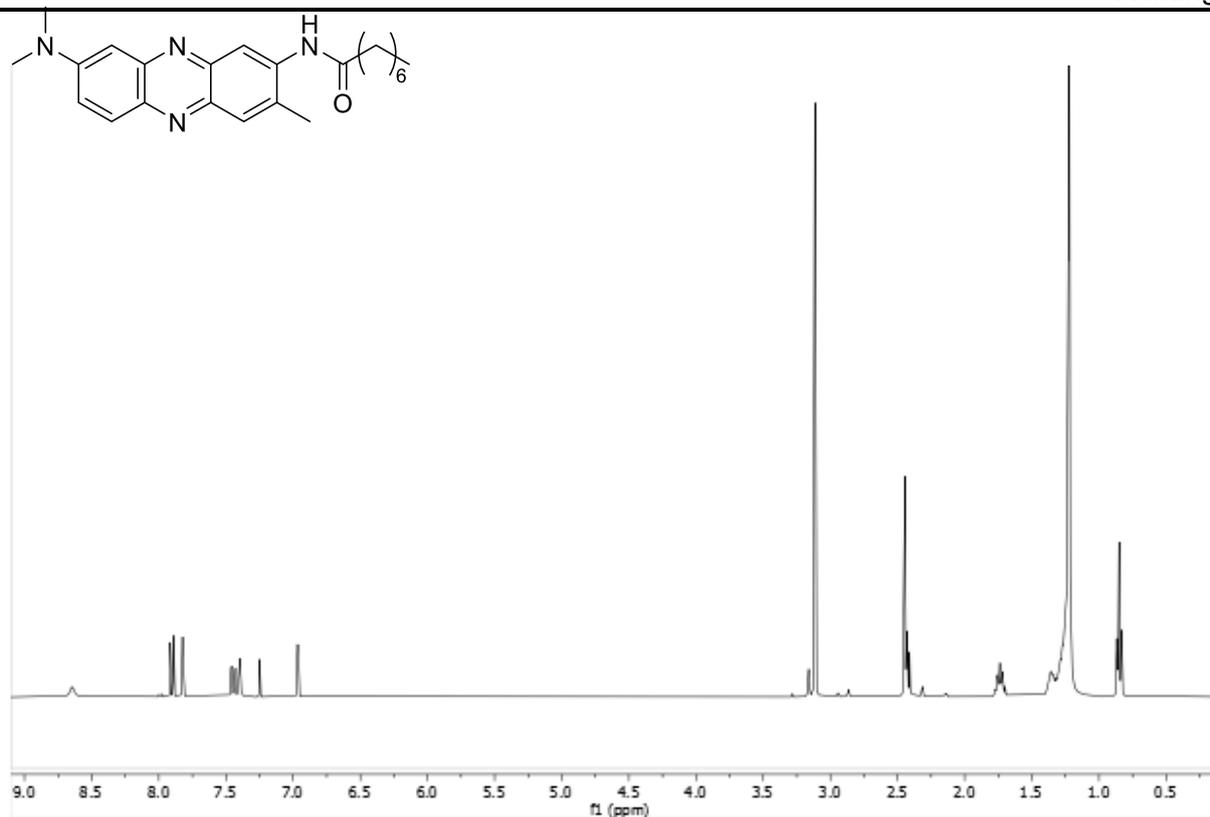


Abbildung 200: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung 12c, aufgenommen in CDCl₃ bei 600 MHz, 298 K.

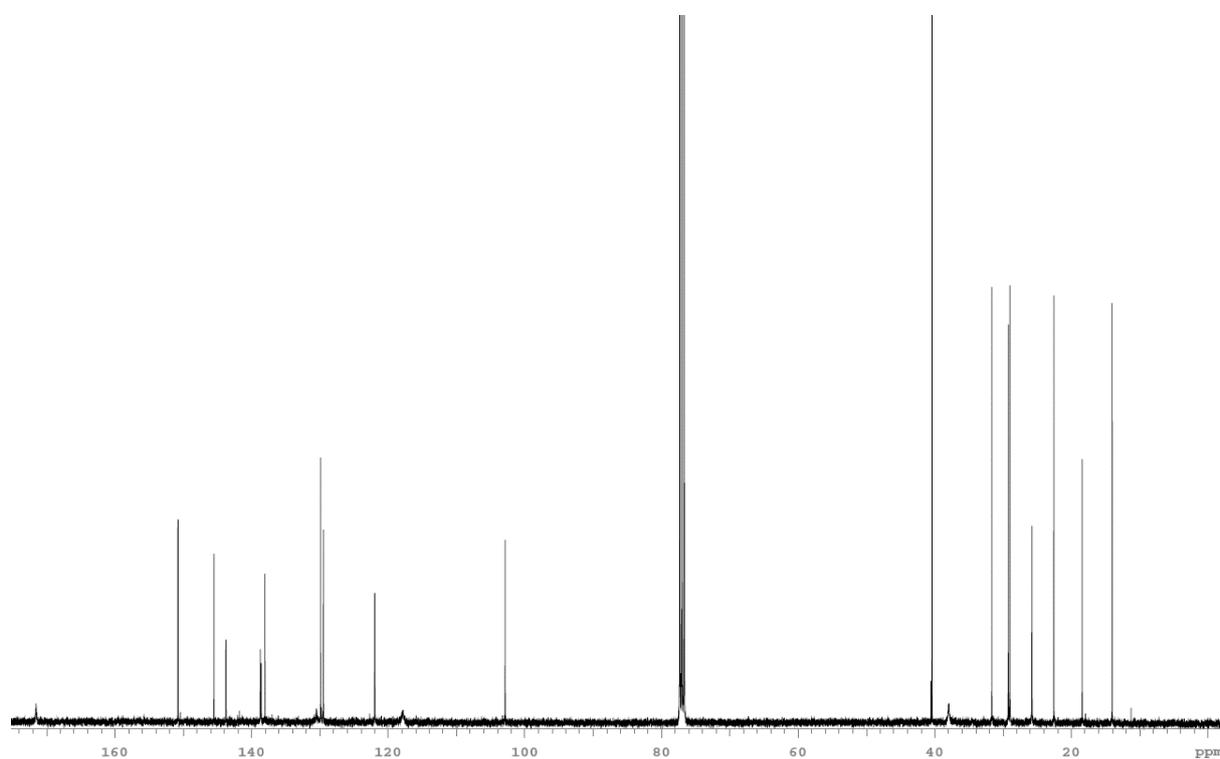


Abbildung 201: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung 12c, aufgenommen in CDCl₃ bei 75 MHz, 298 K.

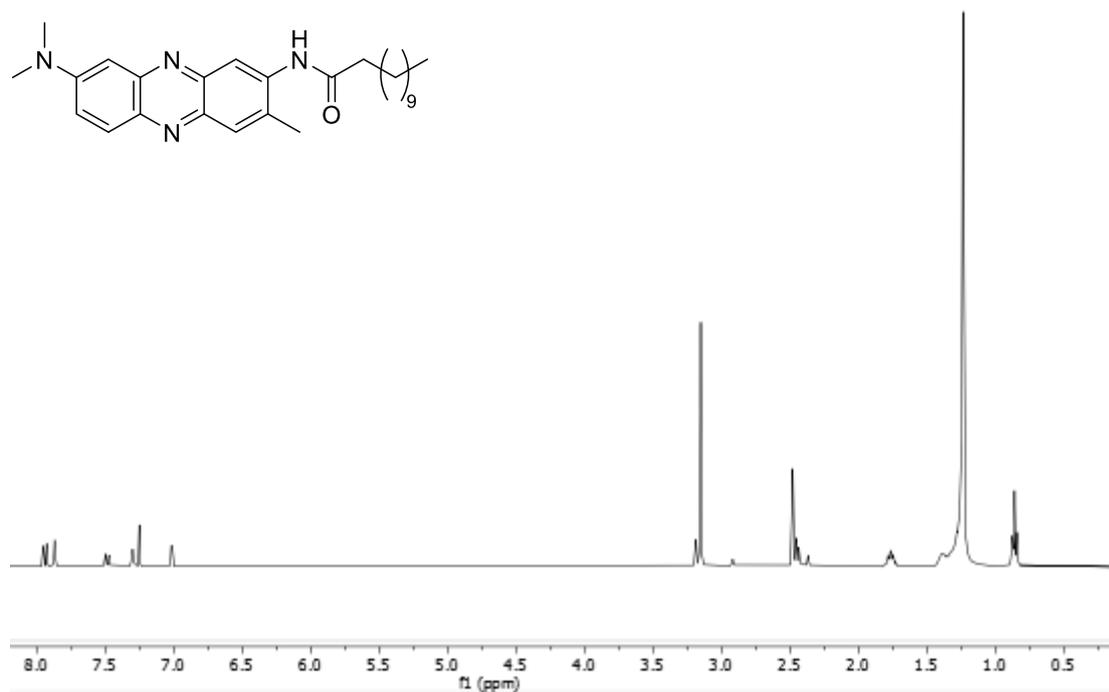


Abbildung 202: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **12d**, aufgenommen in CDCl₃ bei 600 MHz, 298 K.

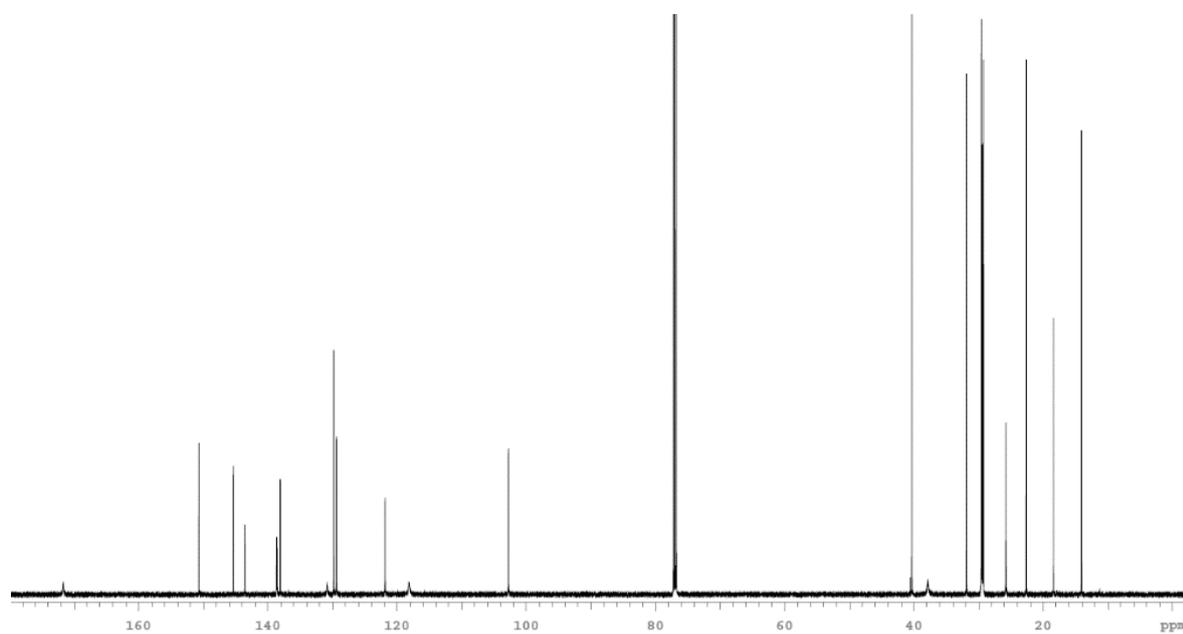


Abbildung 203: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **12d**, aufgenommen in CDCl₃ bei 75 MHz, 298 K.

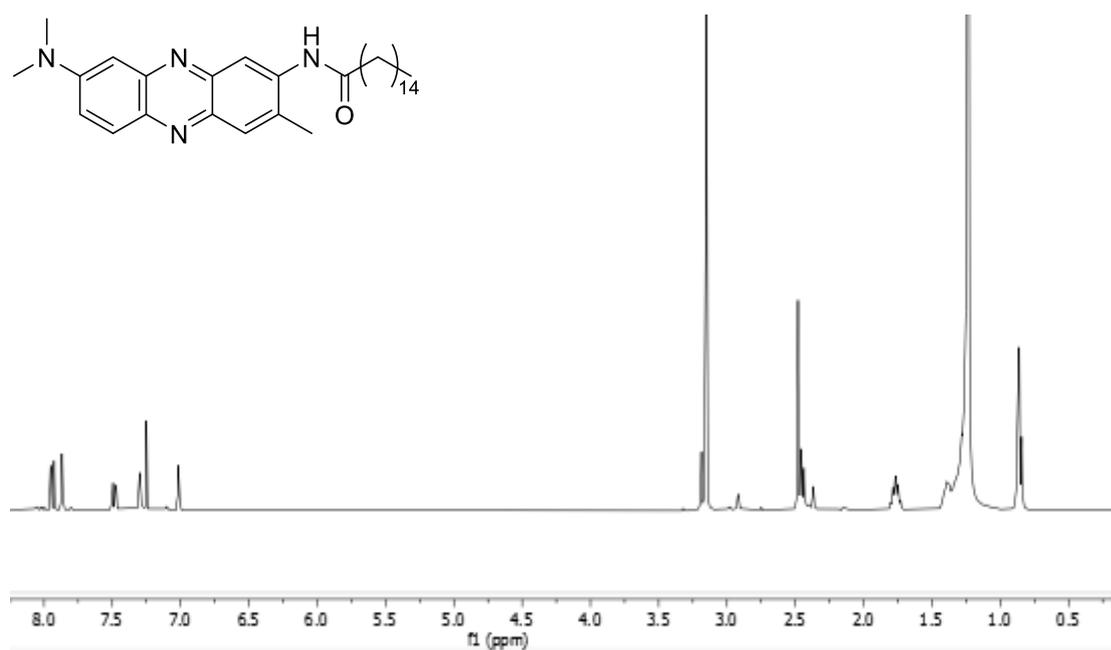


Abbildung 204: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung 12e, aufgenommen in CDCl₃ bei 600 MHz, 298 K.

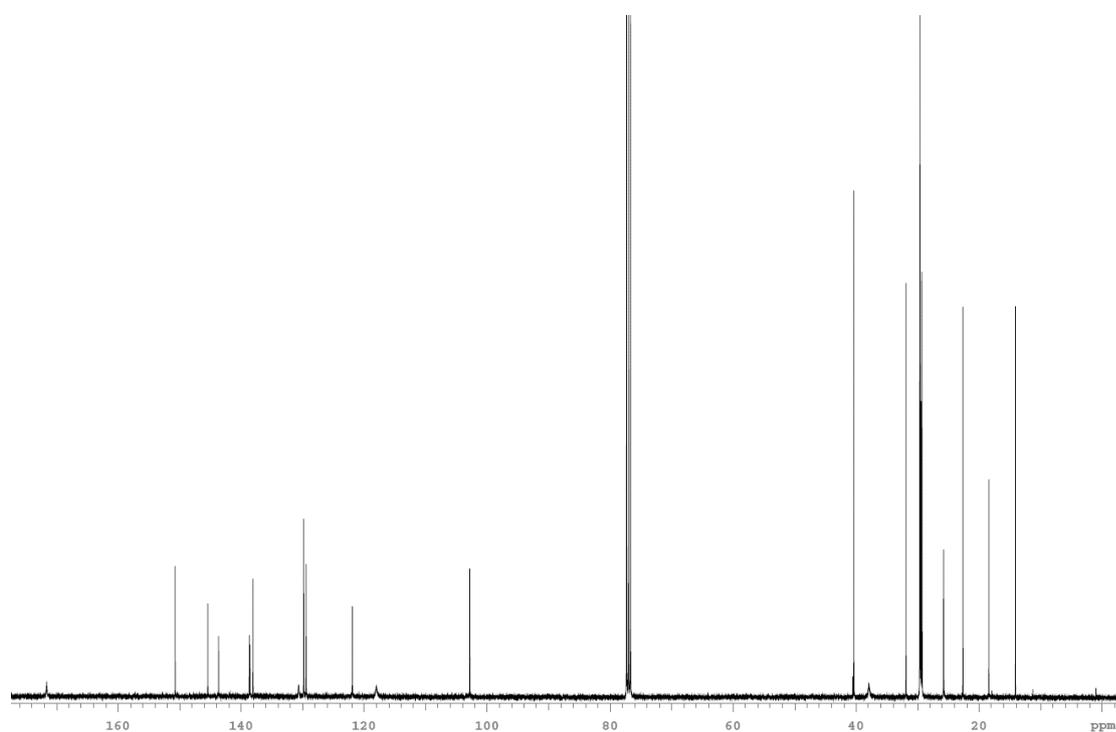


Abbildung 205: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung 12e, aufgenommen in CDCl₃ bei 75 MHz, 298 K.

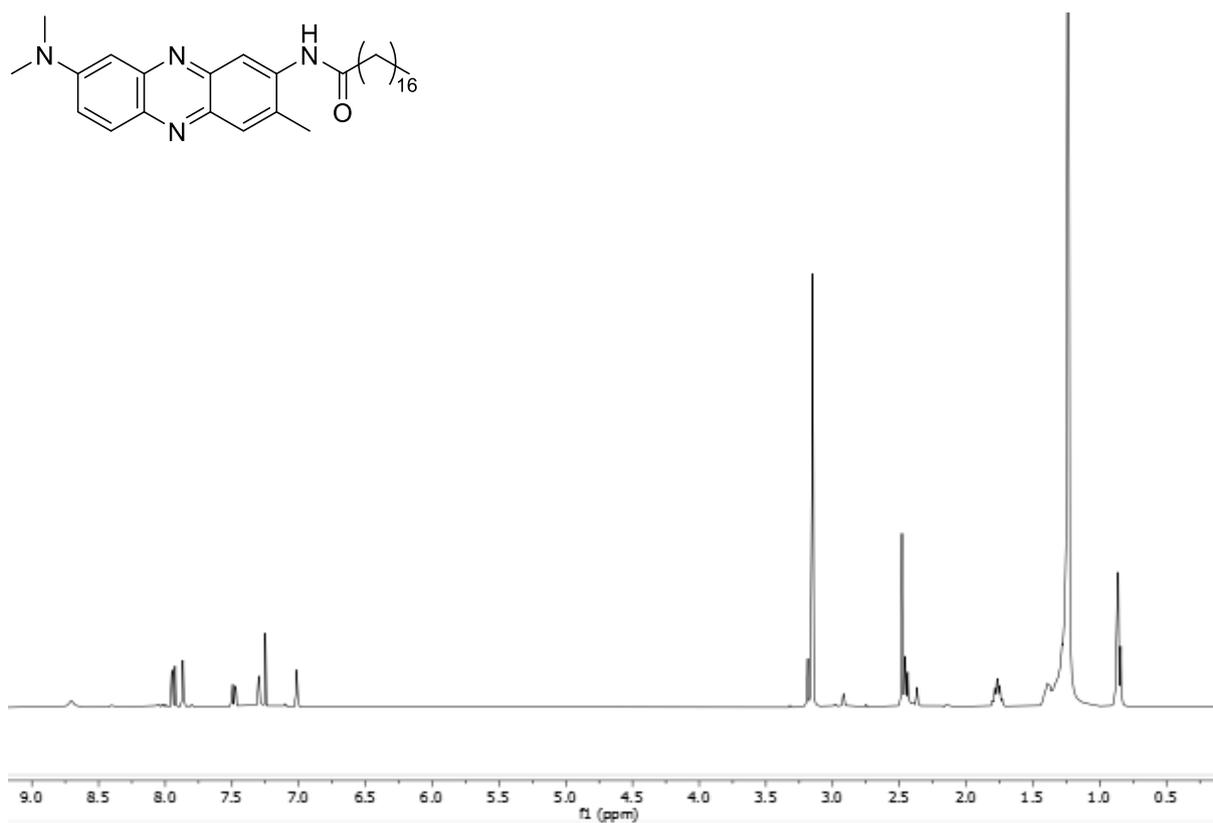


Abbildung 206: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **12f**, aufgenommen in CDCl₃ bei 600 MHz, 298 K.

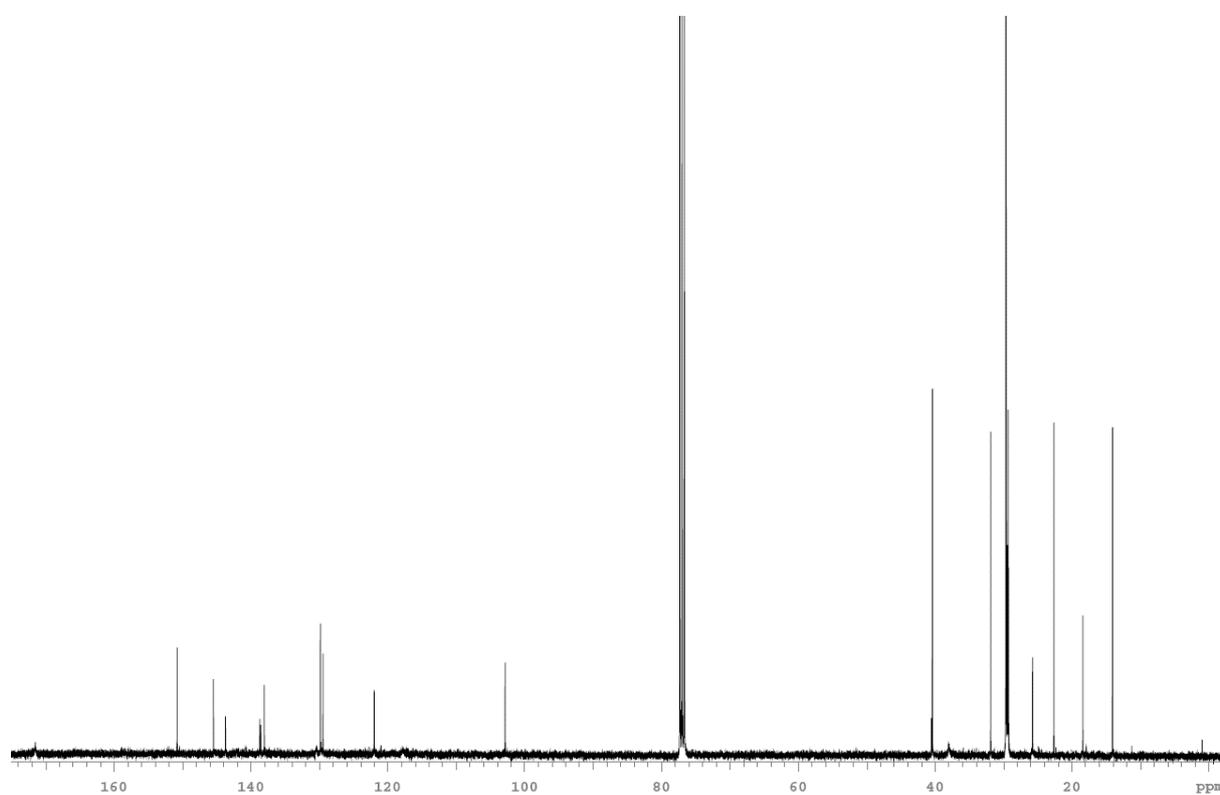


Abbildung 207: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **12f**, aufgenommen in CDCl₃ bei 75 MHz, 298 K.

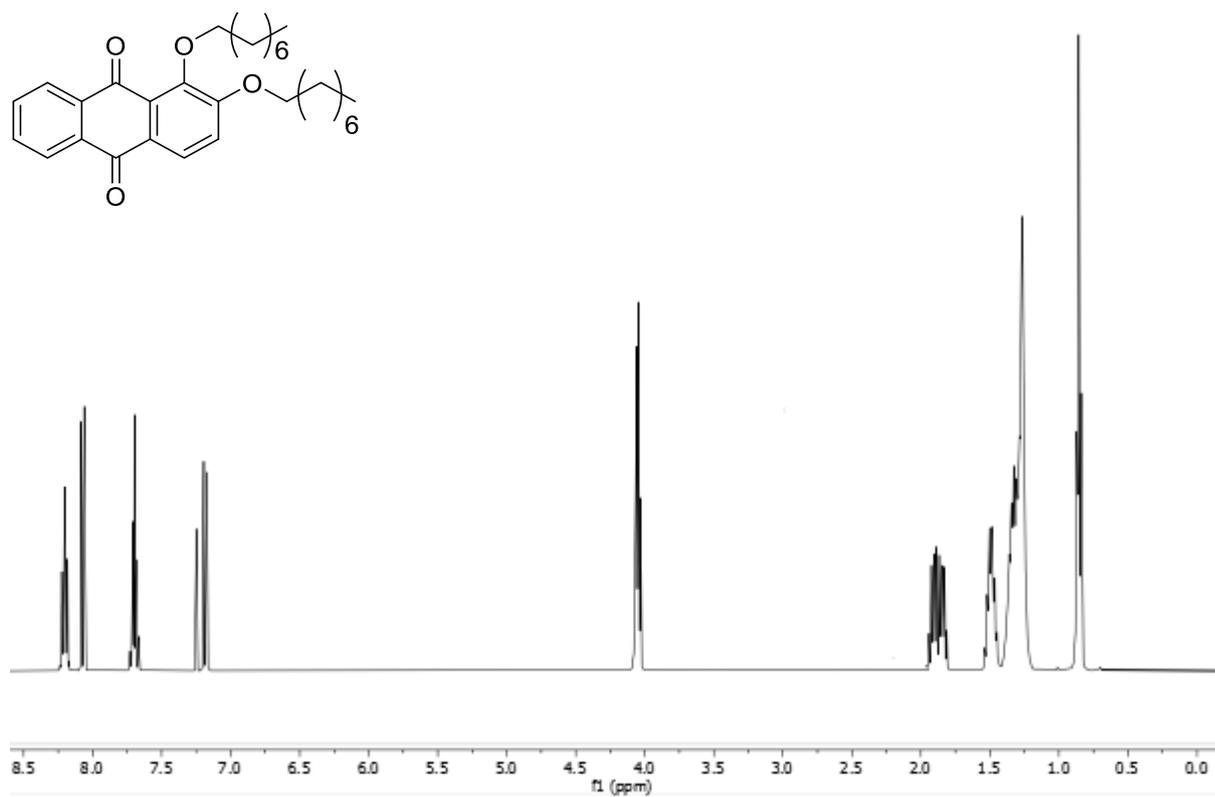


Abbildung 208: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **17a**, aufgenommen in CDCl₃ bei 600 MHz, 298 K.

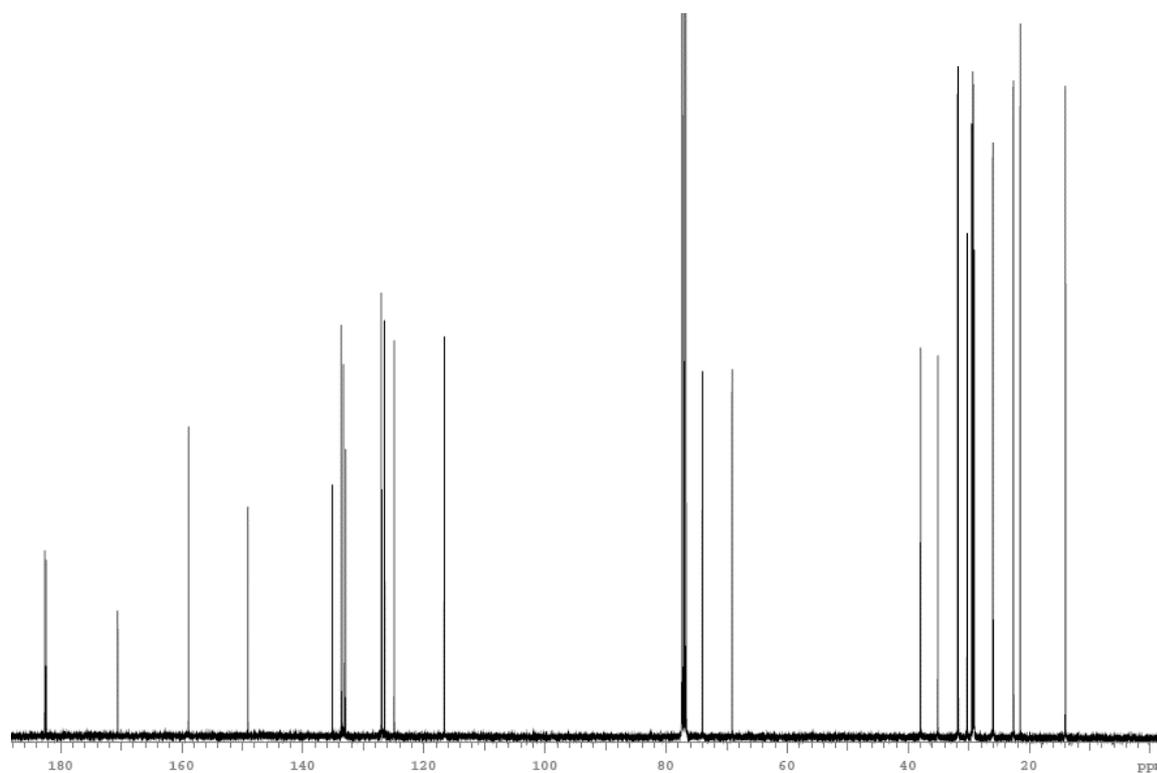


Abbildung 209: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **17a**, aufgenommen in CDCl₃ bei 75 MHz, 298 K.

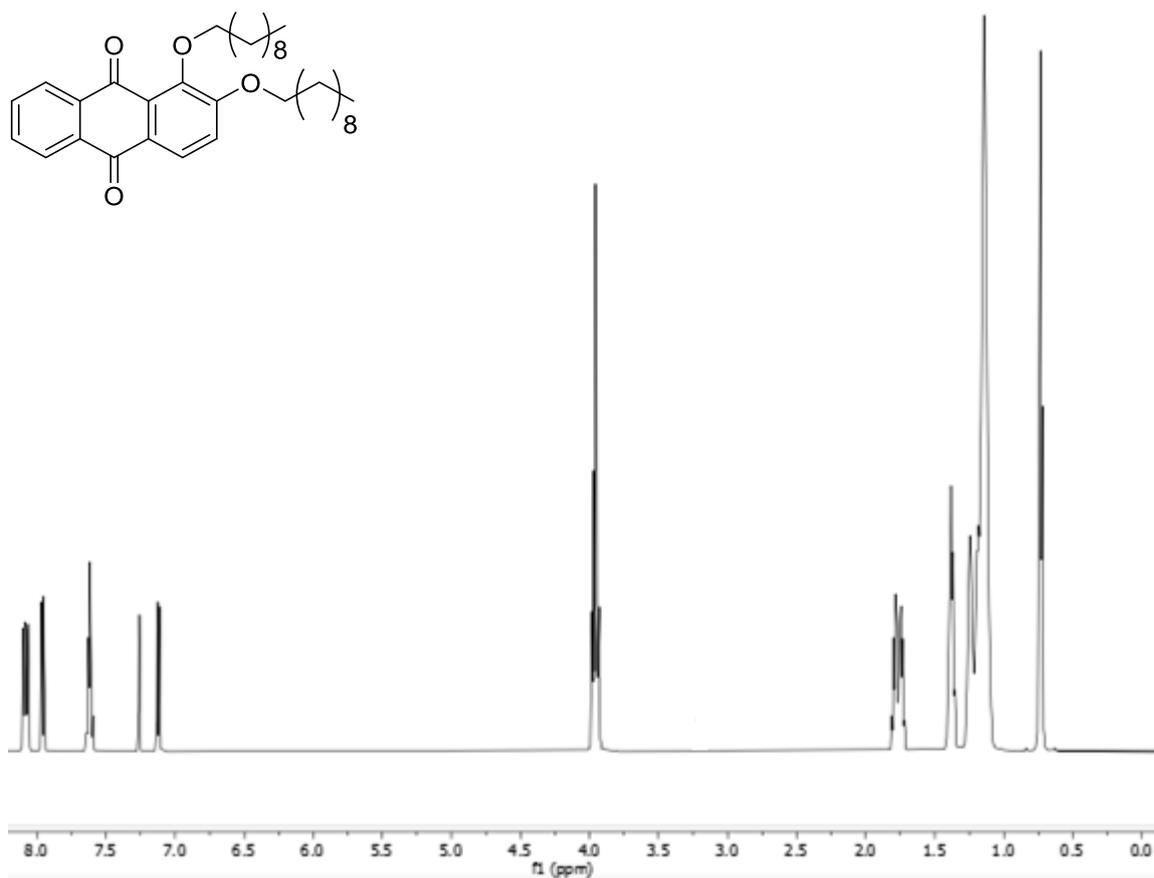


Abbildung 210: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **17b**, aufgenommen in CDCl₃ bei 600 MHz, 298 K.

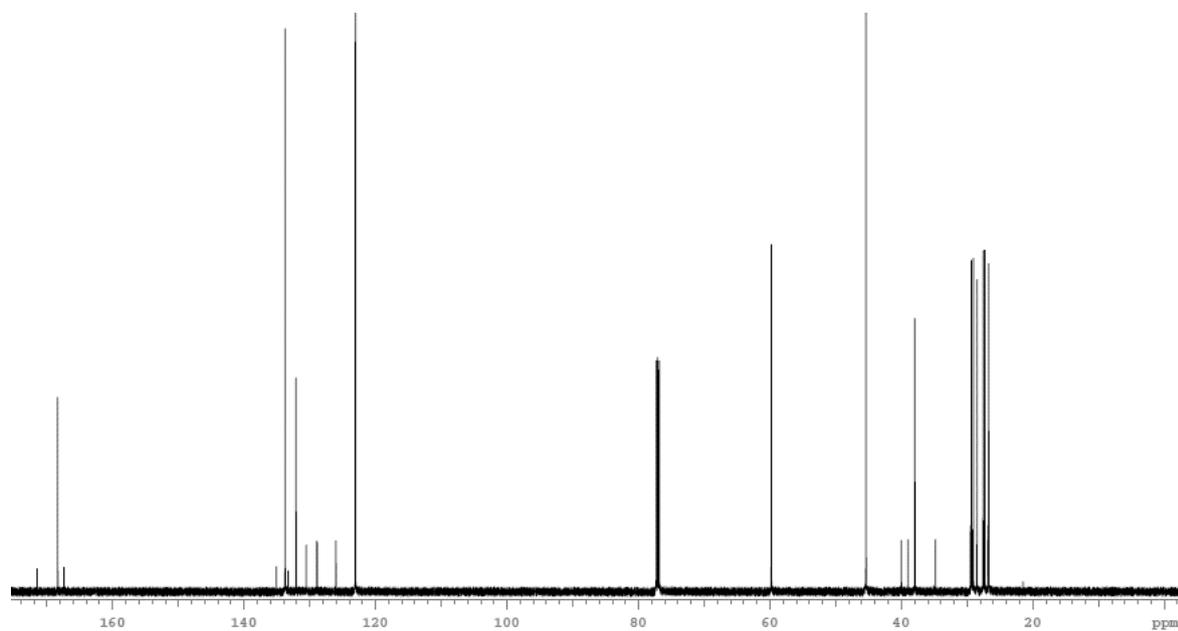


Abbildung 211: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **17b**, aufgenommen in CDCl₃ bei 75 MHz, 298 K.

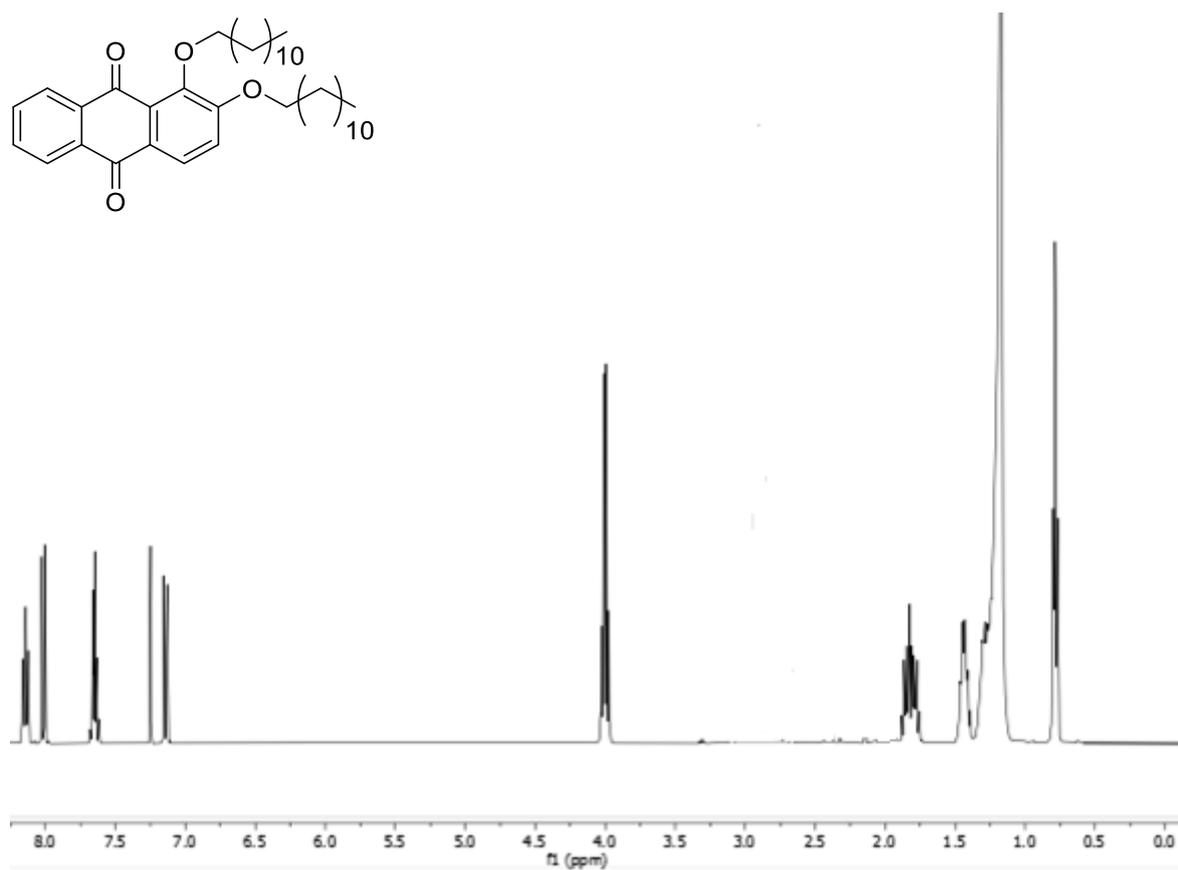


Abbildung 212: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung 17c, aufgenommen in CDCl₃ bei 600 MHz, 298 K.

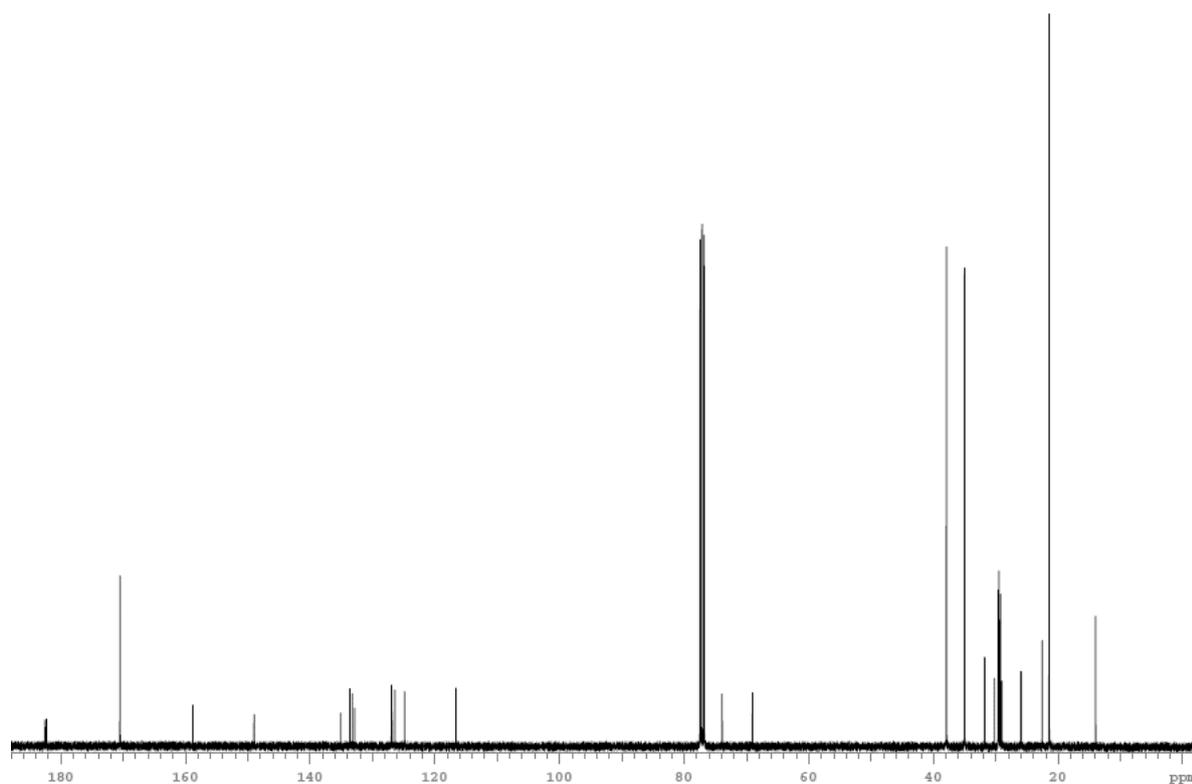


Abbildung 213: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung 17c, aufgenommen in CDCl₃ bei 75 MHz, 298 K.

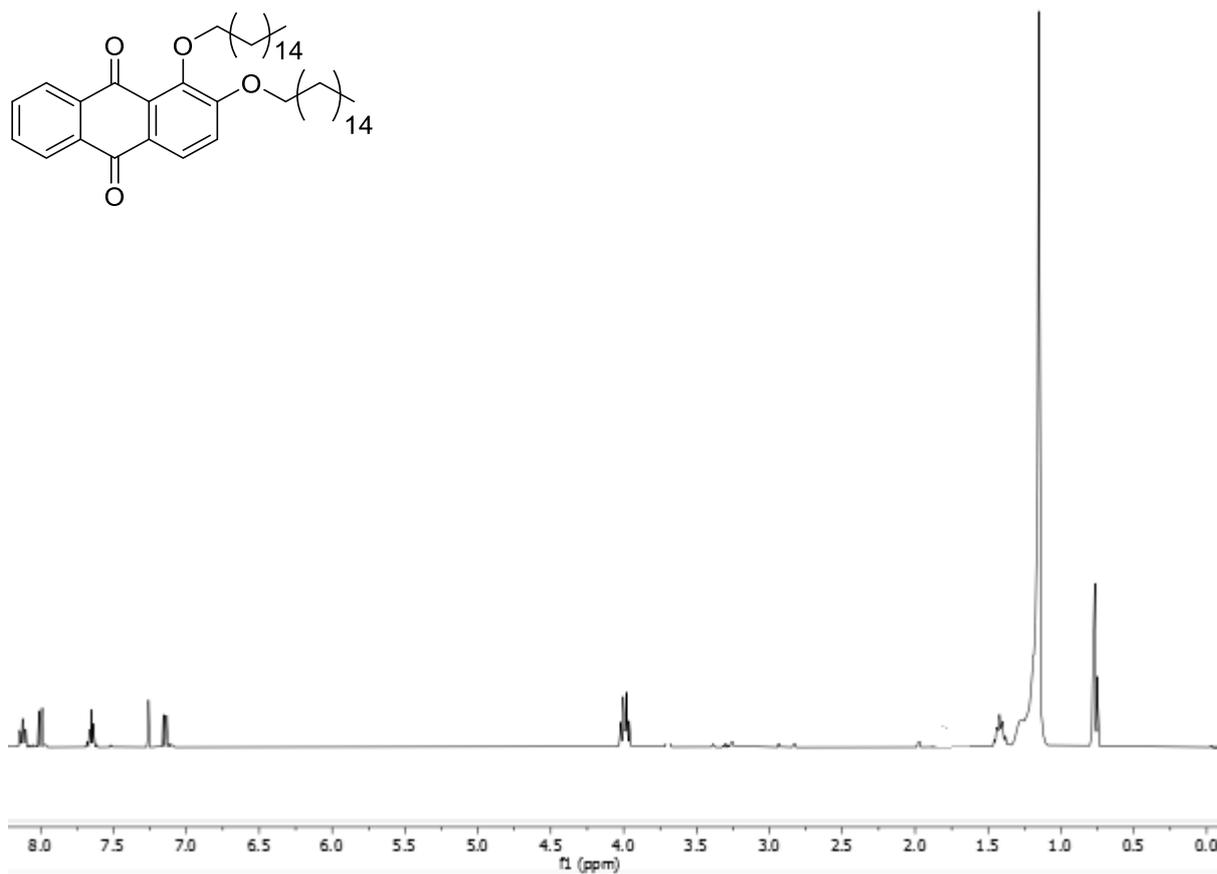


Abbildung 214: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **17d**, aufgenommen in CDCl₃ bei 600 MHz, 298 K.

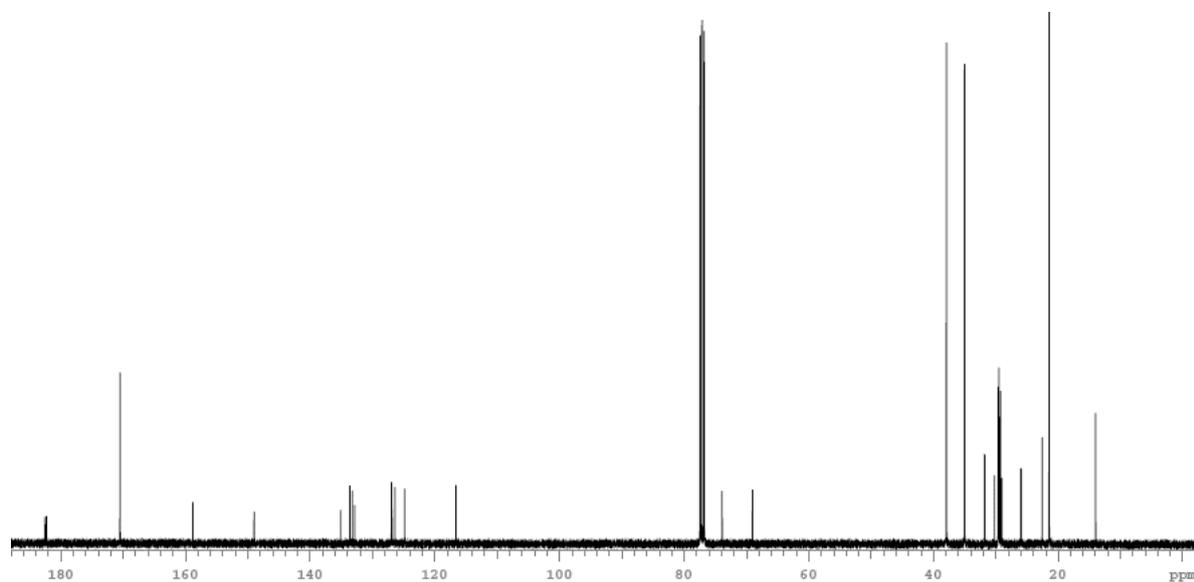


Abbildung 215: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **17d**, aufgenommen in CDCl₃ bei 75 MHz, 298 K.

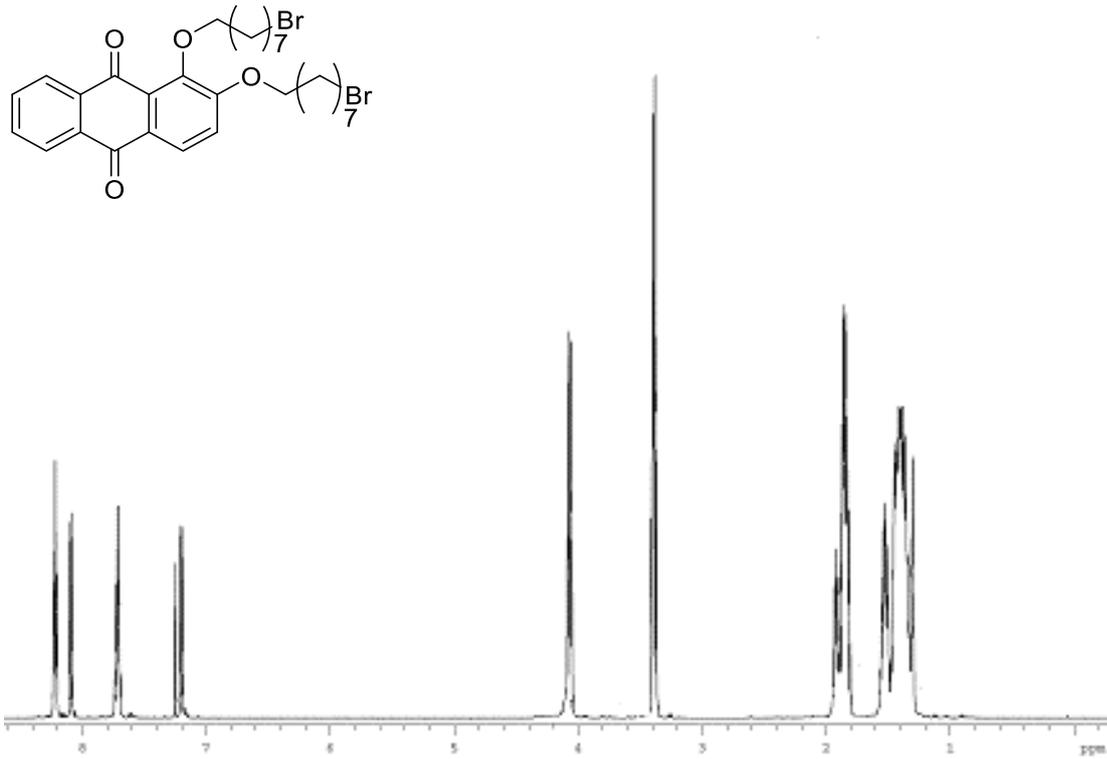


Abbildung 216: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **17e**, aufgenommen in CDCl_3 bei 600 MHz, 298 K.

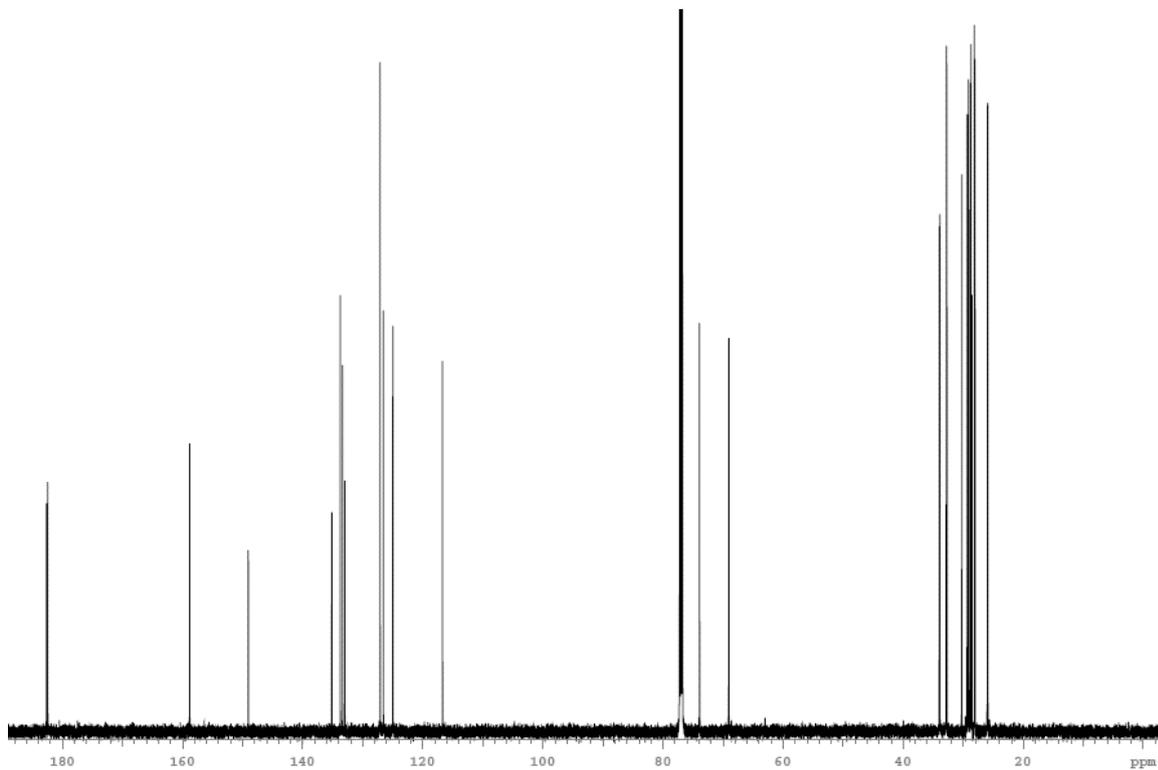


Abbildung 217: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **17e**, aufgenommen in CDCl_3 bei 75 MHz, 298 K.

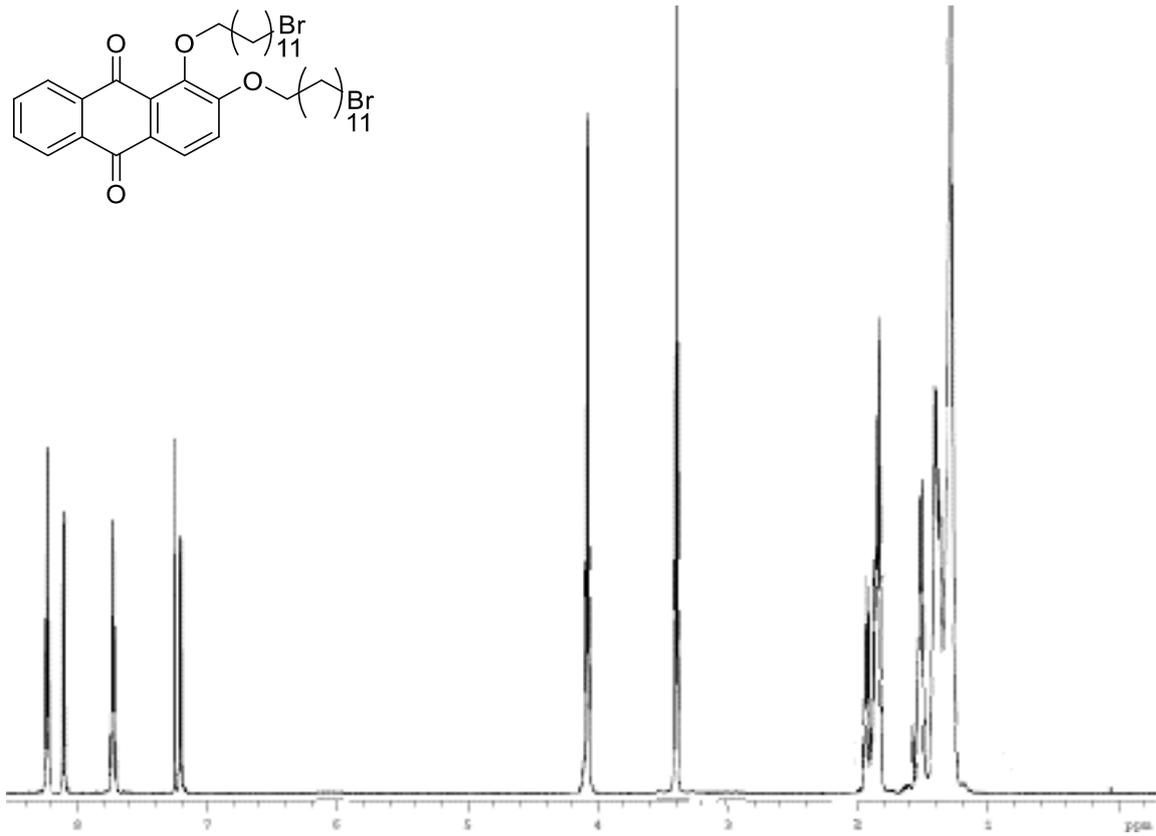


Abbildung 218: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung 17f, aufgenommen in CDCl₃ bei 600 MHz, 298 K.

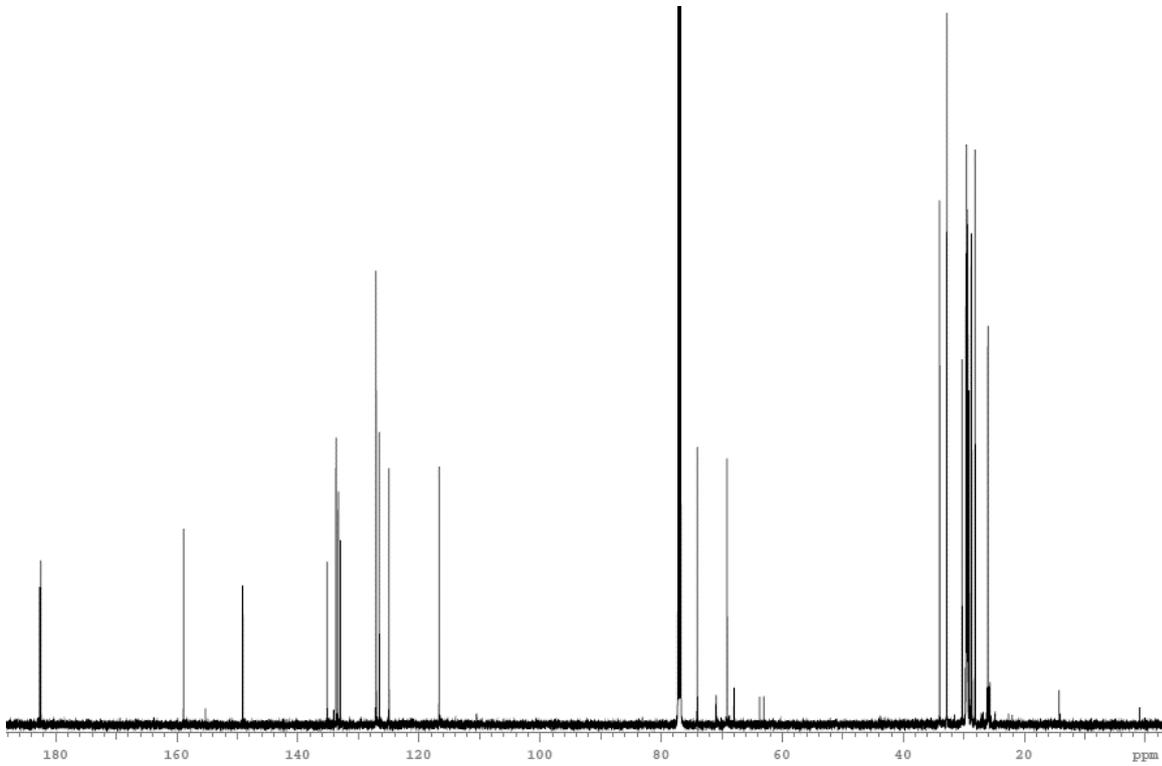


Abbildung 219: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung 17f, aufgenommen in CDCl₃ bei 75 MHz, 298 K.

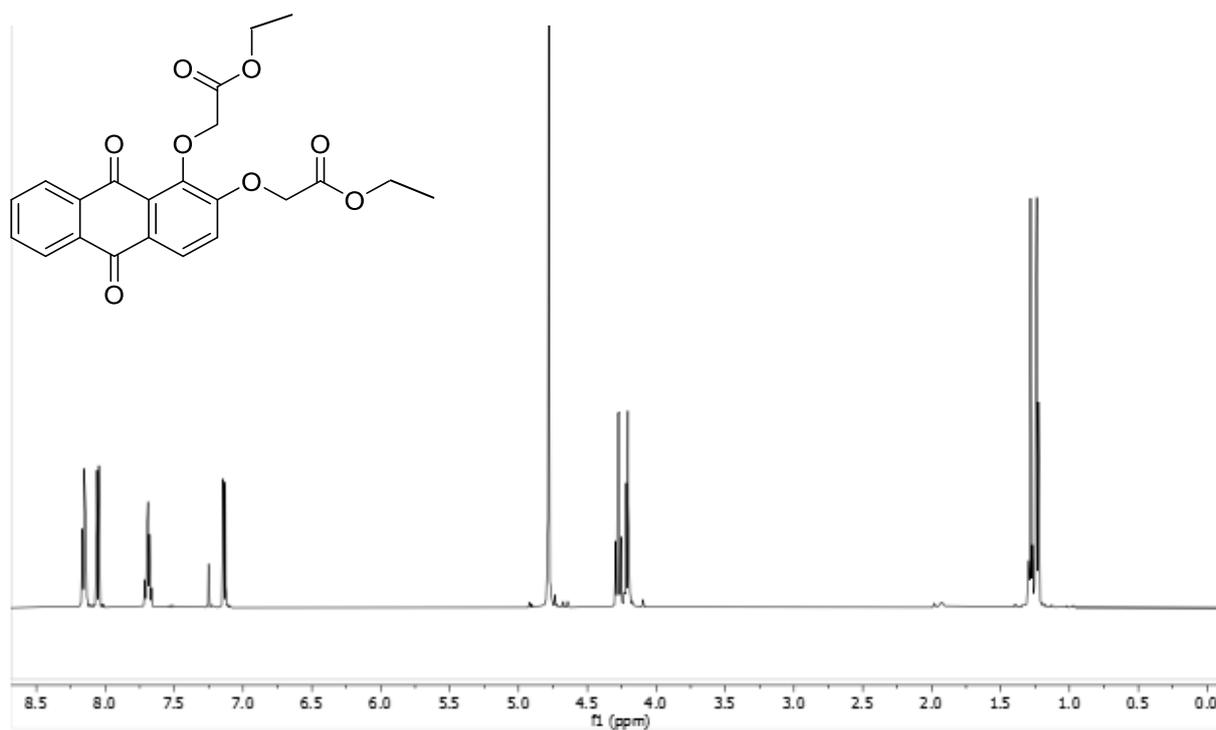


Abbildung 220: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung 24a, aufgenommen in CDCl₃ bei 600 MHz, 298 K.

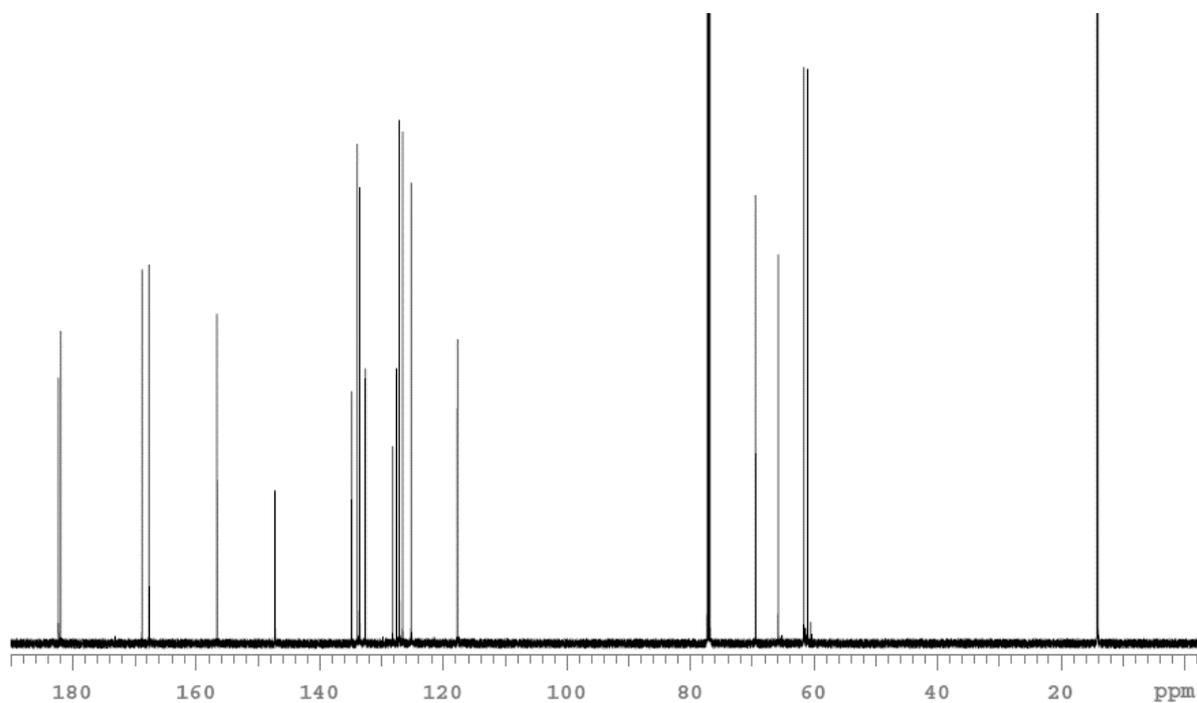


Abbildung 221: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung 24a, aufgenommen in CDCl₃ bei 75 MHz, 298 K.

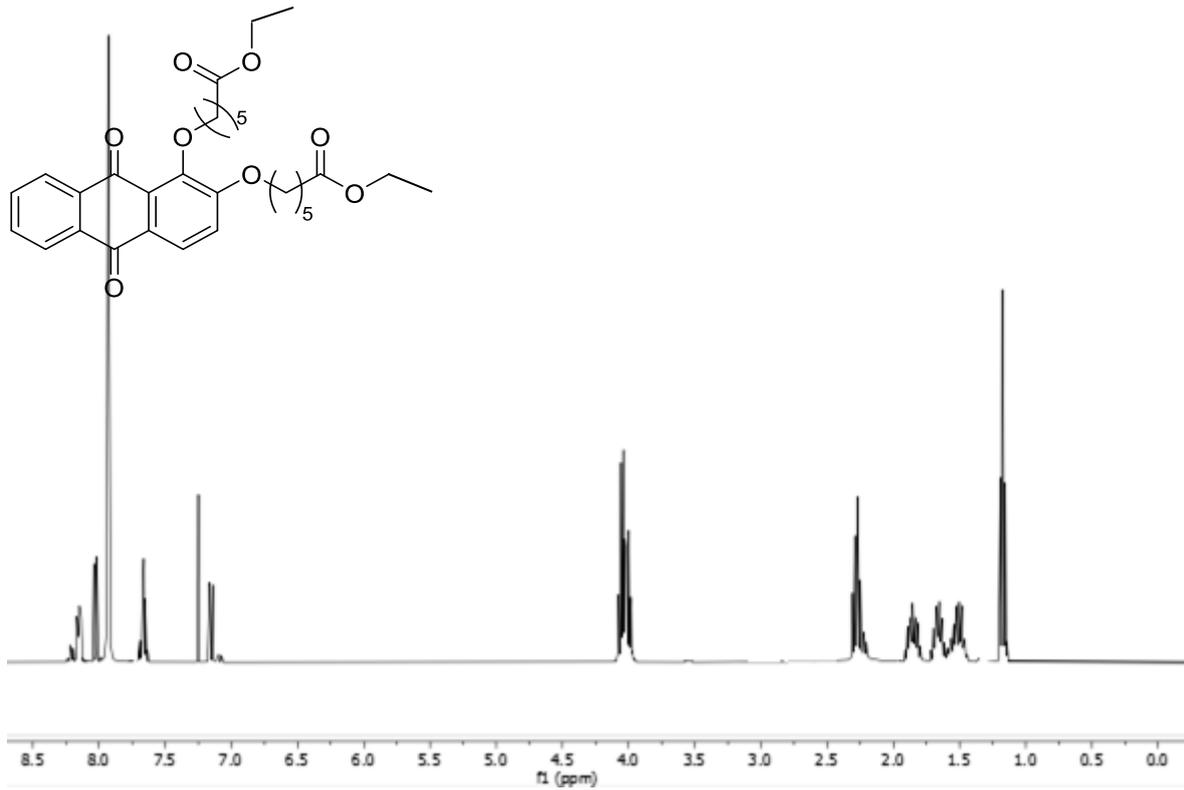


Abbildung 222: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **24b**, aufgenommen in CDCl₃ bei 600 MHz, 298 K.

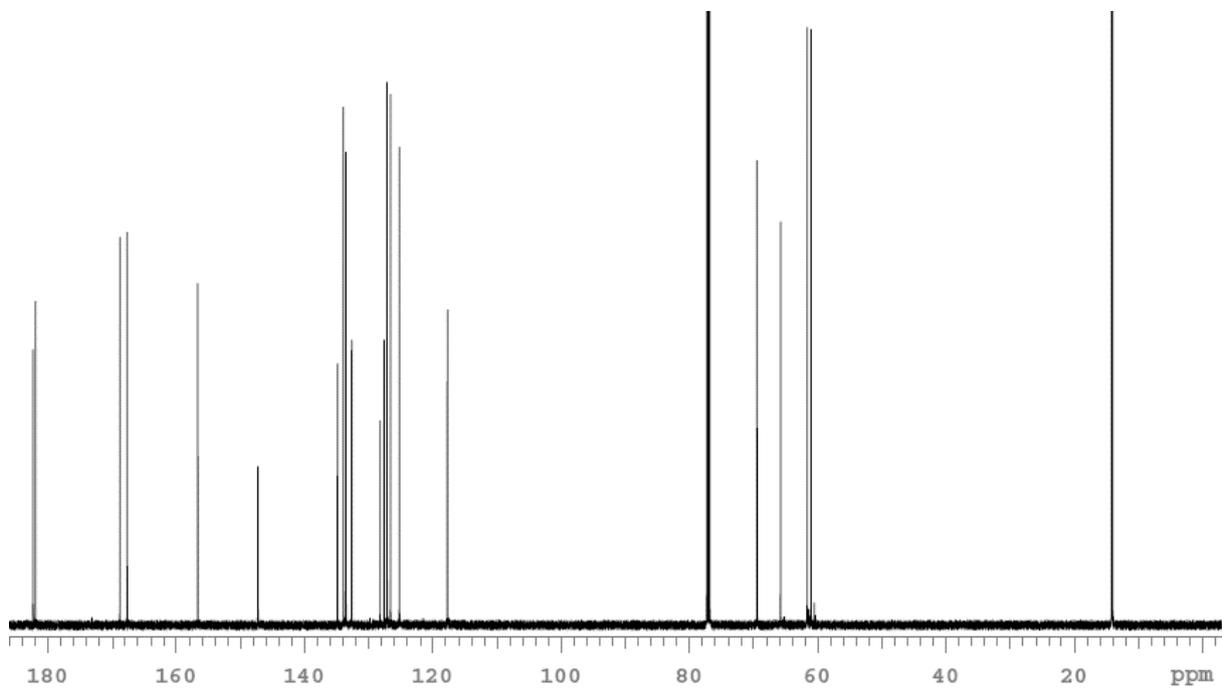


Abbildung 223: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **24b**, aufgenommen in CDCl₃ bei 75 MHz, 298 K.

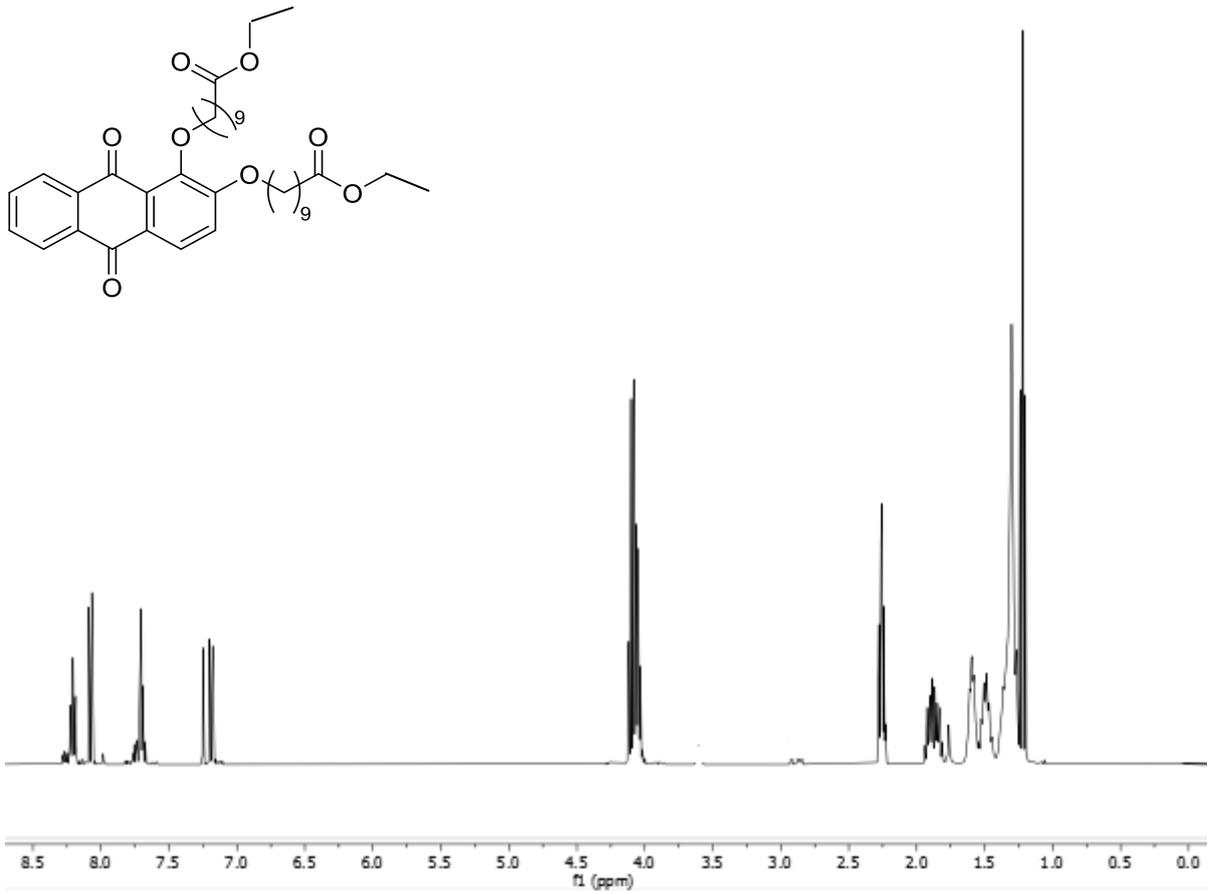


Abbildung 224: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung 24c, aufgenommen in CDCl₃ bei 600 MHz, 298 K.

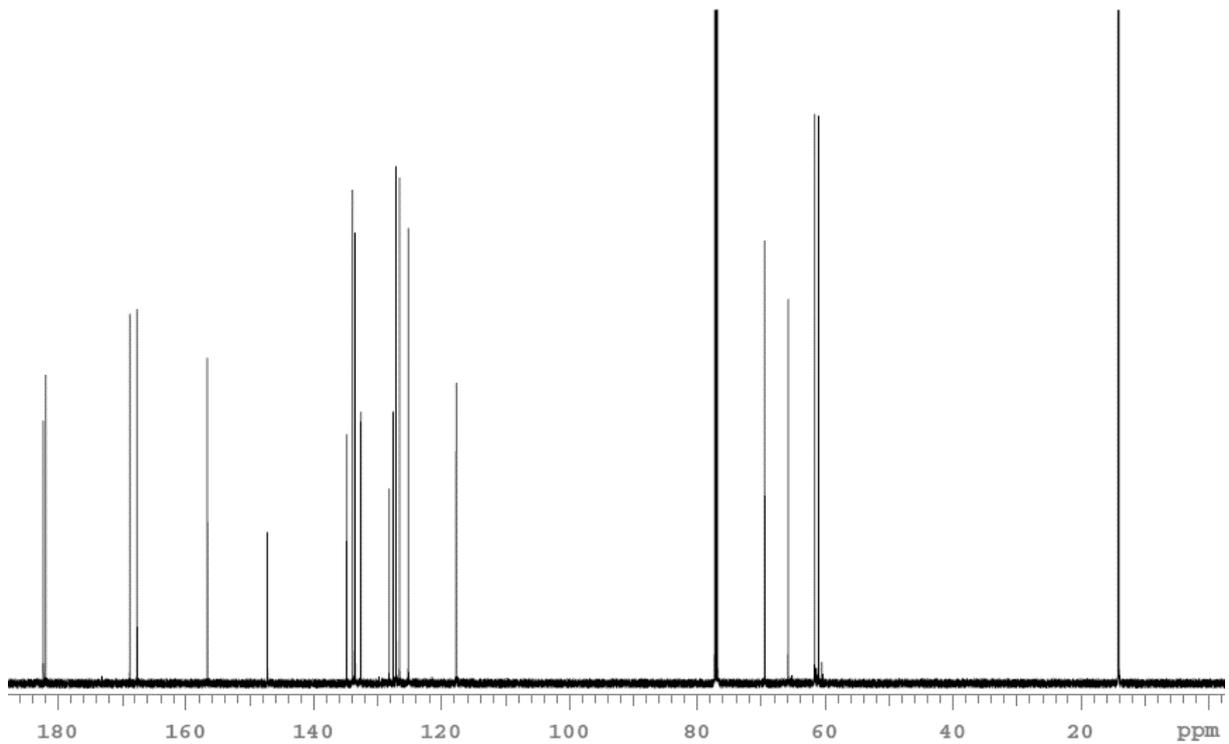


Abbildung 225: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung 24c, aufgenommen in CDCl₃ bei 75 MHz, 298 K.

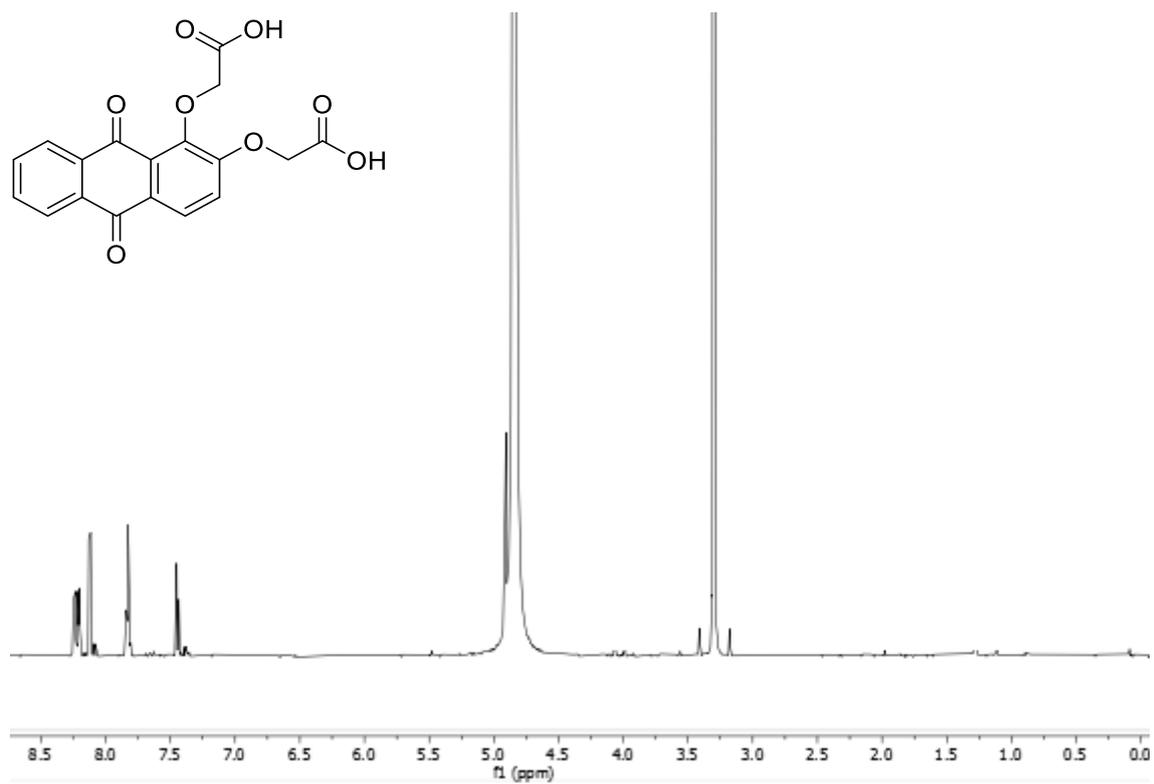


Abbildung 226: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung 25a, aufgenommen in CDCl₃ bei 600 MHz, 298 K.

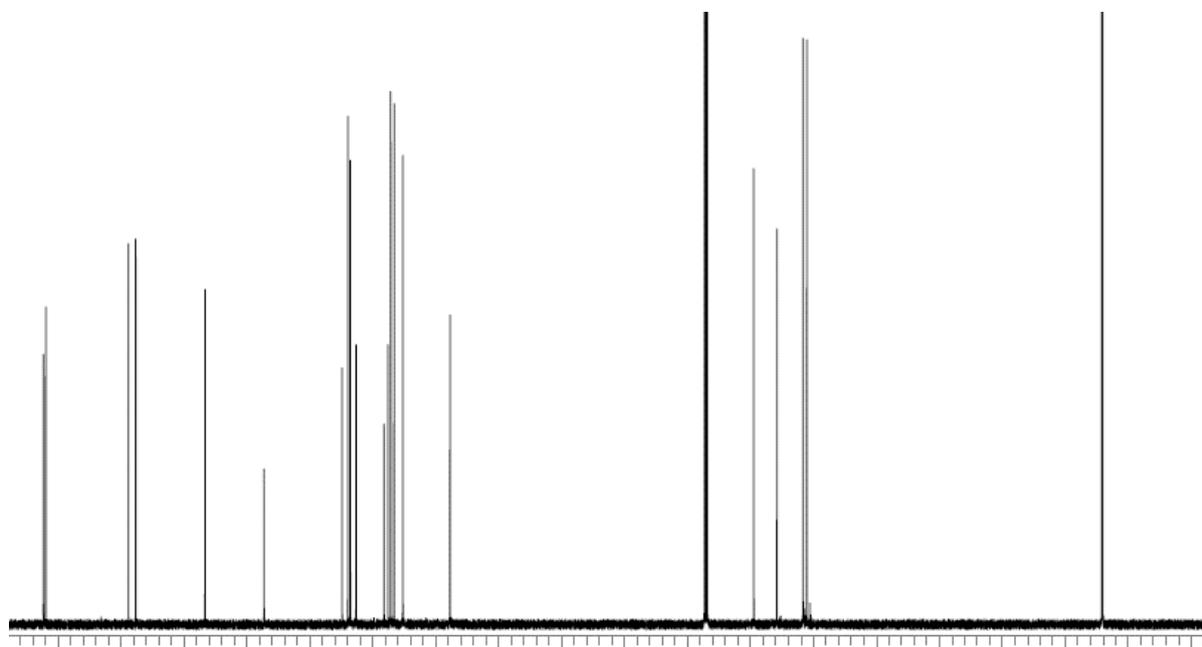


Abbildung 227: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung 25a, aufgenommen in CDCl₃ bei 75 MHz, 298 K.

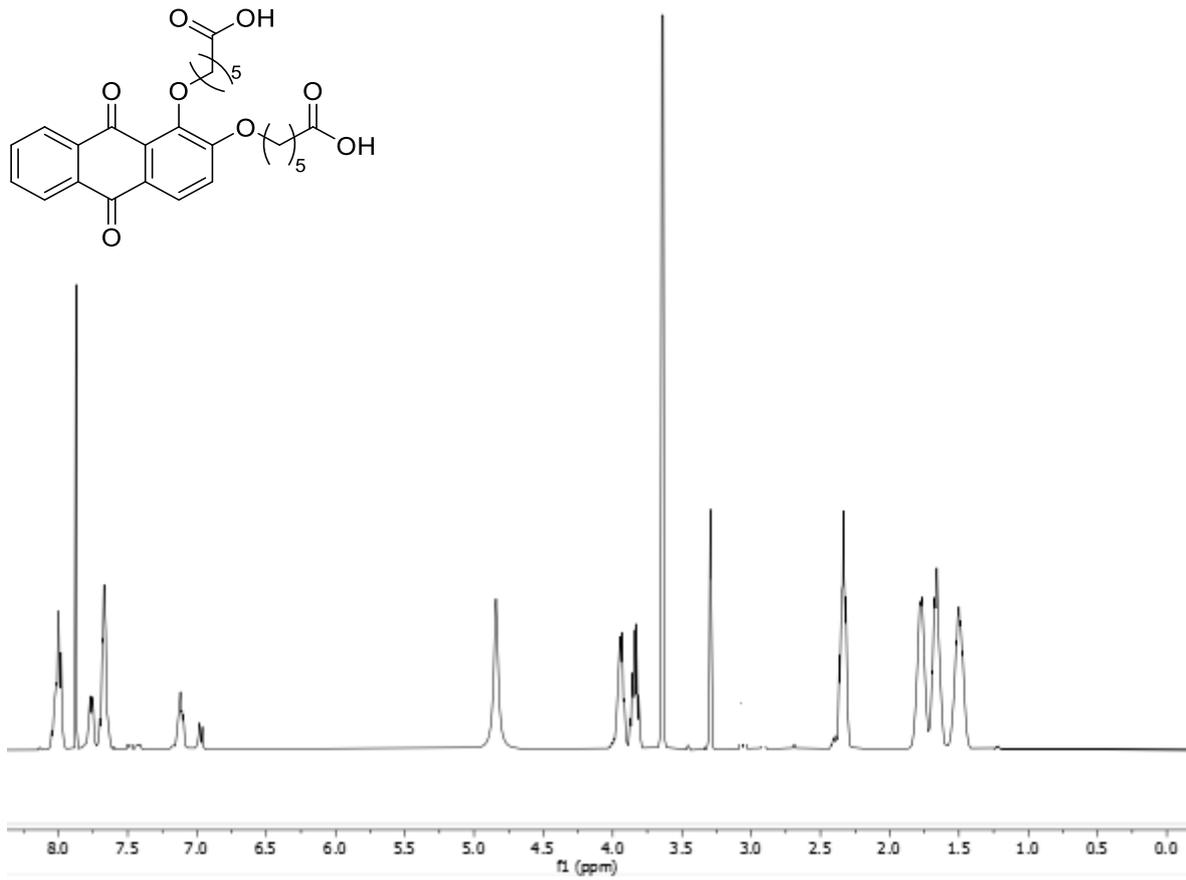


Abbildung 228: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **25c**, aufgenommen in CDCl₃ bei 600 MHz, 298 K.

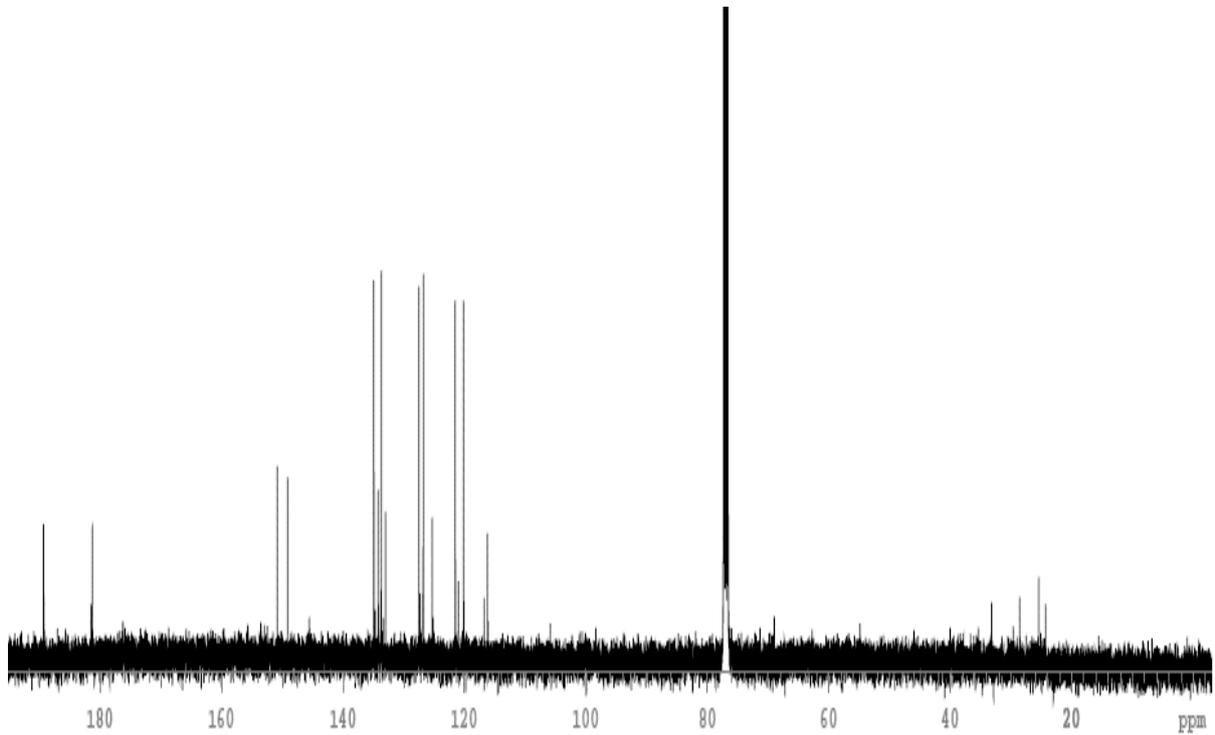


Abbildung 229: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **25c**, aufgenommen in CDCl₃ bei 75 MHz, 298 K.

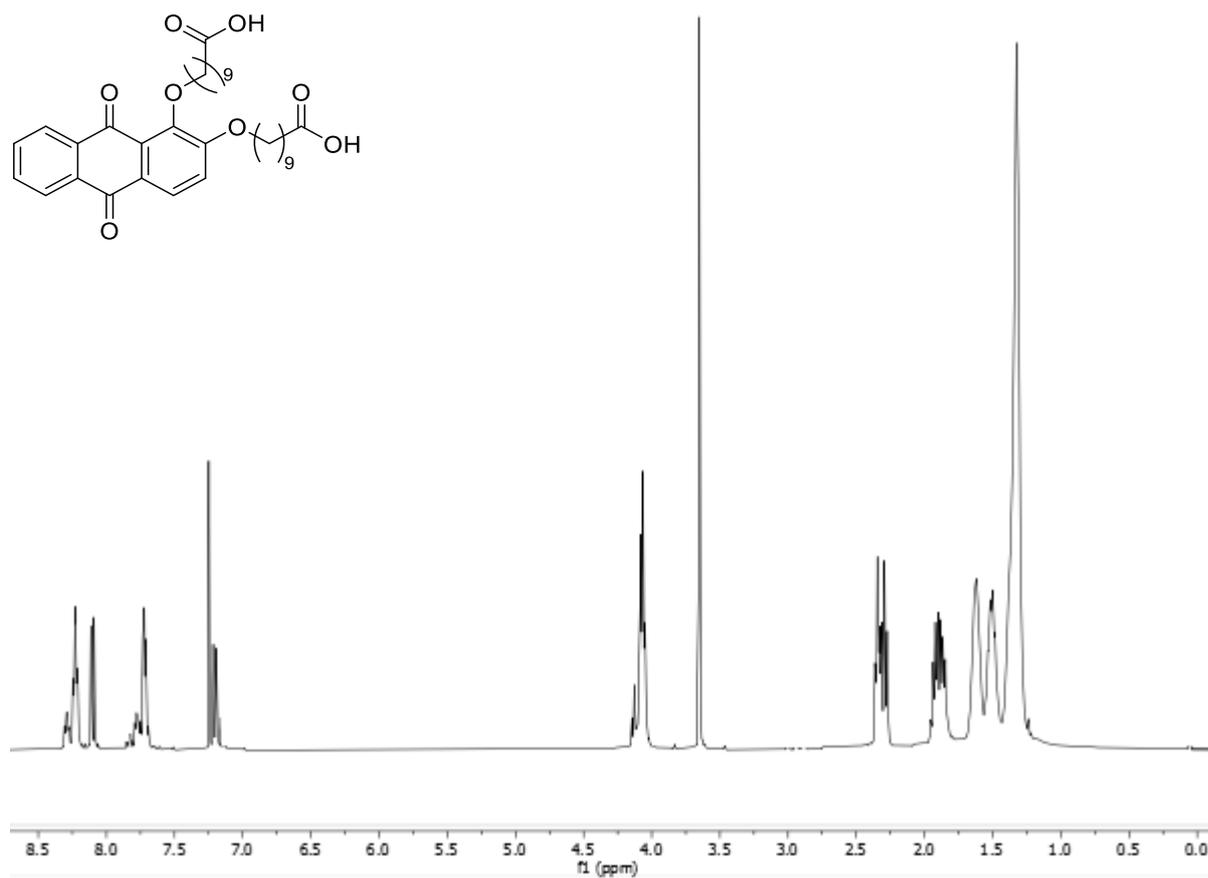


Abbildung 230: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **25e**, aufgenommen in CDCl₃ bei 600 MHz, 298 K.

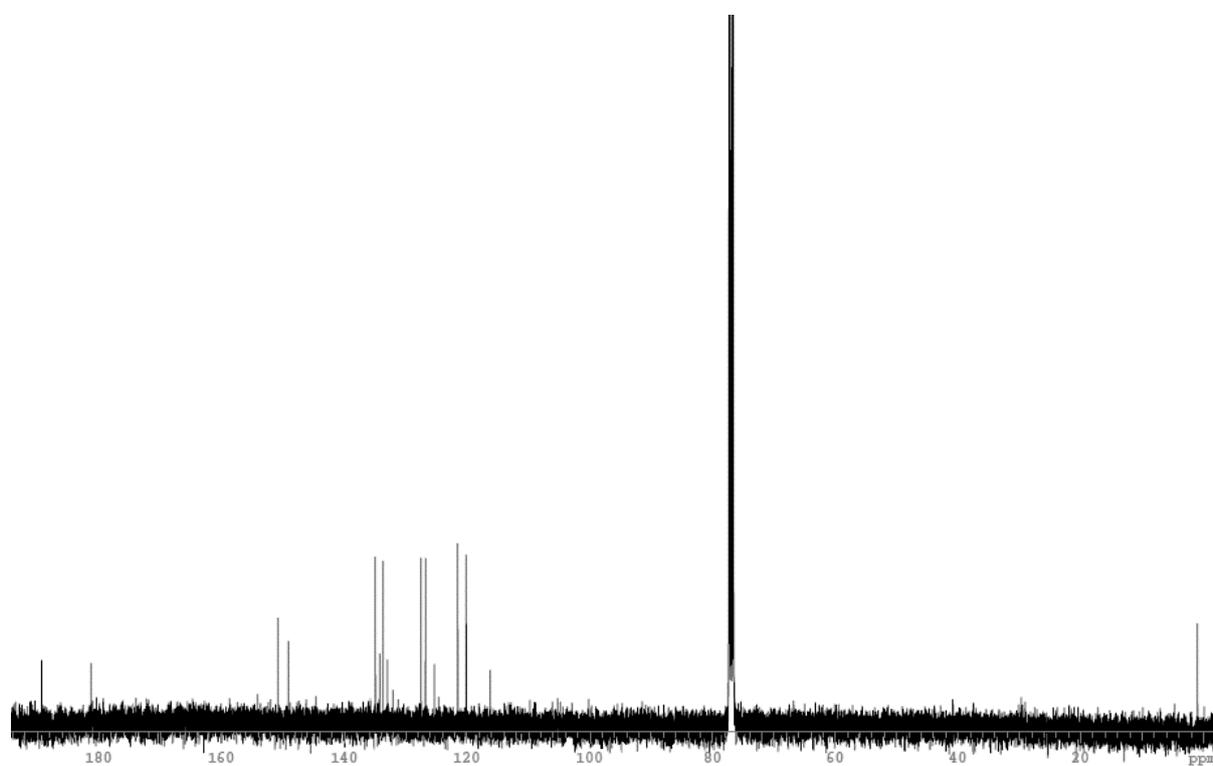


Abbildung 231: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **25e**, aufgenommen in CDCl₃ bei 75 MHz, 298 K.

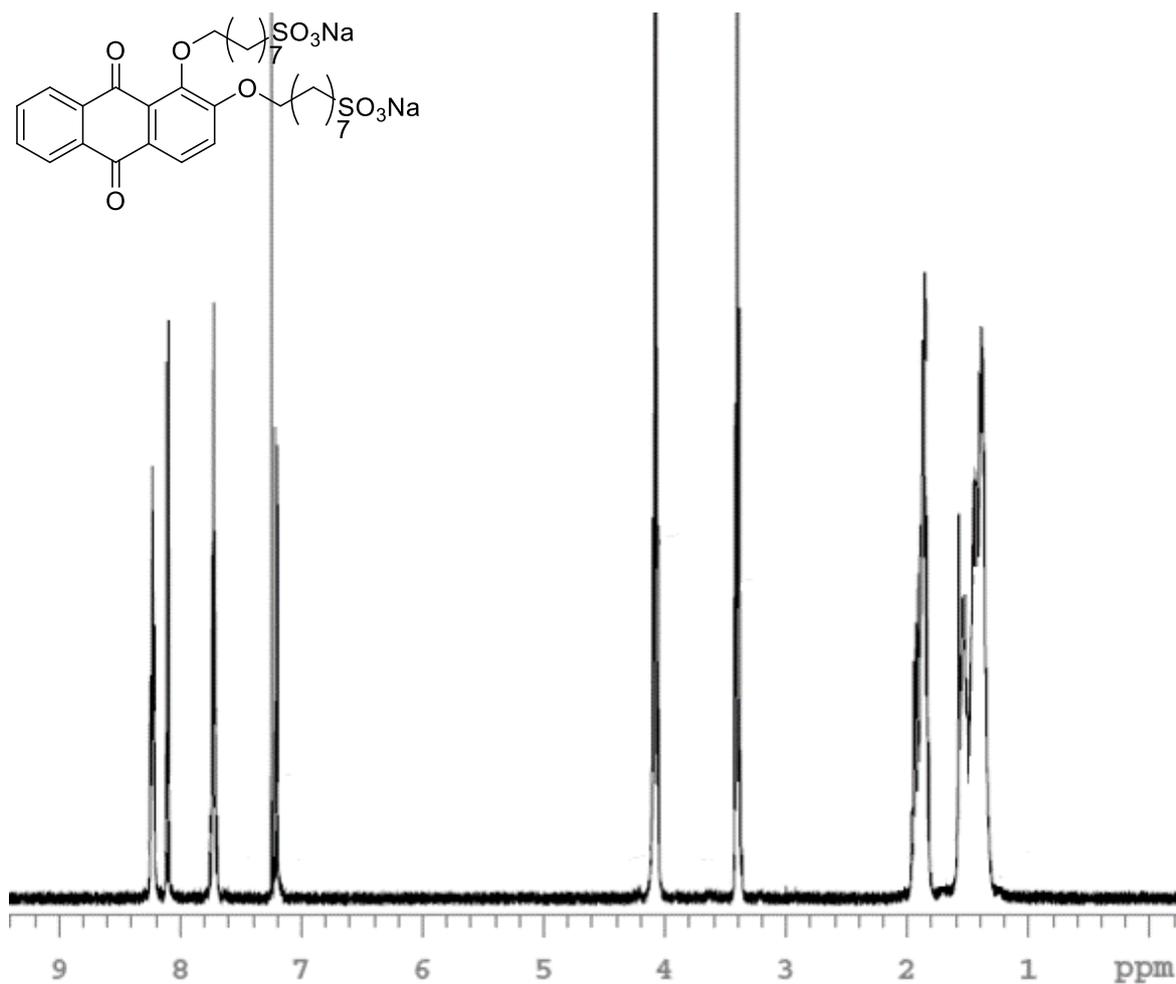


Abbildung 232: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **18b**, aufgenommen in CDCl₃ bei 600 MHz, 298 K.

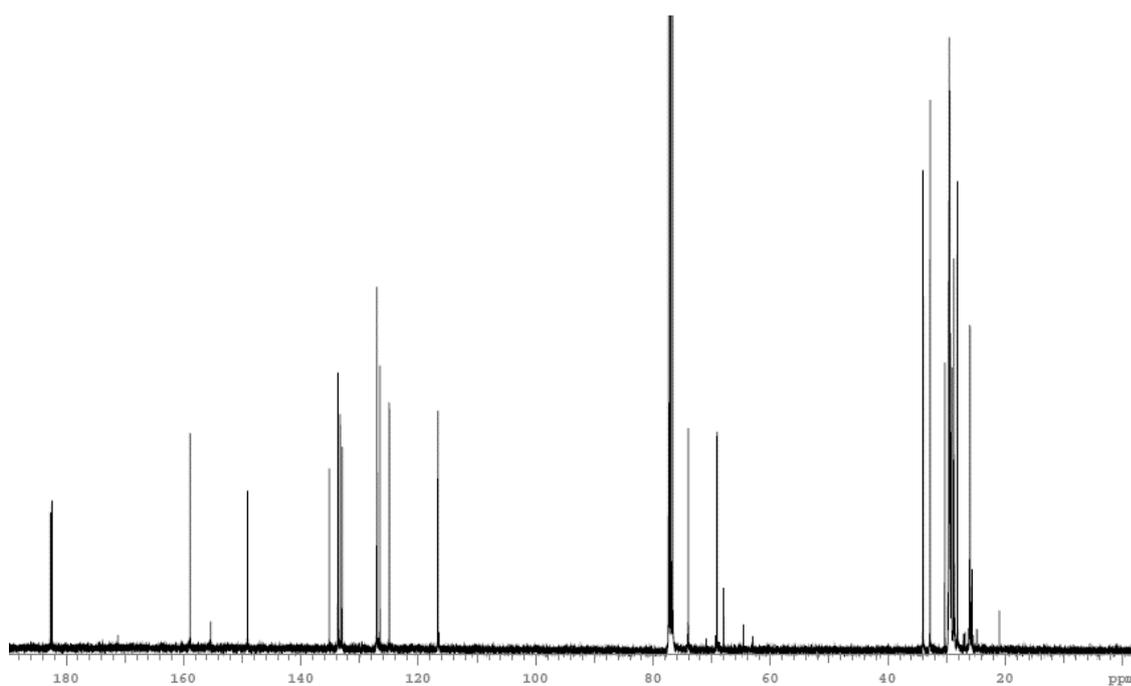


Abbildung 233: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **18b**, aufgenommen in CDCl₃ bei 75 MHz, 298 K.

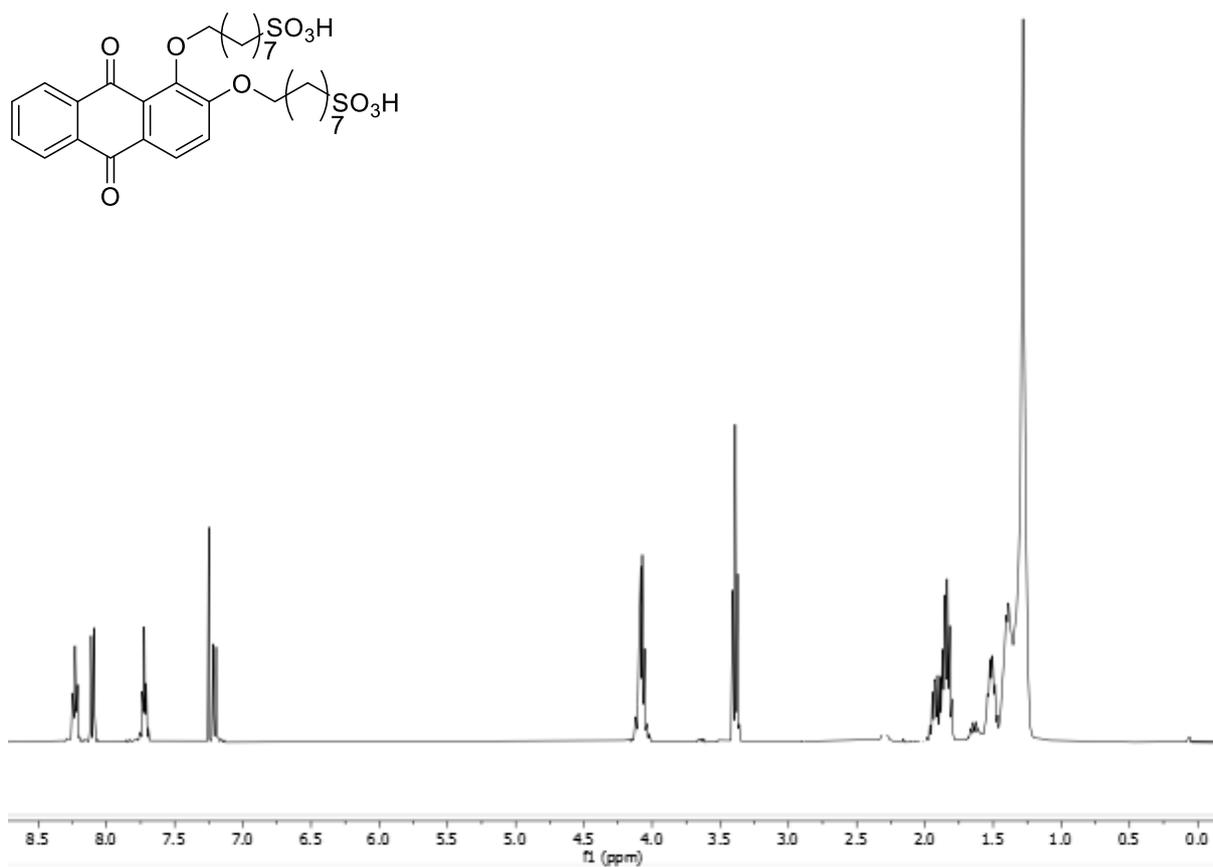


Abbildung 234: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **19b**, aufgenommen in CDCl_3 bei 600 MHz, 298 K.

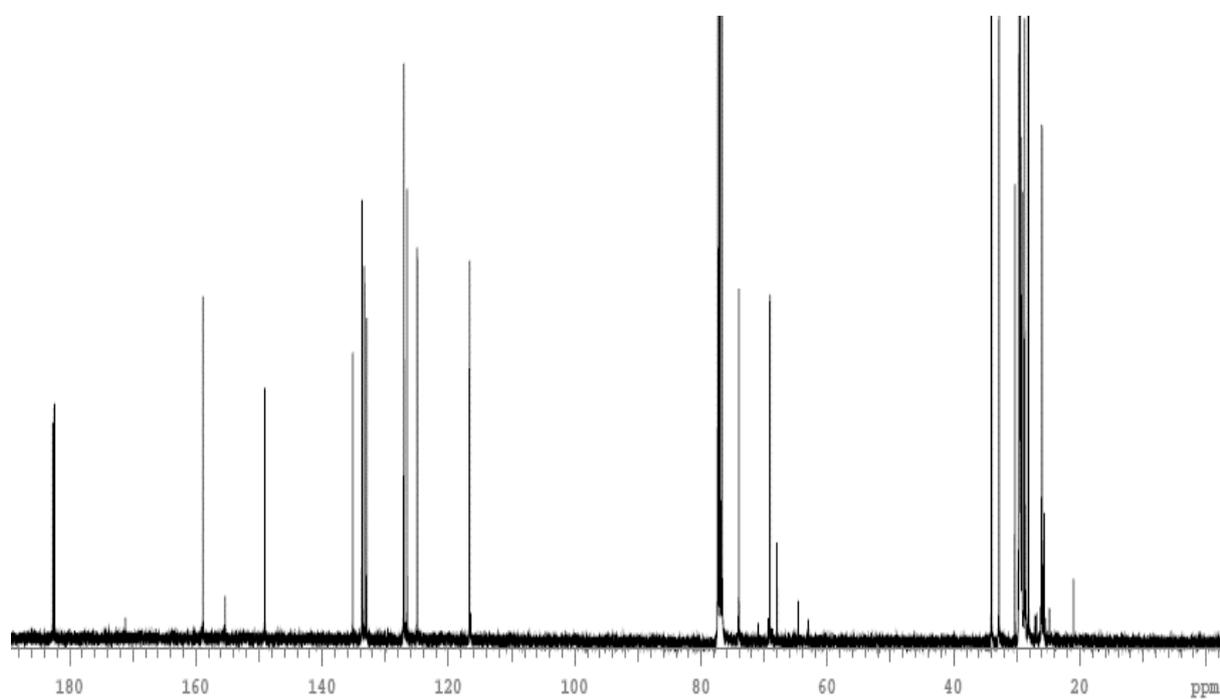


Abbildung 235: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **19b**, aufgenommen in CDCl_3 bei 75 MHz, 298 K.

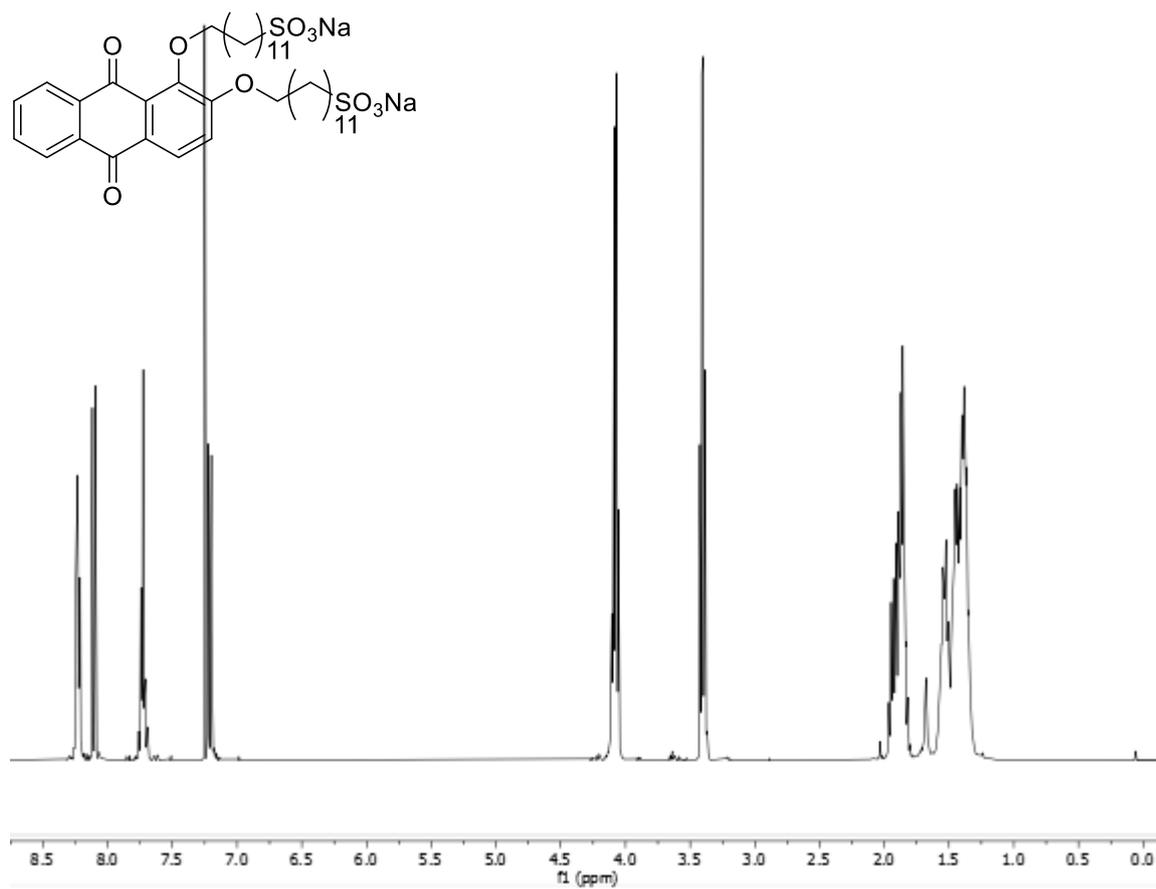


Abbildung 236: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **18c**, aufgenommen in CDCl₃ bei 600 MHz, 298 K.

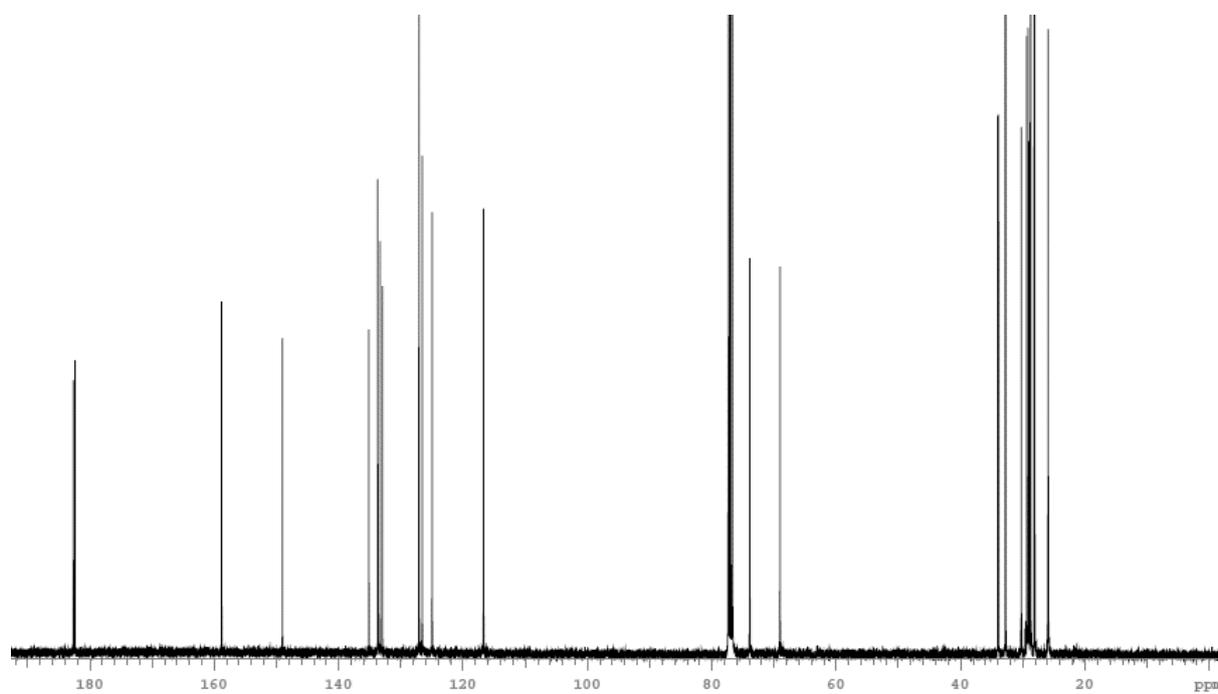


Abbildung 237: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **18c**, aufgenommen in CDCl₃ bei 75 MHz, 298 K.

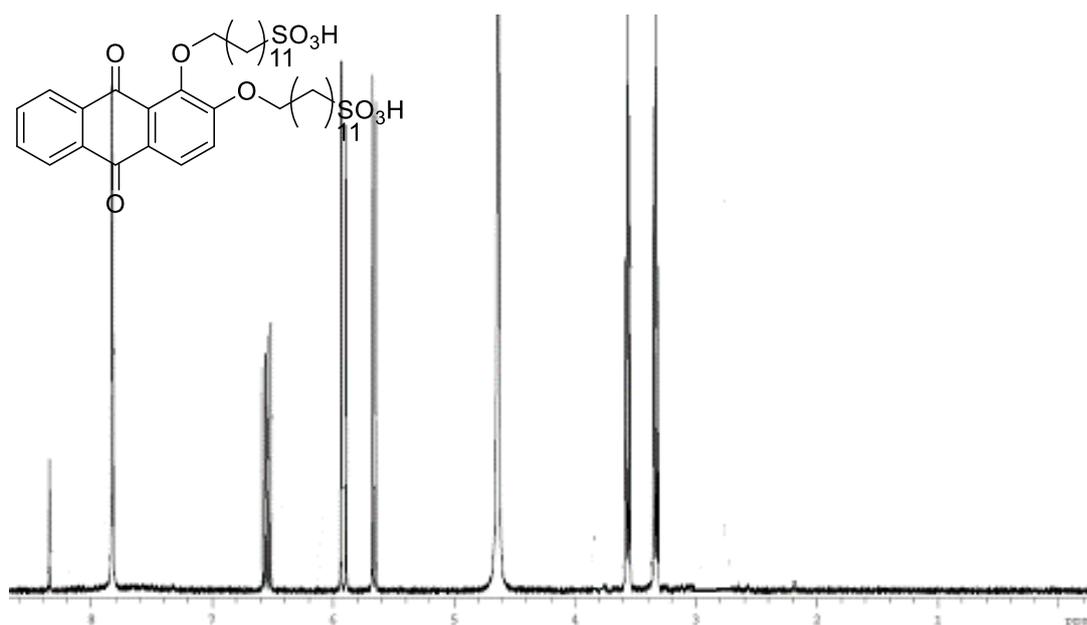


Abbildung 238: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **19c**, aufgenommen in CDCl₃ bei 600 MHz, 298 K.

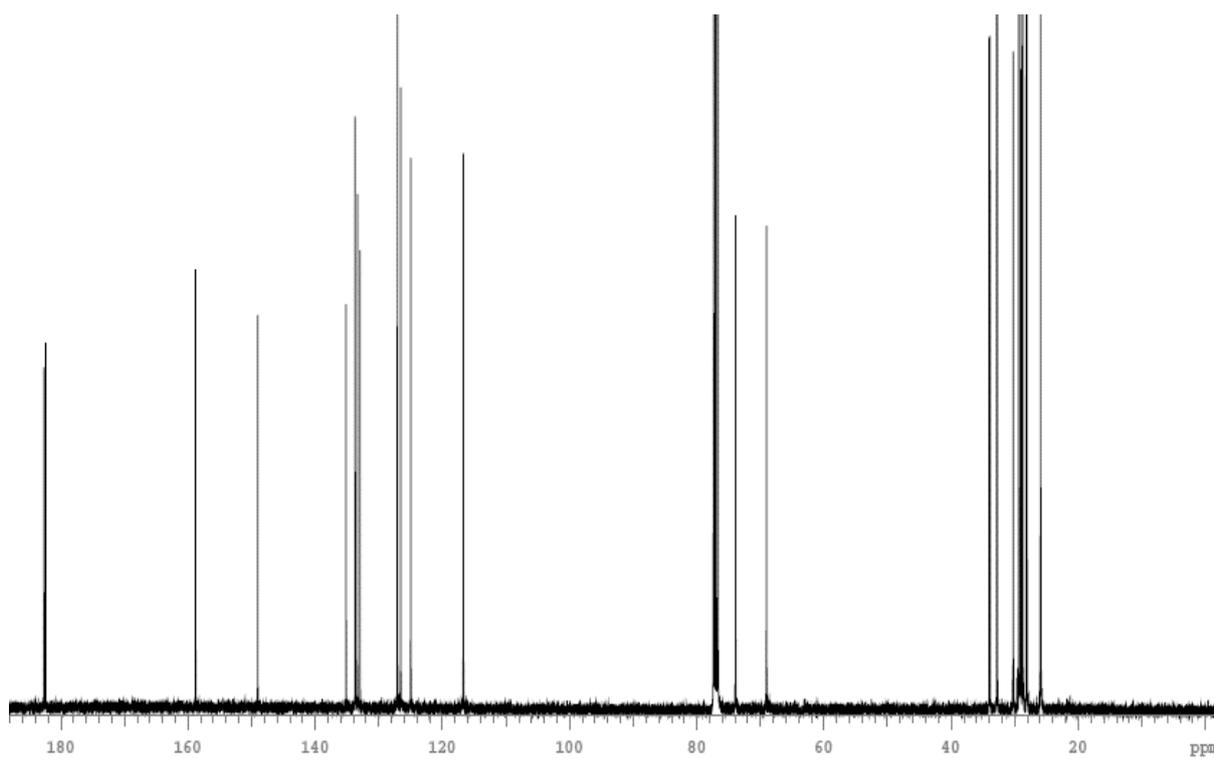


Abbildung 239: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **19c**, aufgenommen in CDCl₃ bei 75 MHz, 298 K.

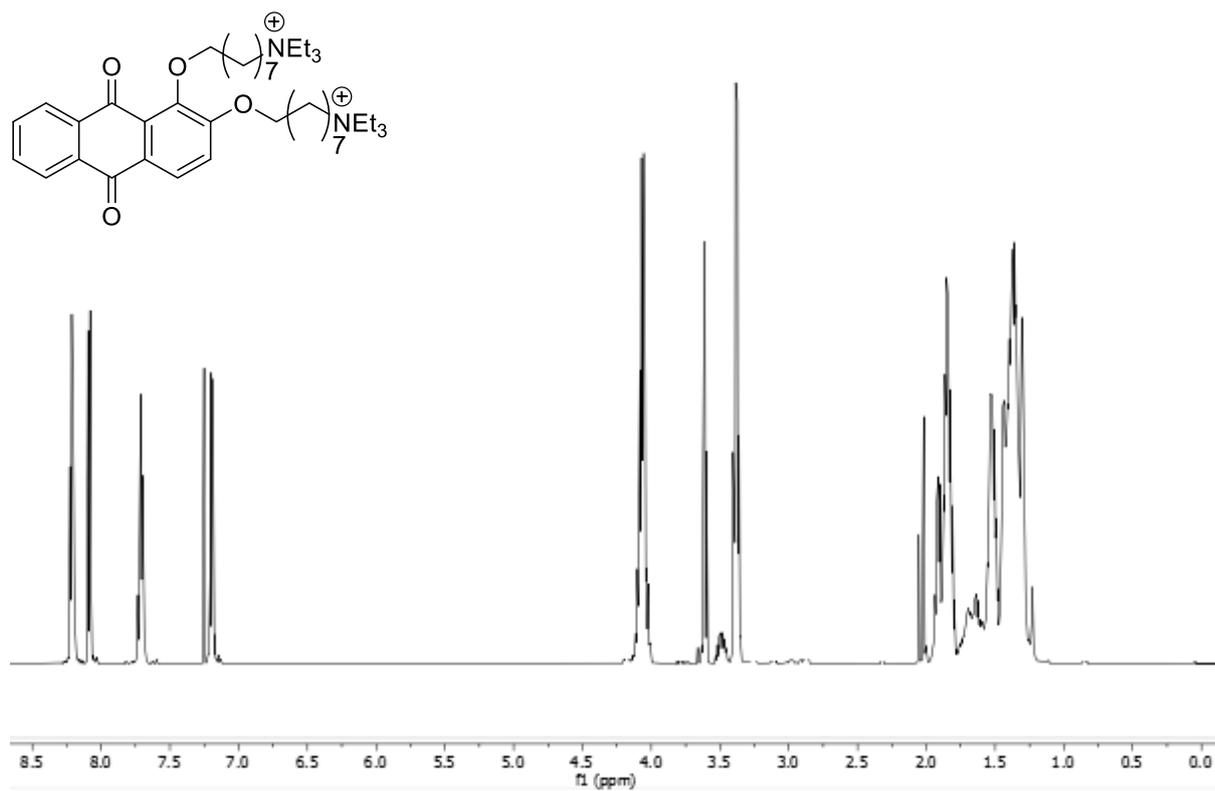


Abbildung 240: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **20a**, aufgenommen in CDCl₃ bei 600 MHz, 298 K.

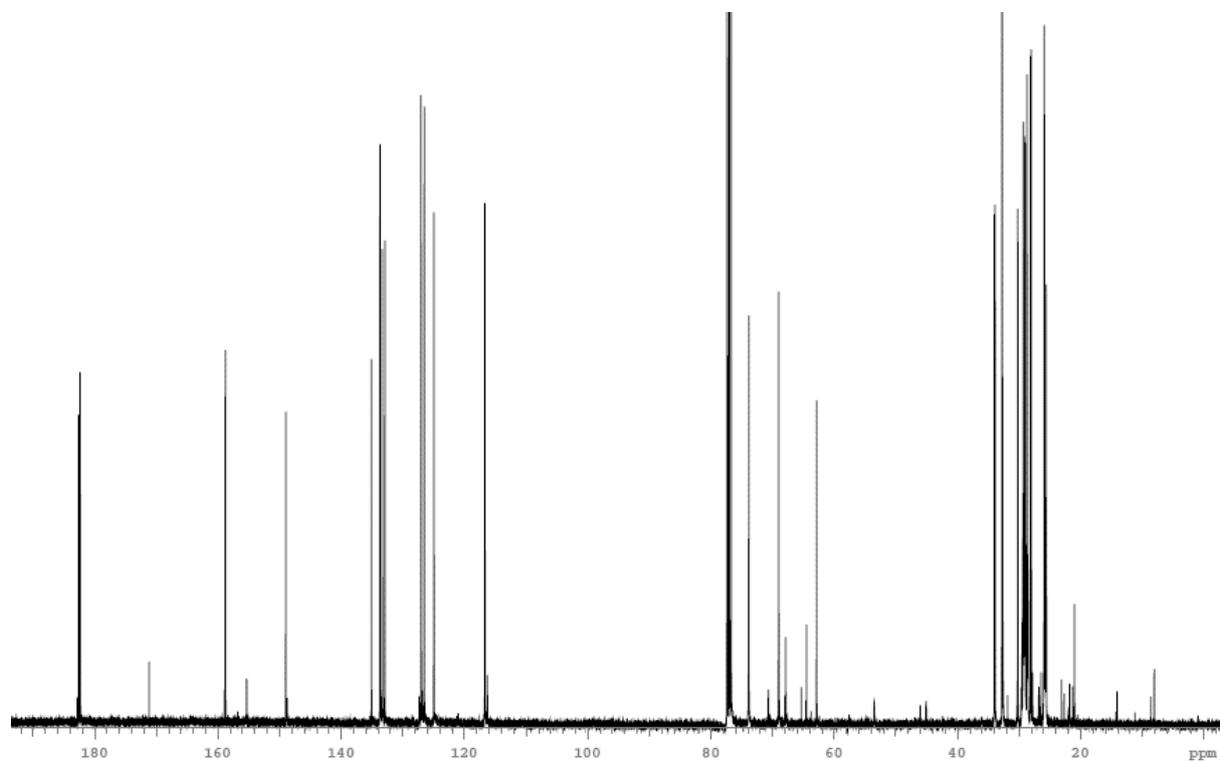


Abbildung 241: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **20a**, aufgenommen in CDCl₃ bei 75 MHz, 298 K.

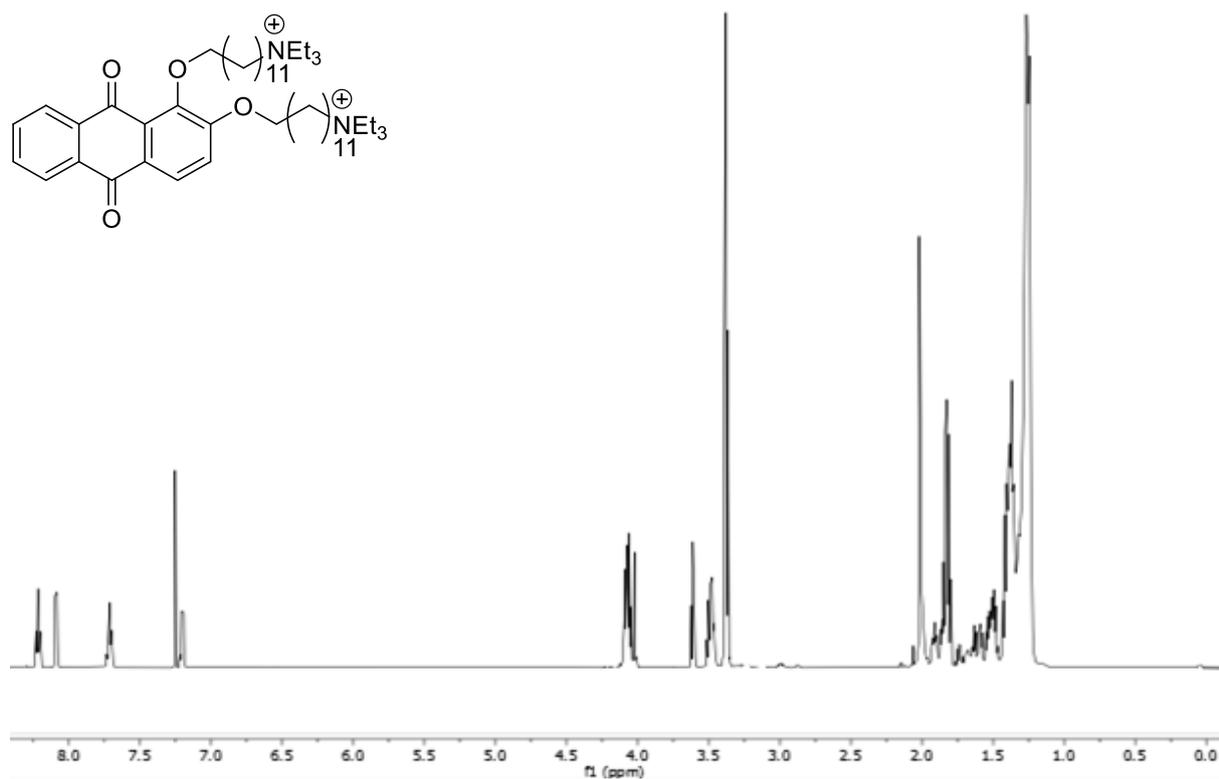


Abbildung 242 : ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **20b**, aufgenommen in CDCl₃ bei 600 MHz, 298 K.

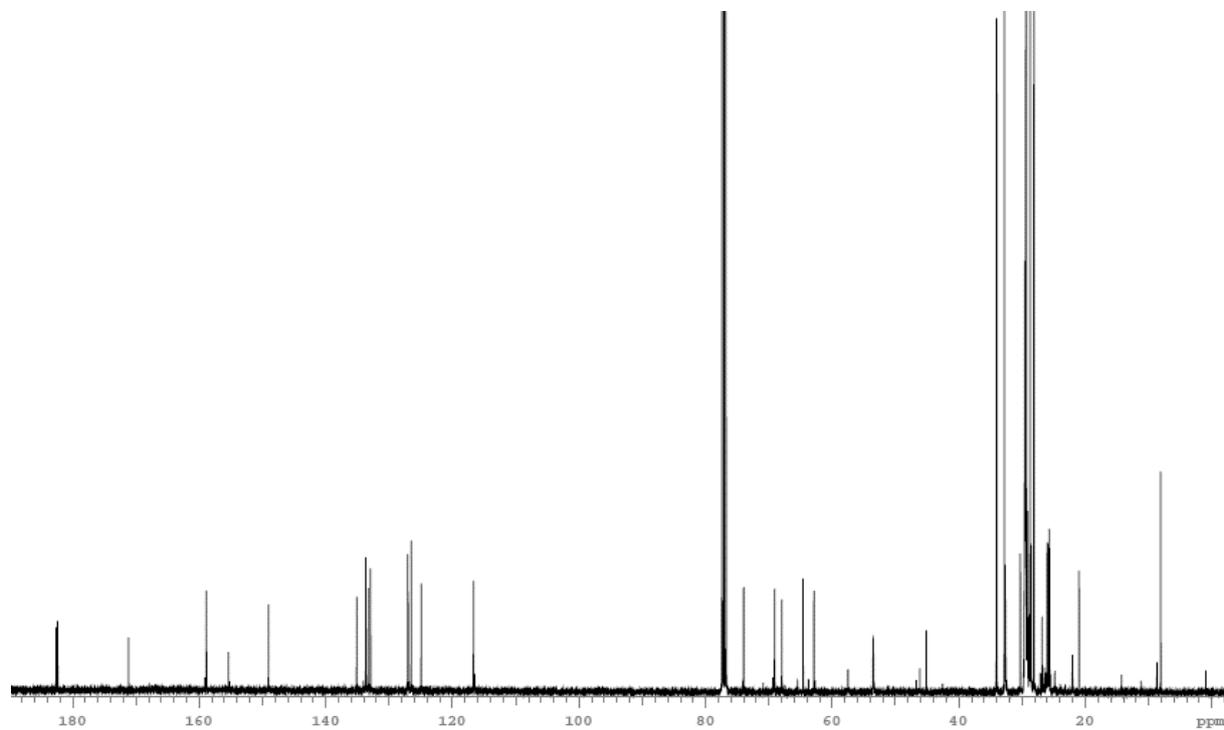


Abbildung 243: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **20b**, aufgenommen in CDCl₃ bei 75 MHz, 298 K.

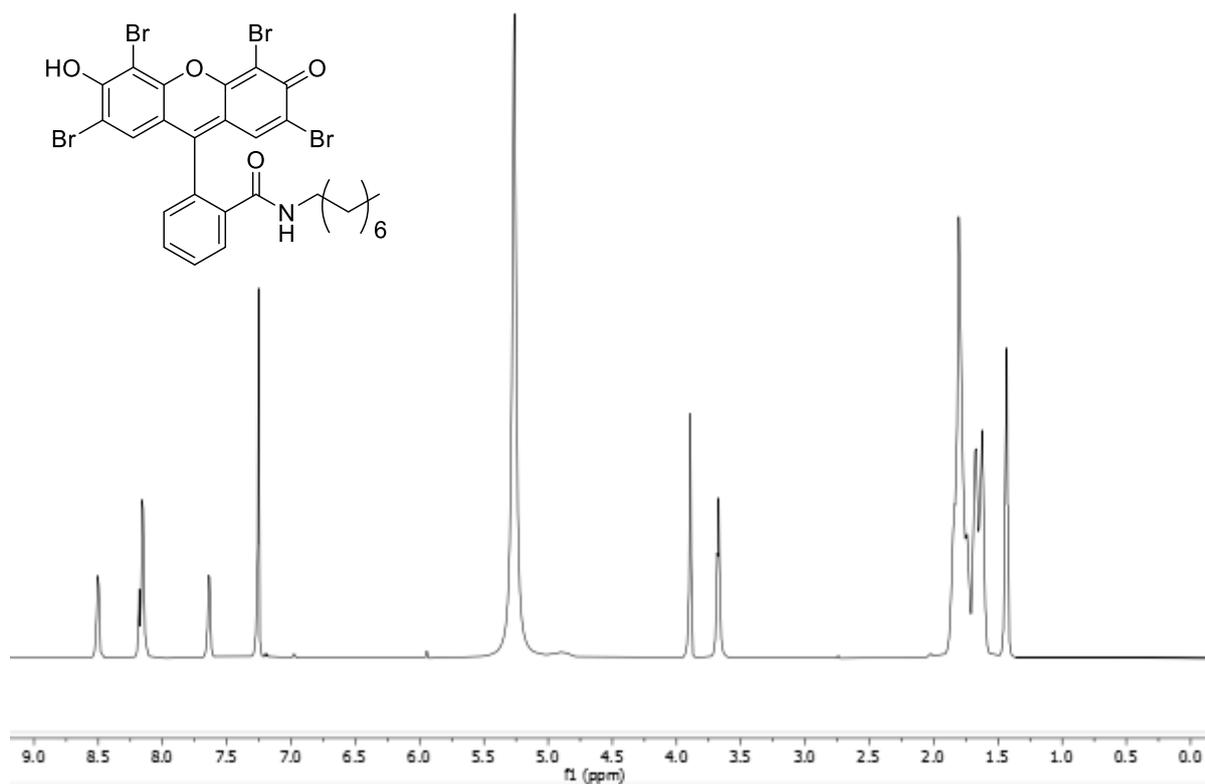


Abbildung 244: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **32a**, aufgenommen in CDCl₃ bei 600 MHz, 298 K.

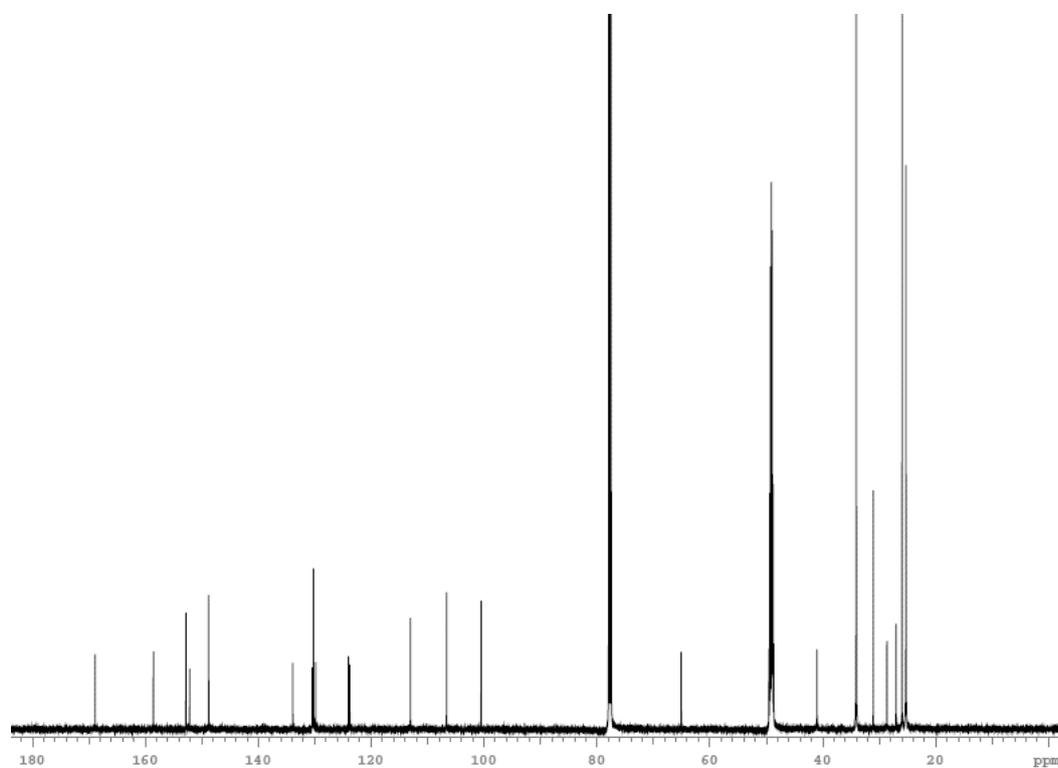


Abbildung 245: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **32a**, aufgenommen in CDCl₃ bei 75 MHz, 298 K.

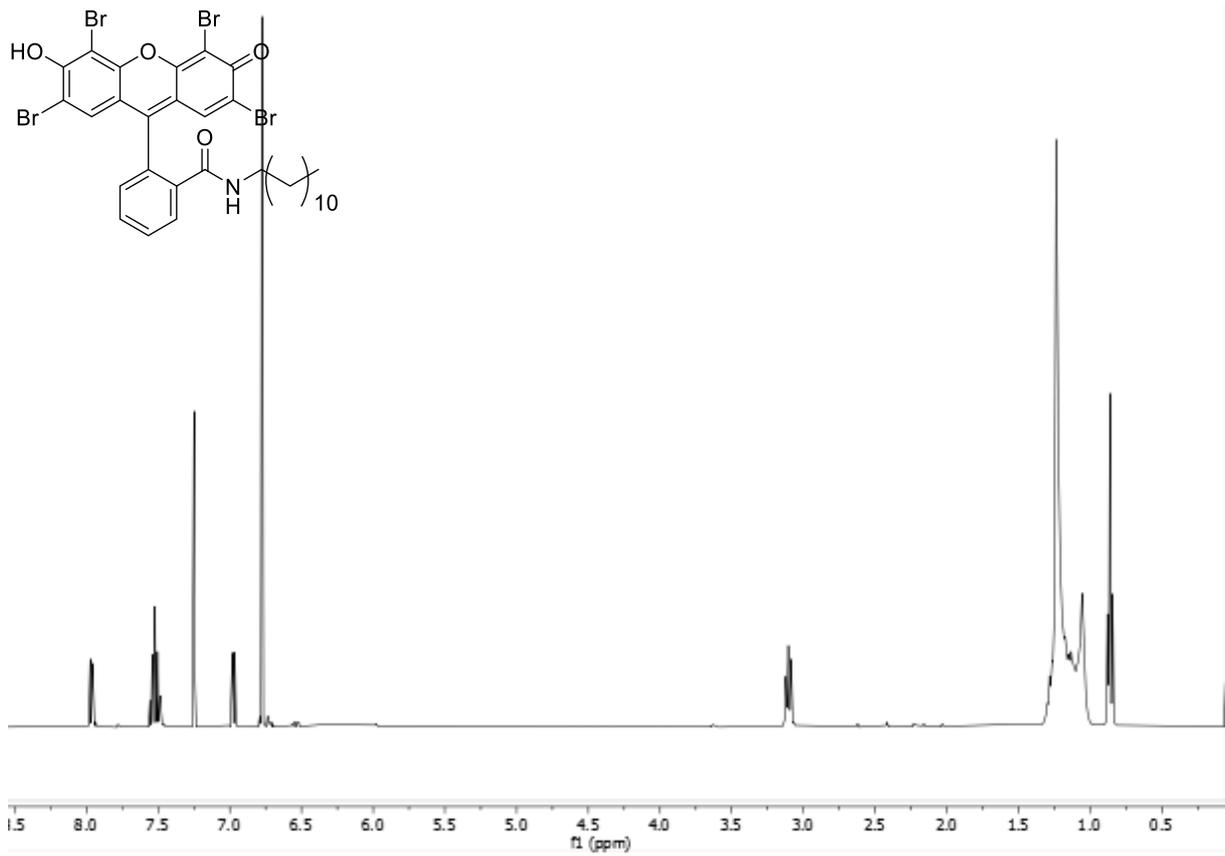


Abbildung 246: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **32b**, aufgenommen in CDCl₃ bei 600 MHz, 298 K.

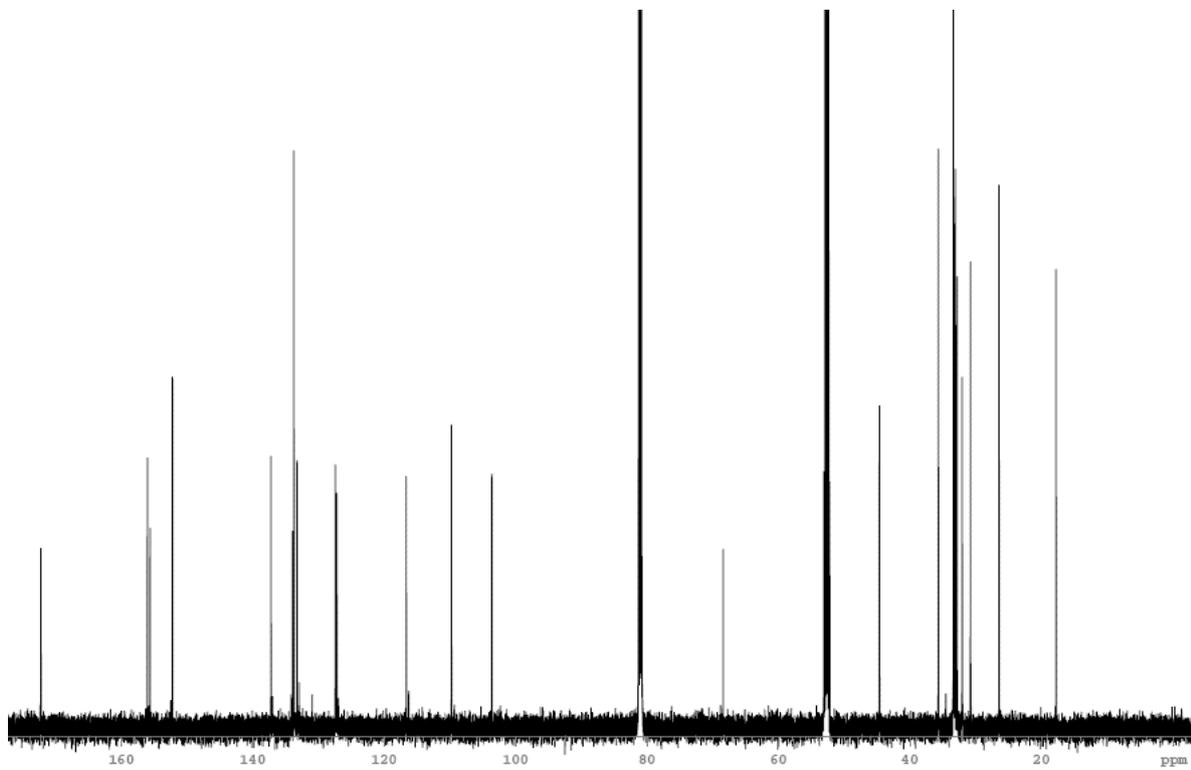


Abbildung 247: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **32b**, aufgenommen in CDCl₃ bei 75 MHz, 298 K.

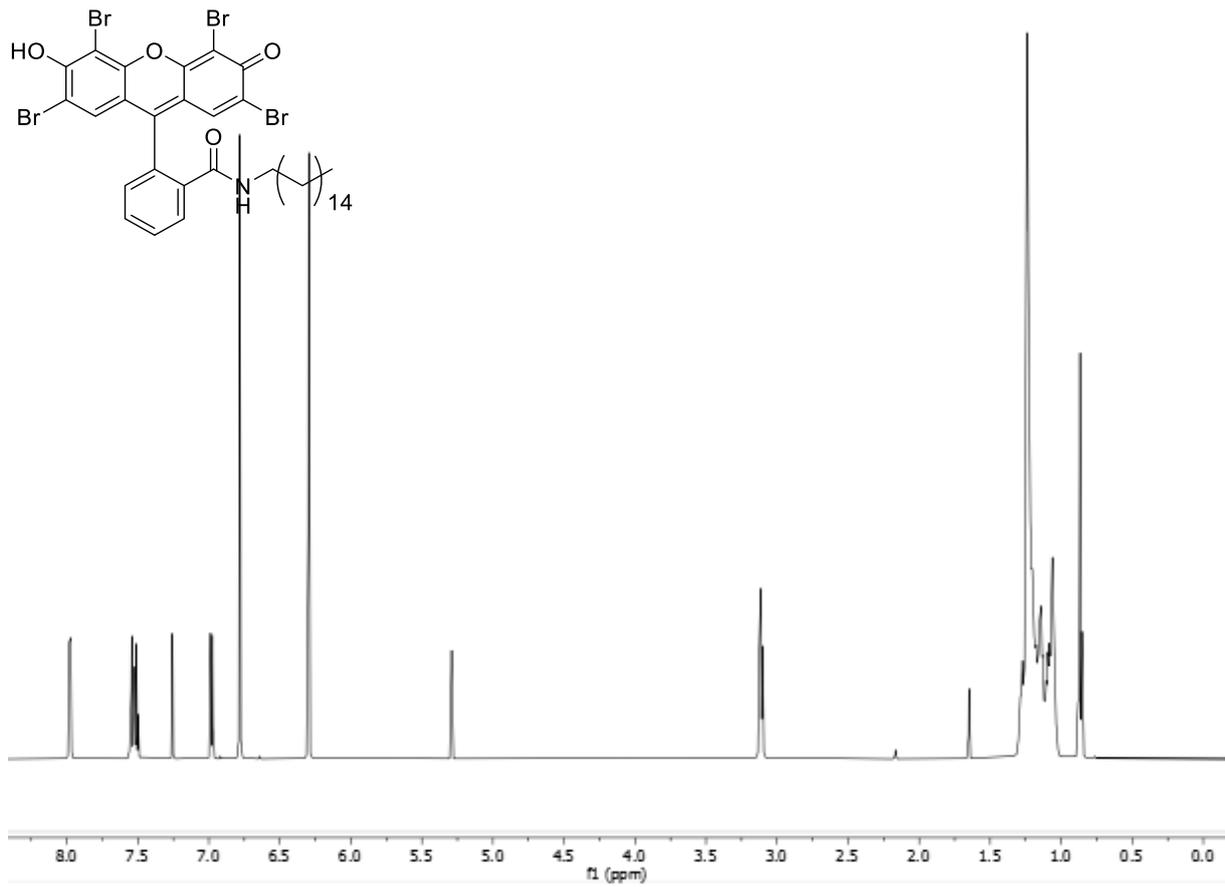


Abbildung 248: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **32c**, aufgenommen in CDCl_3 bei 600 MHz, 298 K.

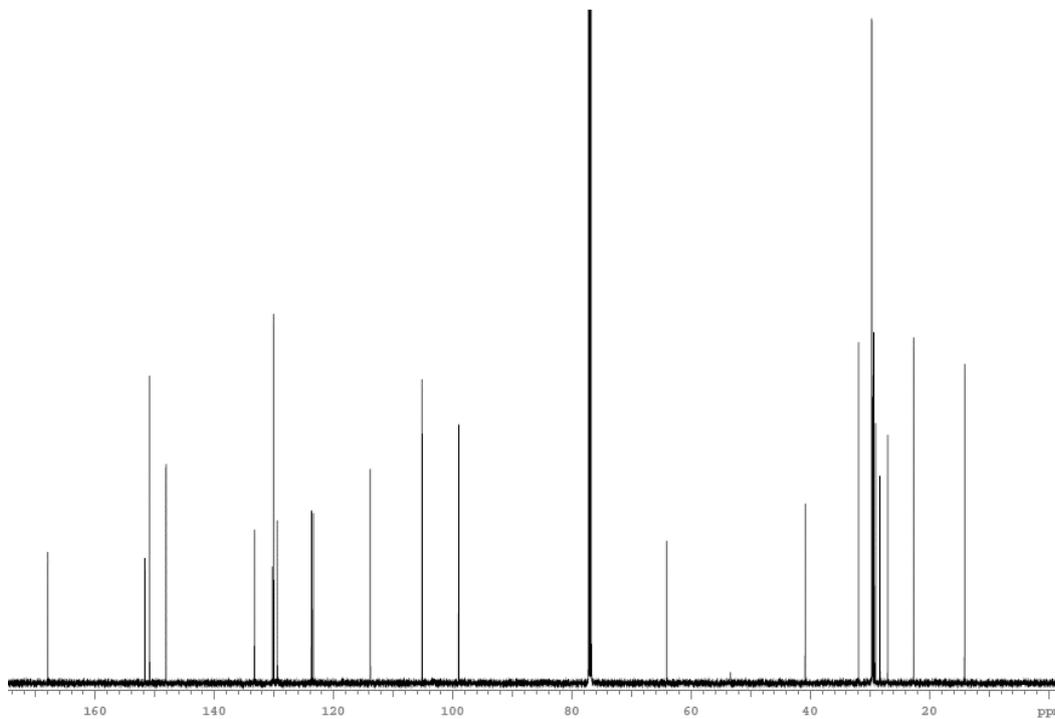


Abbildung 249: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **32c**, aufgenommen in CDCl_3 bei 75 MHz, 298 K.

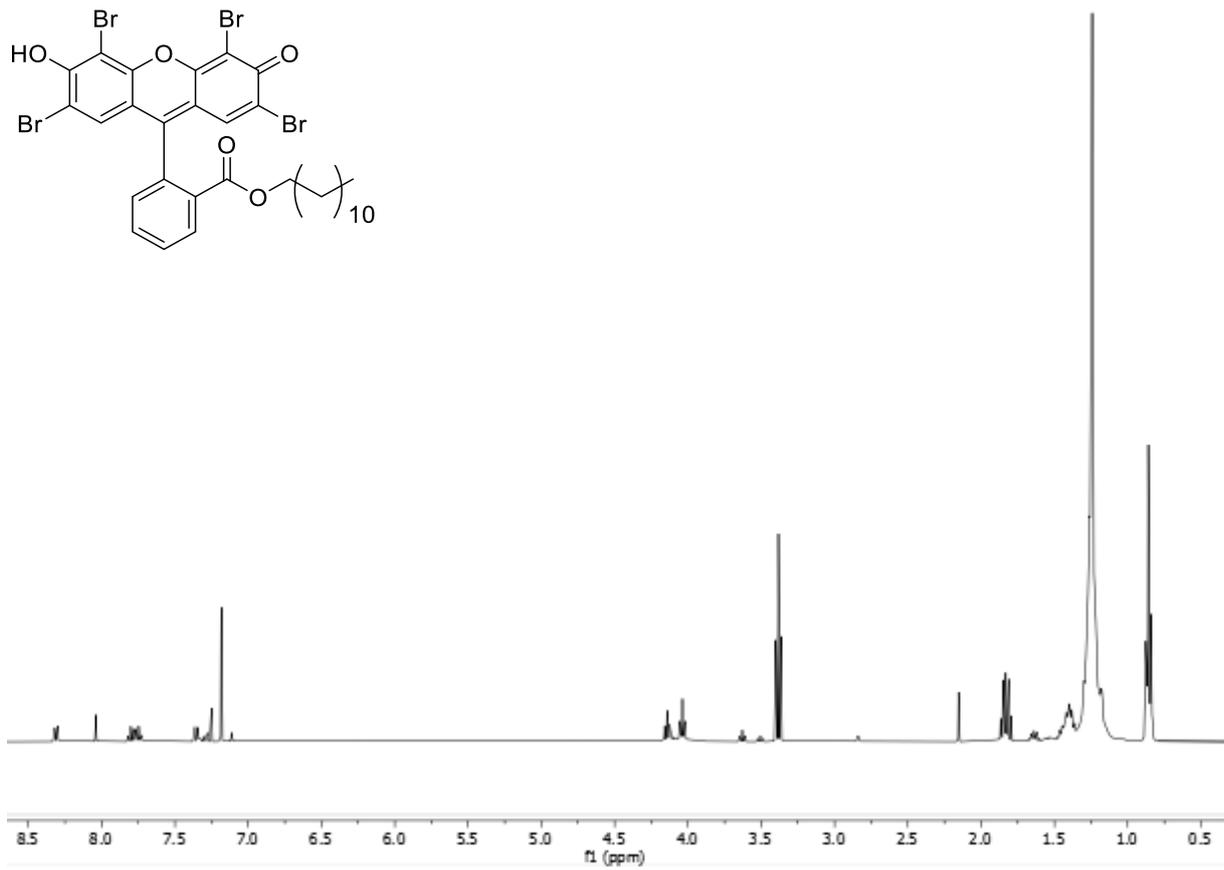


Abbildung 250: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **34**, aufgenommen in CDCl_3 bei 600 MHz, 298 K.

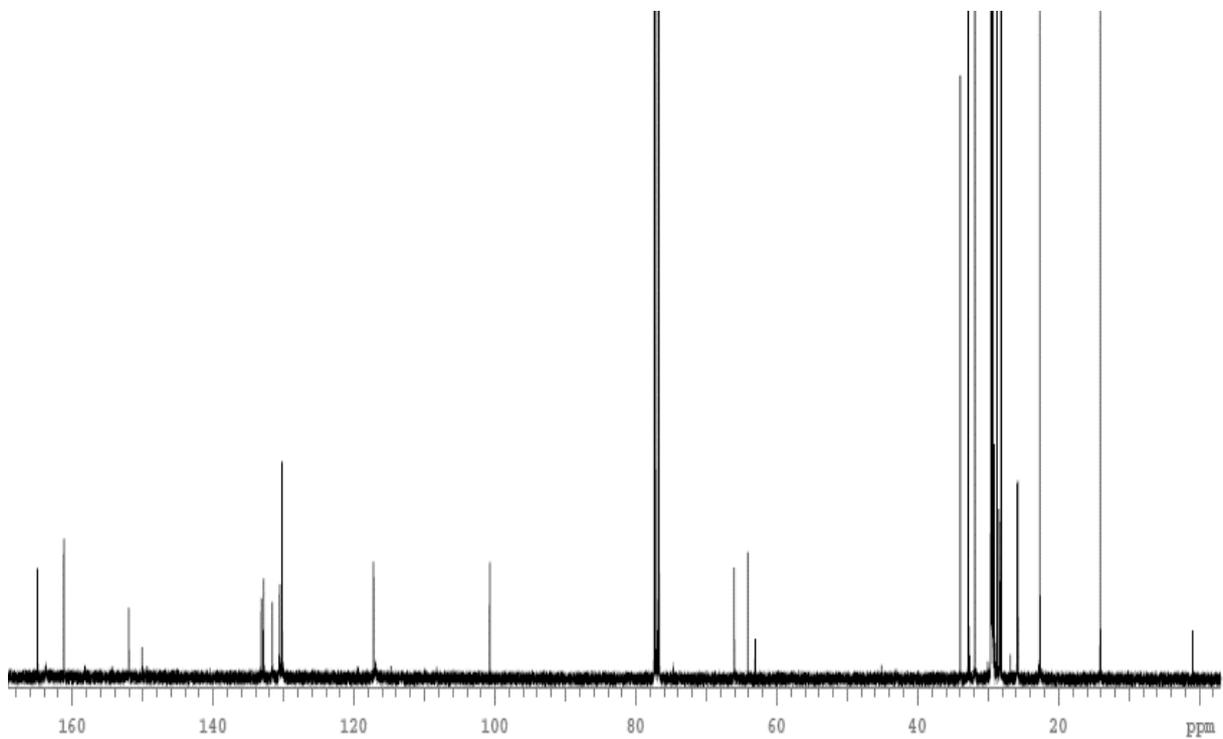


Abbildung 251: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **34**, aufgenommen in CDCl_3 bei 75 MHz, 298 K.

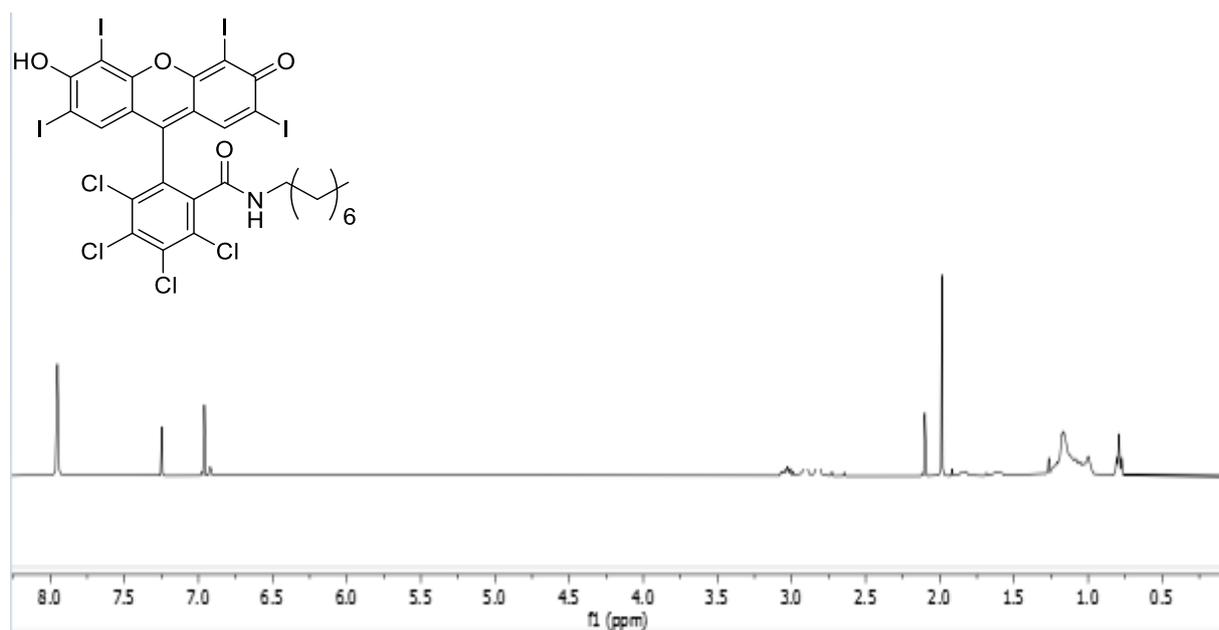


Abbildung 252: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **32d**, aufgenommen in CDCl₃ bei 600 MHz, 298 K.

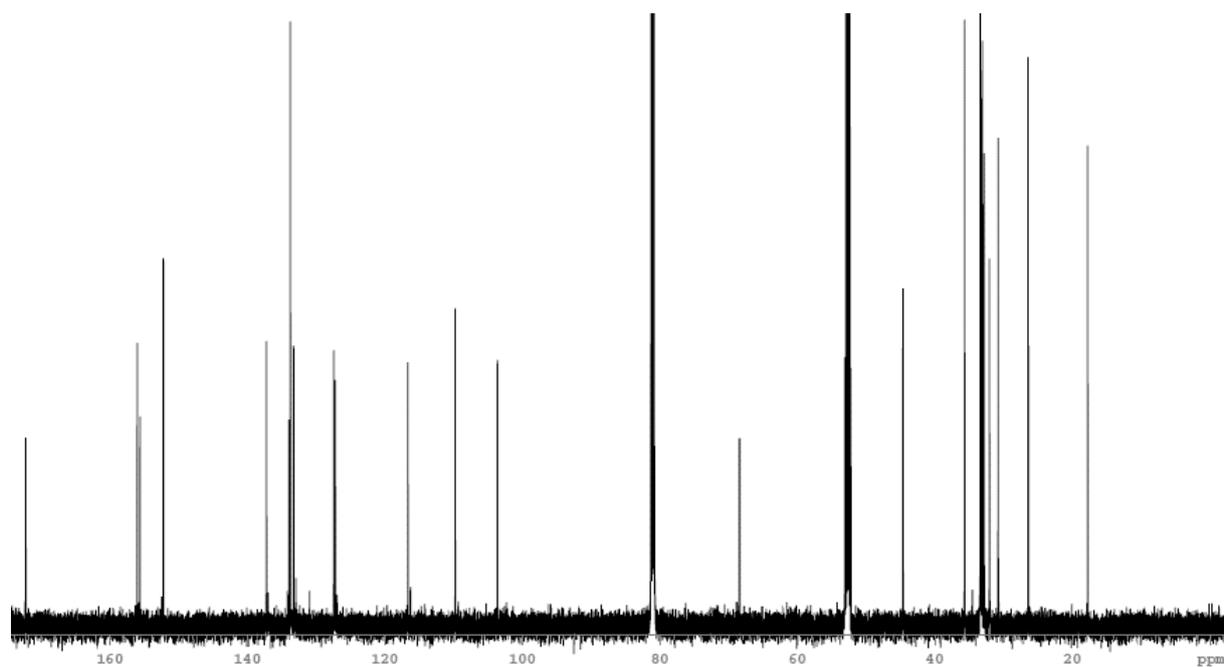


Abbildung 253: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **32d**, aufgenommen in CDCl₃ bei 75 MHz, 298 K.

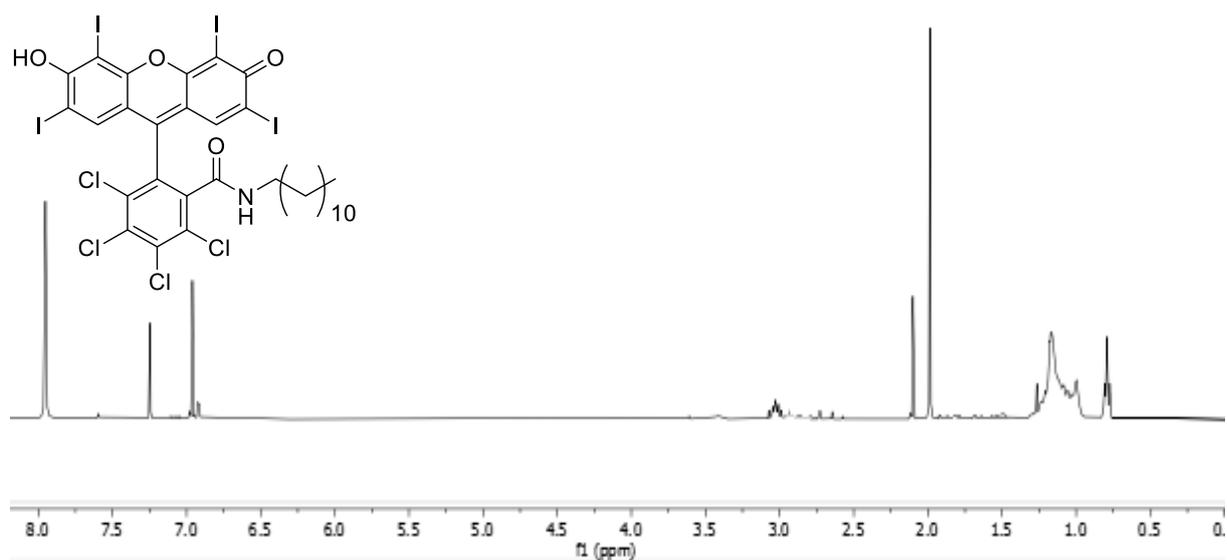


Abbildung 254: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **32e**, aufgenommen in CDCl₃ bei 600 MHz, 298 K.

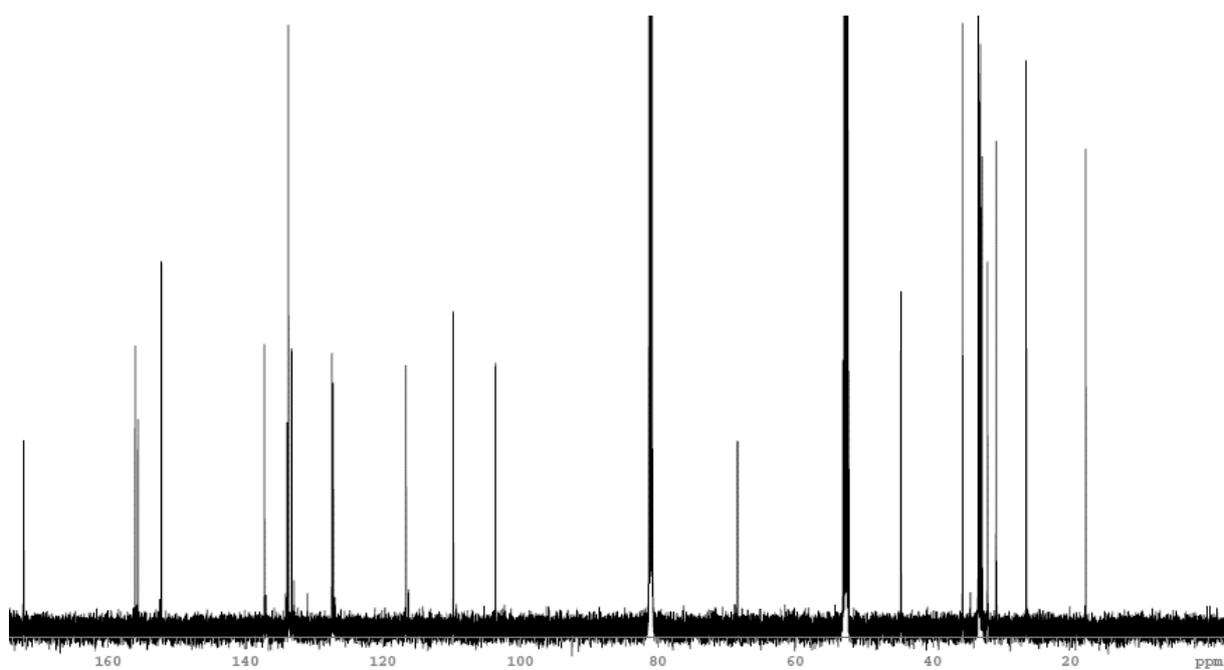


Abbildung 255: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **32e**, aufgenommen in CDCl₃ bei 75 MHz, 298 K.

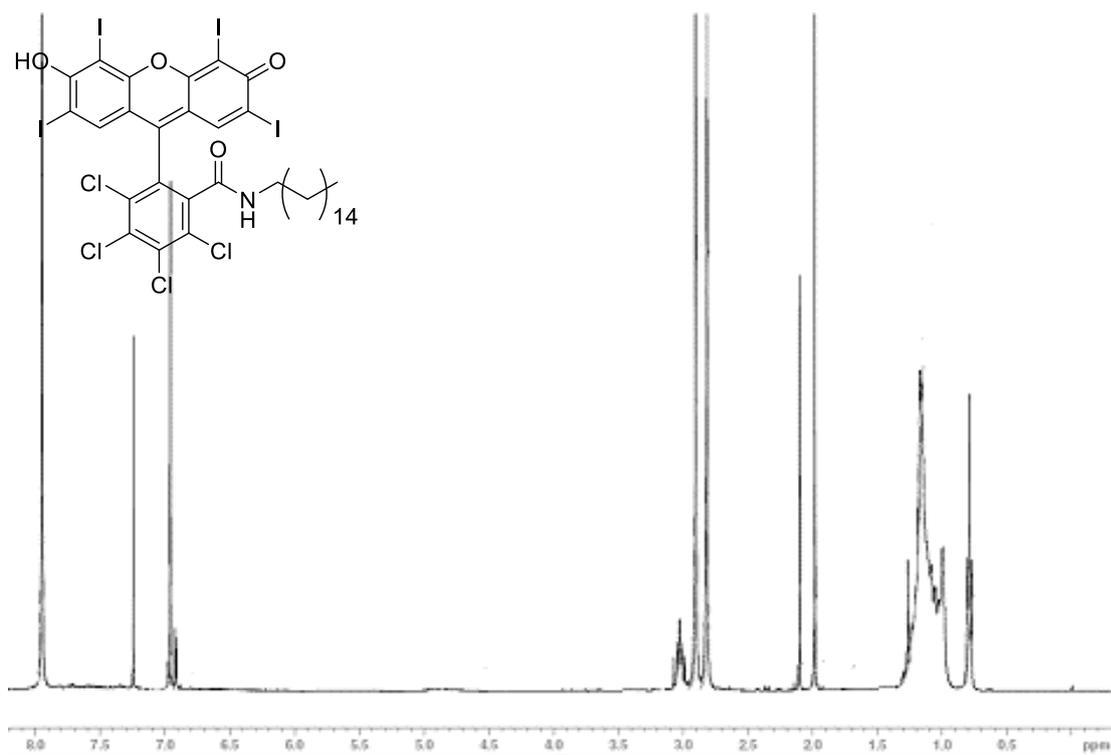


Abbildung 256: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **32f**, aufgenommen in CDCl₃ bei 600 MHz, 298 K.

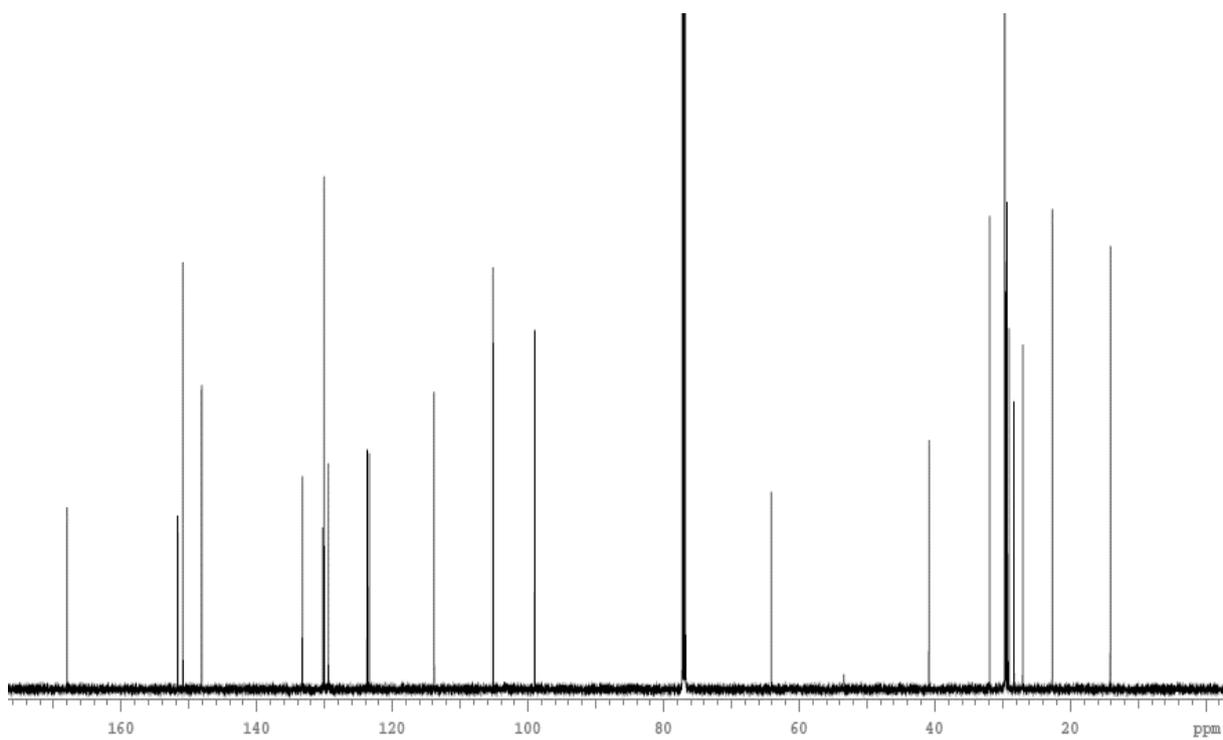


Abbildung 257: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **32f**, aufgenommen in CDCl₃ bei 75 MHz, 298 K.

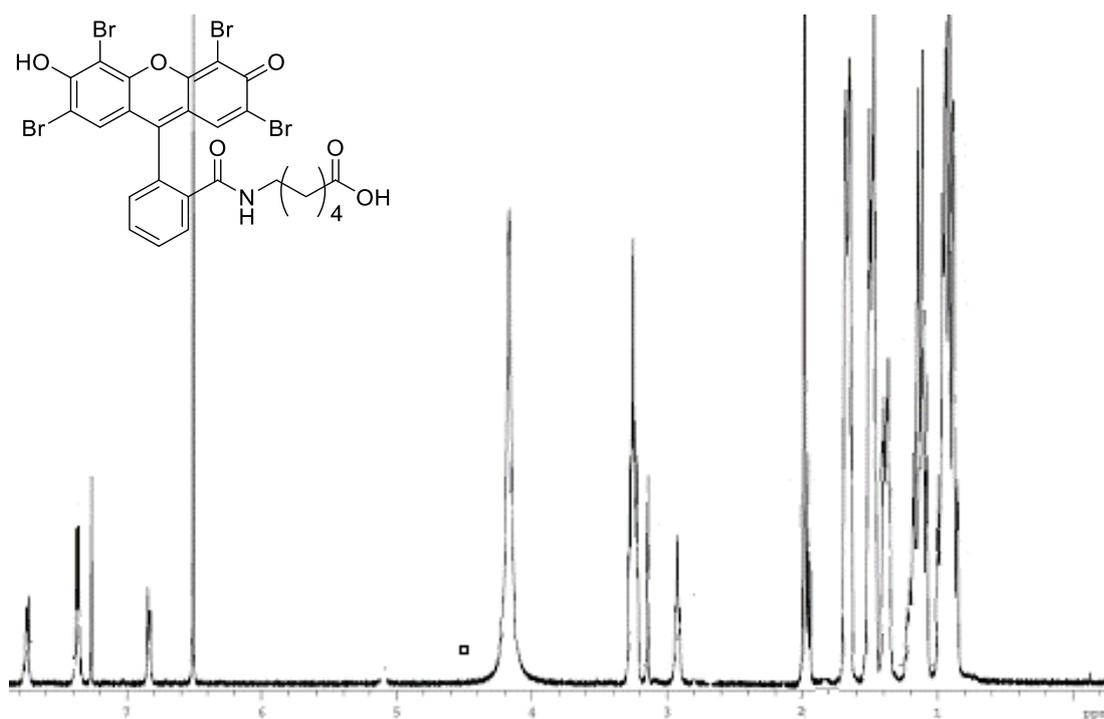


Abbildung 258: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung 32g, aufgenommen in CDCl₃ bei 600 MHz, 298 K.

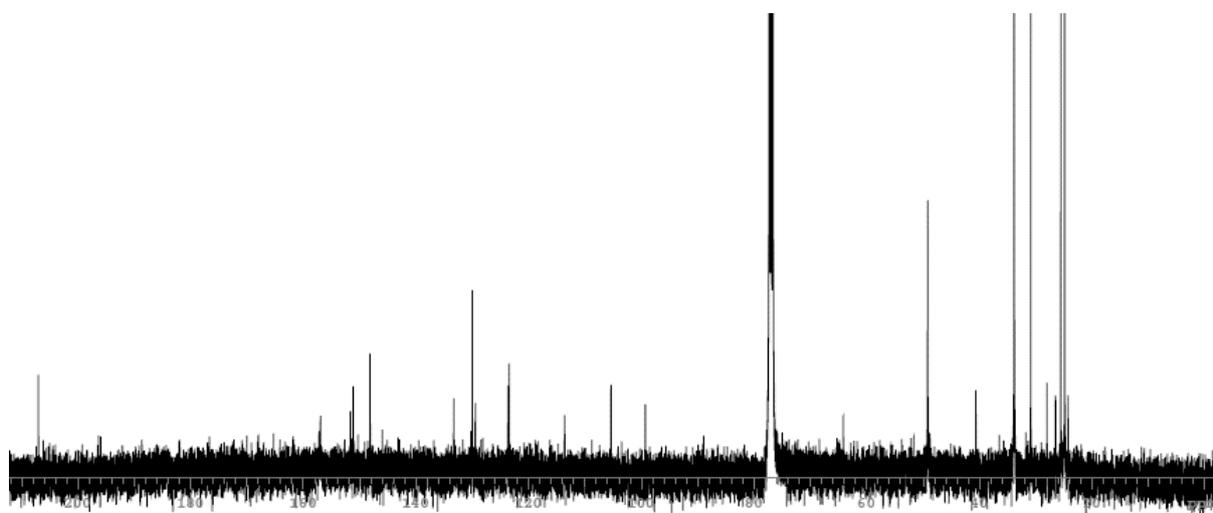


Abbildung 259: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung 32g, aufgenommen in CDCl₃ bei 75 MHz, 298 K.

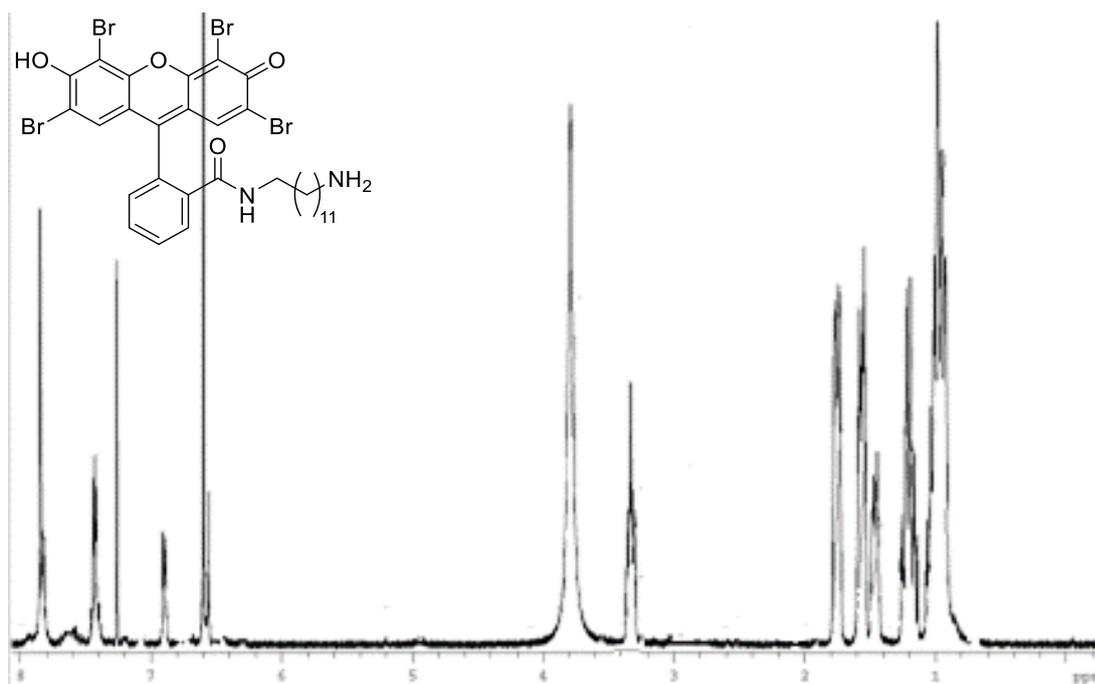


Abbildung 260: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung 32h, aufgenommen in CDCl₃ bei 600 MHz, 298 K.

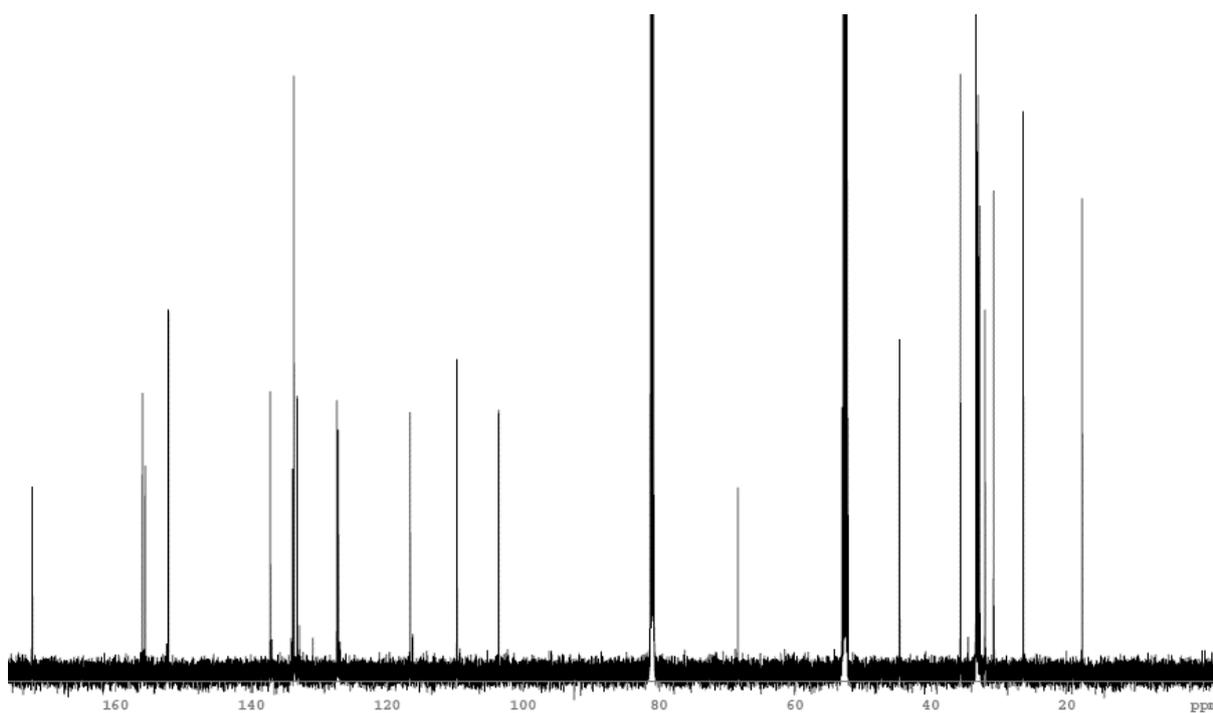


Abbildung 261: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung 32h, aufgenommen in CDCl₃ bei 75 MHz, 298 K.

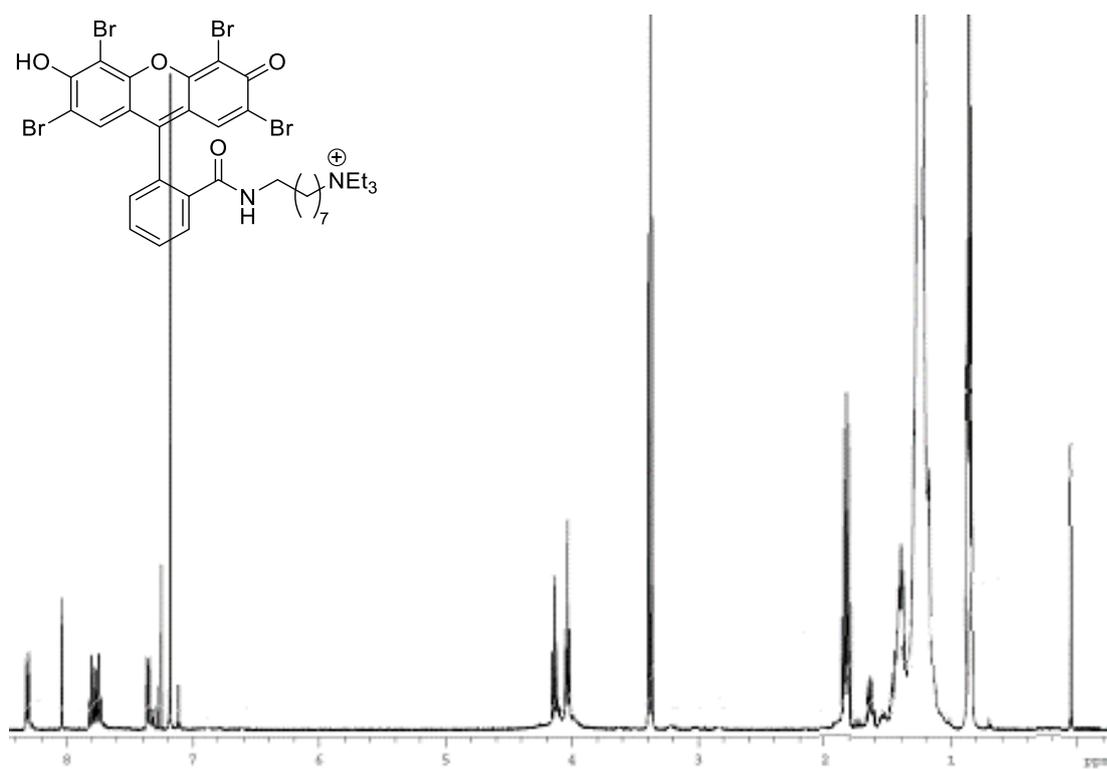


Abbildung 262: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung 32i, aufgenommen in CDCl₃ bei 600 MHz, 298 K.

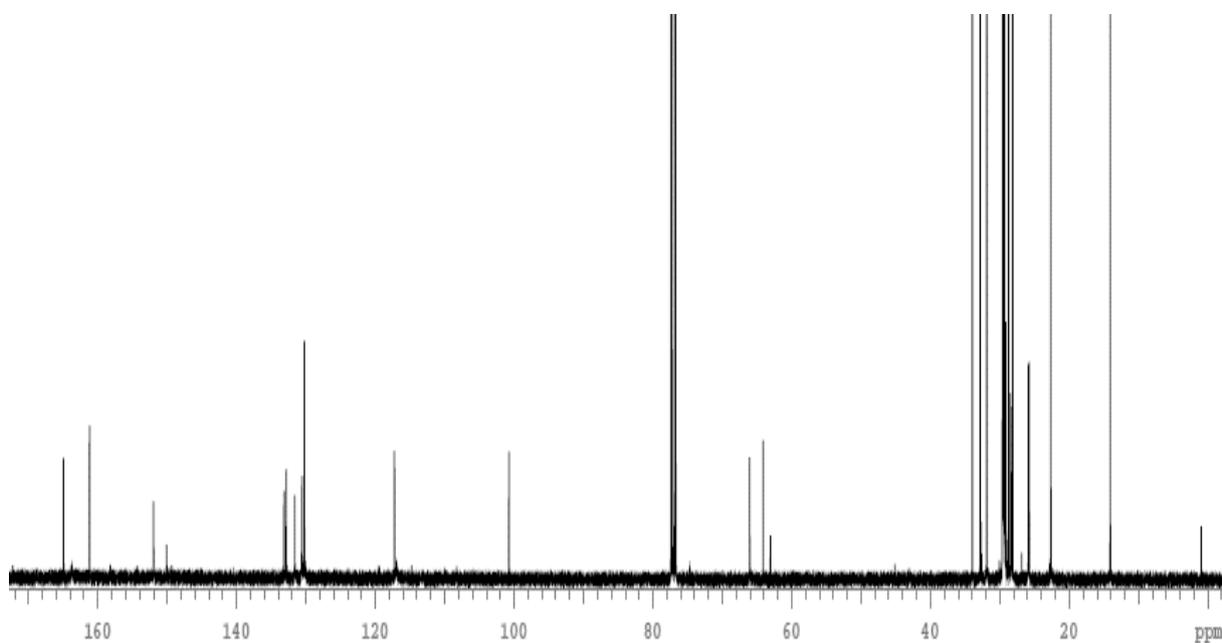


Abbildung 263: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung 32i, aufgenommen in CDCl₃ bei 75 MHz, 298 K.

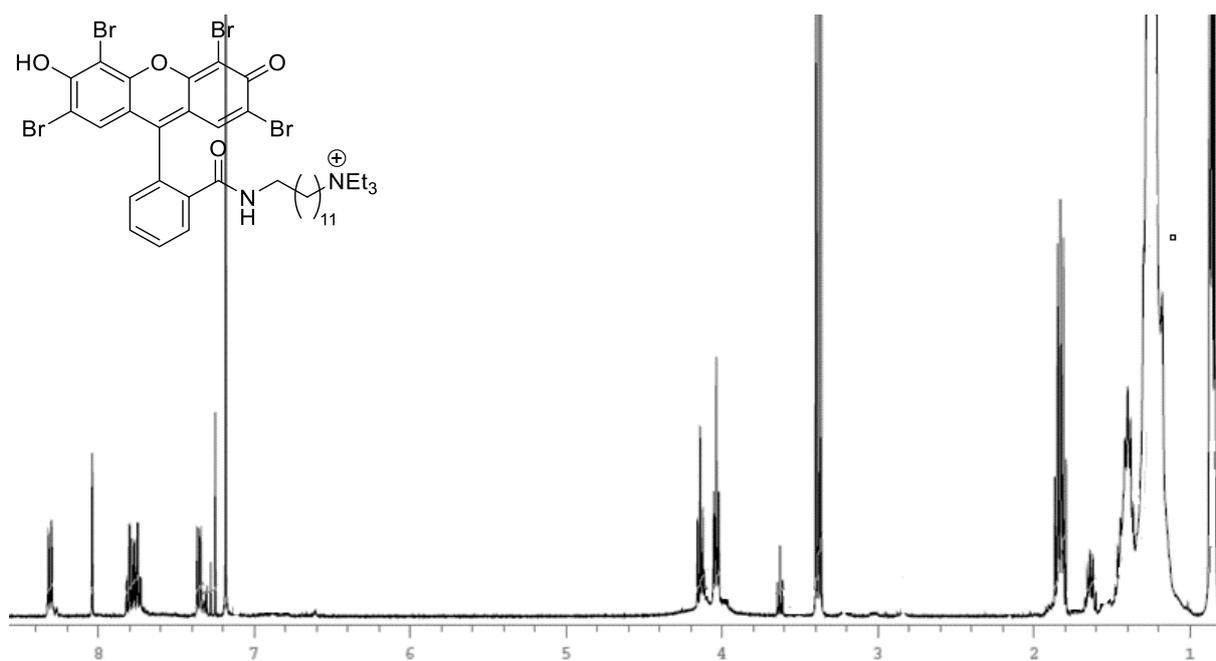


Abbildung 264: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **32j**, aufgenommen in CDCl₃ bei 600 MHz, 298 K.

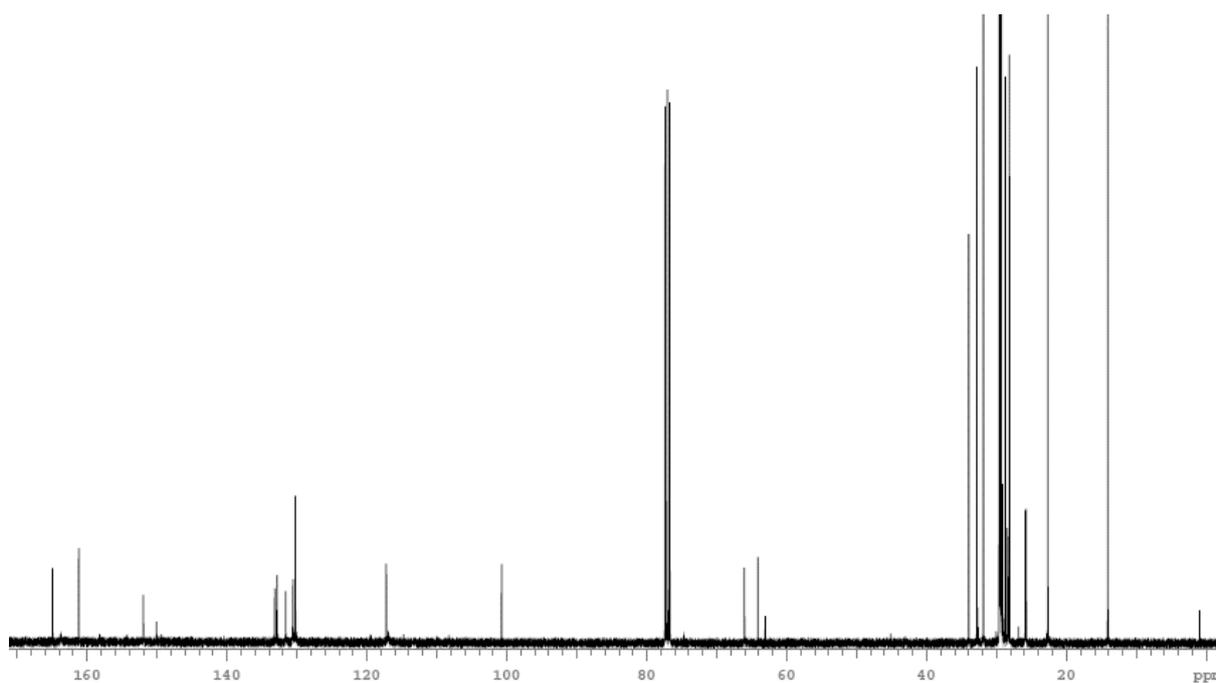


Abbildung 265: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **32j**, aufgenommen in CDCl₃ bei 75 MHz, 298 K.

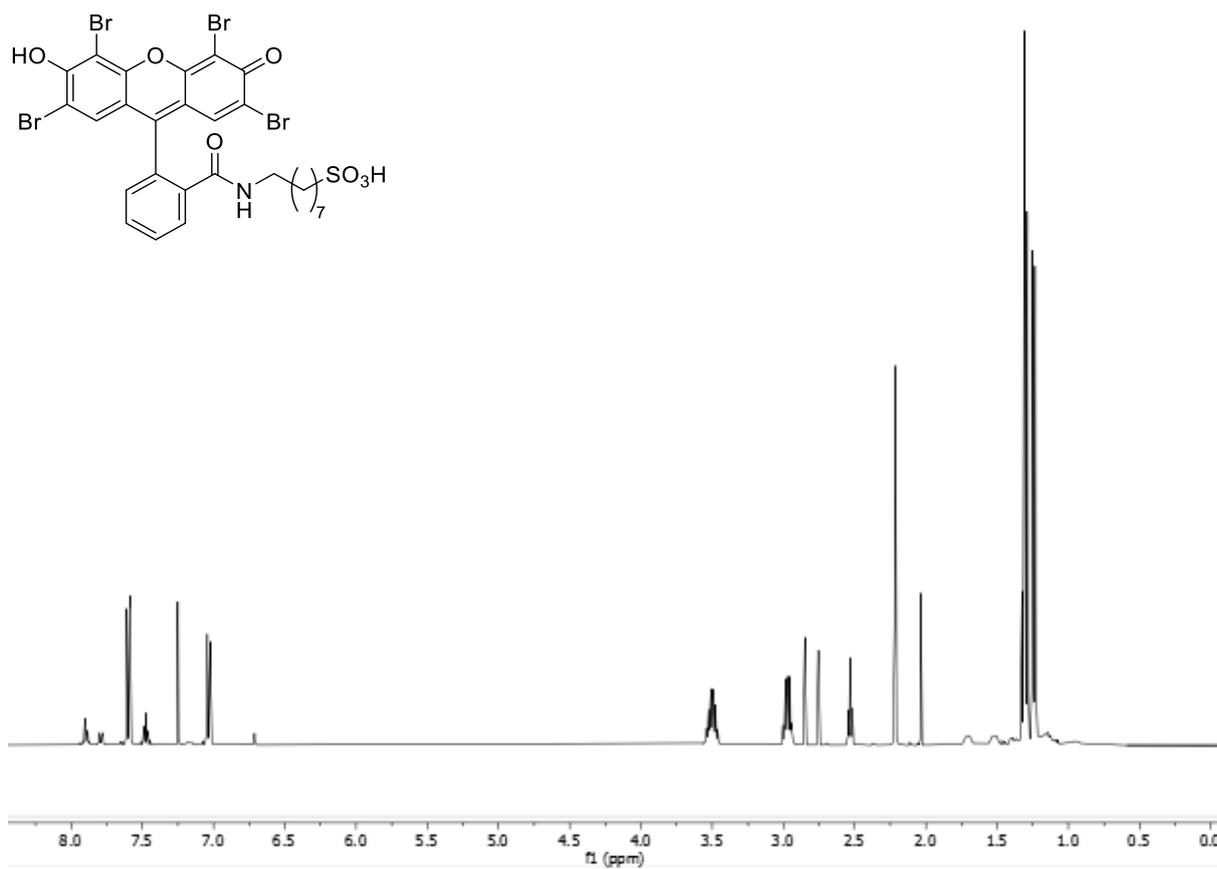


Abbildung 266: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **32k**, aufgenommen in CDCl₃ bei 600 MHz, 298 K.

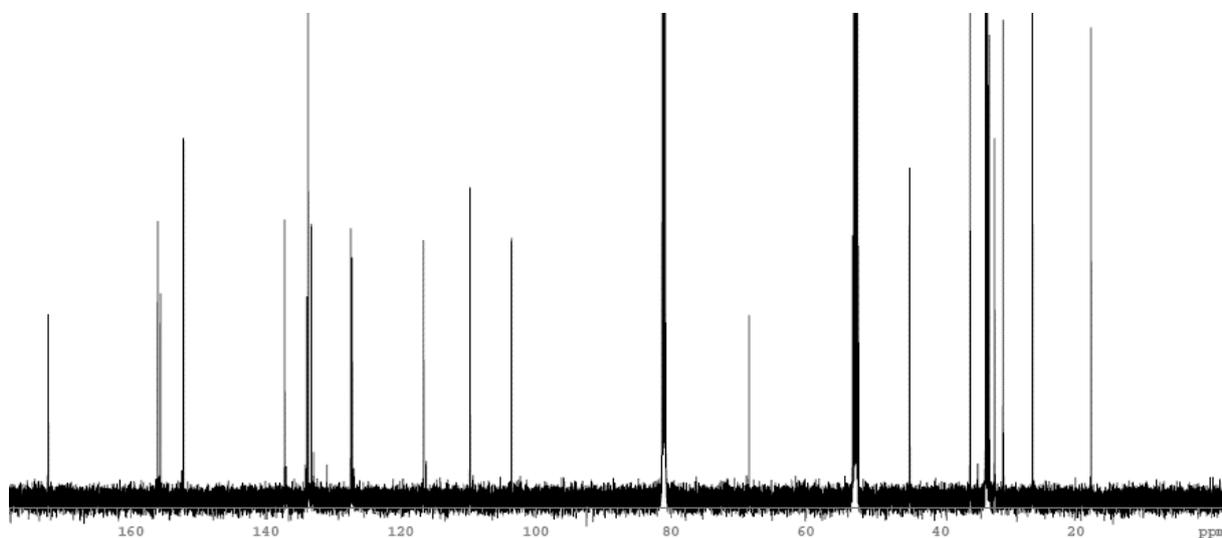


Abbildung 267: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **32k**, aufgenommen in CDCl₃ bei 75 MHz, 298 K.

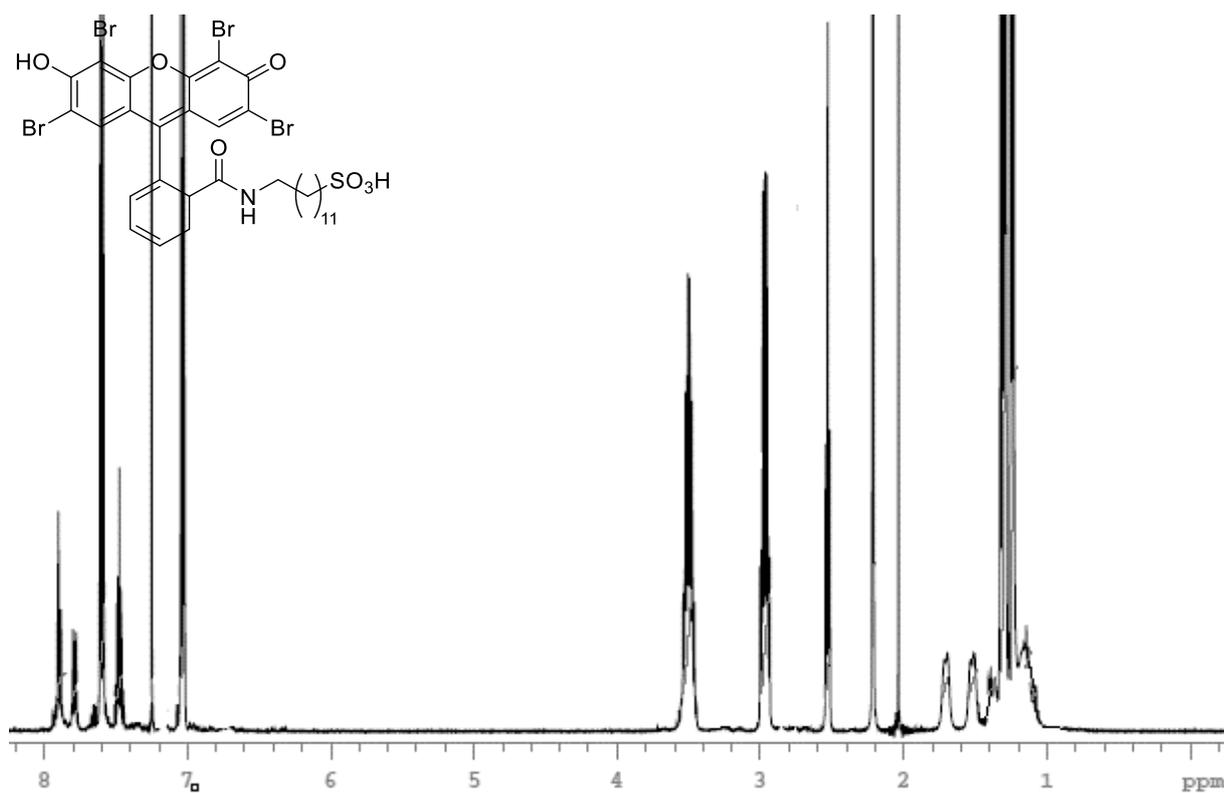


Abbildung 268: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **32m**, aufgenommen in CDCl₃ bei 600 MHz, 298 K.

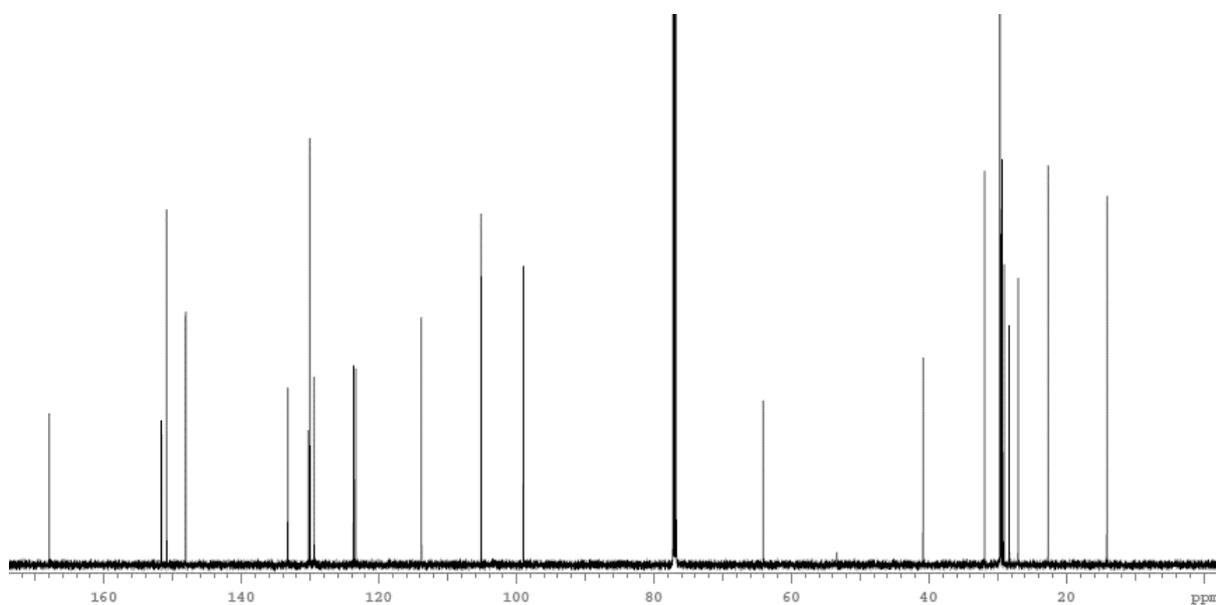


Abbildung 269: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **32m**, aufgenommen in CDCl₃ bei 75 MHz, 298 K.

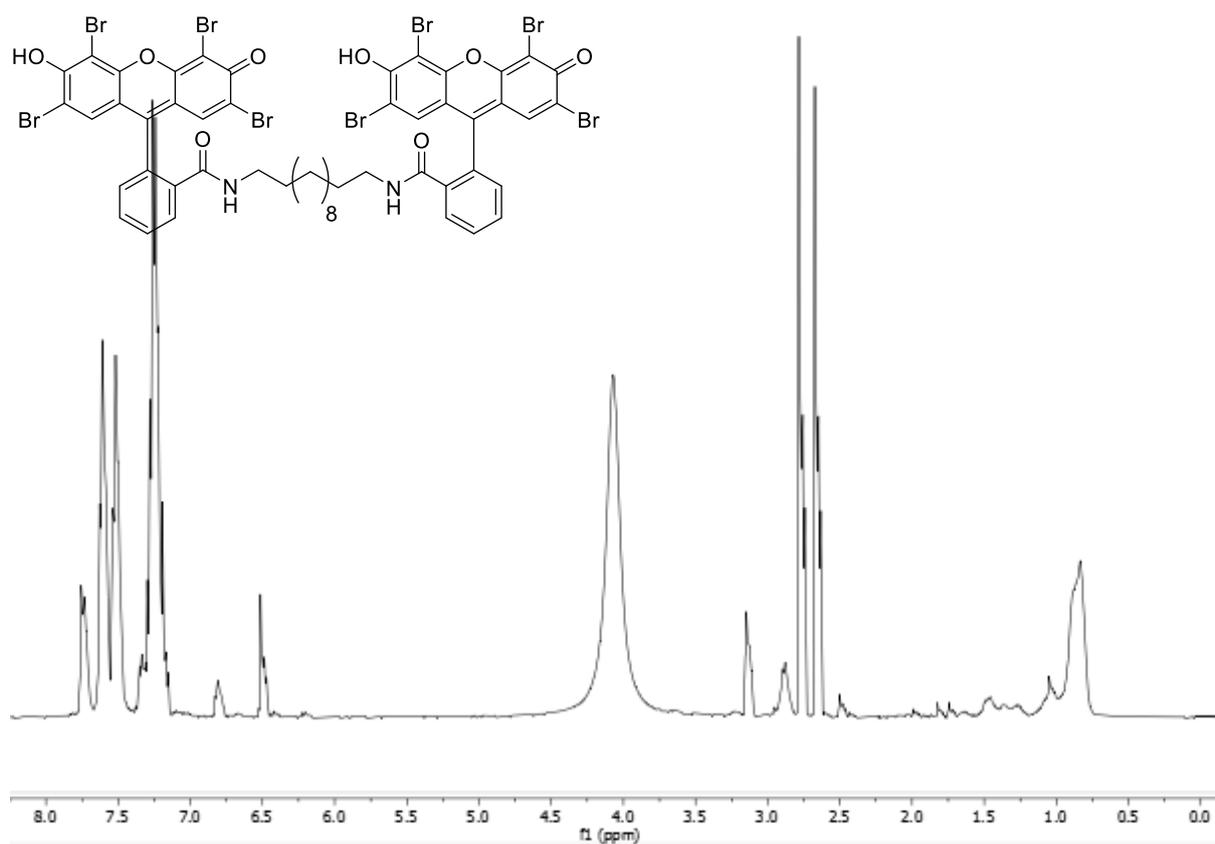


Abbildung 270: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **33b**, aufgenommen in CDCl₃ bei 600 MHz, 298 K.

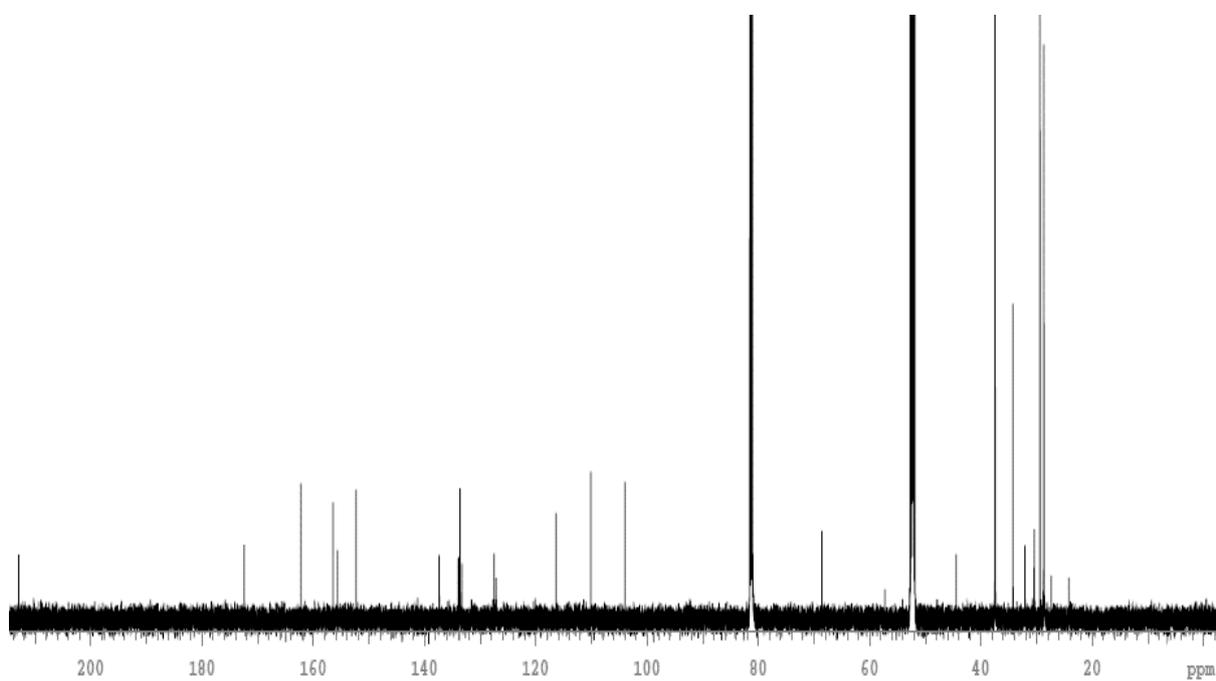


Abbildung 271: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **33b**, aufgenommen in CDCl₃ bei 75 MHz, 298 K.

8. Literatur

- [1] M. T. Dieter Wöhrle, Wolf-Dieter Stohrer, *Photochemie*, **1998**. DOI: 10.1002/3527603247.
- [2] X. Chen, K. Ding, L. Jun, *Synthesis, identification and application of aldehyde reactive dyes* *Dyes and Pigments* **2015**, *123*, 404-412. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.05.033>.
- [3] M. Gibson, R. Bradshaw, *Gabriel-Synthese primärer Amine Angewandte Chemie* **1968**, *80*, 986-996. DOI: <https://doi.org/10.1002/ange.19680802303>. International Edition: M. Gibson, R. Bradshaw, *The Gabriel Synthesis of Primary Amines Angewandte Chemie International Edition* **1968**, *7*, 919-930. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.196809191>.
- [4] S. Ficht, L. Röglin, M. Ziehe, D. Breyer, O. Seitz, *Direct carbodiimide-mediated conjugation of carboxylates using pyridinium p-toluenesulfonate and tertiary amines as additives Synlett* **2004**, *2004*, 2525-2528. DOI: 10.1055/s-2004-834819.
- [5] P. Kuzel, T. Lieser, *Bleichsysteme Tenside, surfactants, detergents* **1990**, *27*, 23-28. DOI: <https://doi.org/10.1515/tsd-1990-270109>.
- [6] K. Siekmann, M. J. Schwuger, *Grundlagen des Waschens—eine Betrachtung der physikalisch-chemischen Abläufe beim Waschvorgang Physik in unserer Zeit* **1987**, *18*, 178-187. DOI: <https://doi.org/10.1002/piuz.19870180604>.
- [7] R. Hage, A. Lienke, *Anwendung von Übergangsmetallkomplexen zum Bleichen von Textilien und Holzpulpe Angewandte Chemie* **2006**, *118*, 212-229. DOI: <https://doi.org/10.1002/ange.200500525>. International Edition: R. Hage, A. Lienke, *Applications of Transition-Metal Catalysts to Textile and Wood-Pulp Bleaching Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 206-222. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200500525>
- [8] a) M. Klessinger, *Konstitution und Lichtabsorption organischer Farbstoffe Chemie in unserer Zeit* **1978**, *12*, 1-11. DOI: <https://doi.org/10.1002/ciuz.19780120102>; b) F. Ebner, L. A. M. Gehre, C. Tallian, in *Naturstoffe und Biochemie*, Springer, **2017**, pp. 45-50.
- [9] J. Pelletier, J.-B. Caventou, *Notice sur la matière verte des feuilles: par MM. Pelletier et Caventou*, L. Colas, **1817**.
- [10] H. Fischer, *Fortschritte der Chlorophyllchemie Naturwissenschaften* **1940**, *28*, 401-405. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01485976>.
- [11] R. B. Woodward, W. Ayer, J. Beaton, F. Bickelhaupt, R. Bonnett, P. Buchschacher, G. Closs, H. Dutler, J. Hannah, F. Hauck, *The total synthesis of chlorophyll Journal of the American Chemical Society* **1960**, *82*, 3800-3802. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01499a093>.

- [12] H. Brockmann, *Die absolute Konfiguration der Chlorophylle a und b Liebigs Ann. Chem.* **1971**, 754, 139 - 148. DOI: <https://doi.org/10.1002/jlac.19717540116>
- [13] B. G Britton, S. Liaaen, P. H Pfander, *Carotenoids volume 5: Nutrition and health*, Springer, **2019**.
- [14] P. Karrer, E. M. Jucker, *Carotinoide, Vol. 17*, Springer-Verlag, **2013**.
- [15] K. Meyer, *Carotinoide—Bedeutung und technische Synthesen: Farbenfrohe Antioxidantien Chemie in unserer Zeit* **2002**, 36, 178-192. DOI: [https://doi.org/10.1002/1521-3781\(200206\)36:3<178::AID-CIUZ178>3.0.CO;2-%23](https://doi.org/10.1002/1521-3781(200206)36:3<178::AID-CIUZ178>3.0.CO;2-%23).
- [16] W. K. Subczynski, E. Markowska, W. I. Gruszecki, J. Siewiesiuk, *Effects of polar carotenoids on dimyristoylphosphatidylcholine membranes: a spin-label study Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes* **1992**, 1105, 97-108. DOI: [https://doi.org/10.1016/0005-2736\(92\)90167-K](https://doi.org/10.1016/0005-2736(92)90167-K).
- [17] H. Stache, H. Großmann, *Waschmittel: Aufgaben in Hygiene und Umwelt*, Springer-Verlag, **2013**.
- [18] a) G. Soberón-Chávez, R. M. Maier, in *Biosurfactants*, Springer, **2011**, pp. 1-11. DOI: [10.1007/978-3-642-14490-5_1](https://doi.org/10.1007/978-3-642-14490-5_1); b) B. Fabry, *Tenside. Eigenschaften, Rohstoffe, Produktion, Anwendungen Chemie in unserer Zeit* **1991**, 25, 214-222. DOI: <https://doi.org/10.1002/ciuz.19910250407>.
- [19] B. Jakobs, *Amphiphile Blockcopolymerer als "efficiency booster" für Tenside: Entdeckung und Aufklärung des Effekts*, Cuvillier, **2002**.
- [20] P. Cox, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology Talanta* **1996**, 5, 805.
- [21] W. Rähse, *Design of Powder and Granular Laundry Detergents Chemie Ingenieur Technik* **2013**, 85, 886-900. DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.201200098>.
- [22] P. Anastas, N. Eghbali, *Green chemistry: principles and practice Chemical Society Reviews* **2010**, 39, 301-312. DOI: [10.1039/B918763B](https://doi.org/10.1039/B918763B).
- [23] N. Serpone, A. Emeline, *Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis International Journal of Photoenergy* **2002**, 4, 91-131. DOI: <https://doi.org/10.1155/S1110662X02000144>.
- [24] a) M. Daniell, J. Hill, *A history of photodynamic therapy Australian and New Zealand Journal of Surgery* **1991**, 61, 340-348. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1445-2197.1991.tb00230.x>; b) R.-M. Szeimies, *Geschichte der photodynamischen Therapie Aktuelle Dermatologie* **2005**, 31, 193-197. DOI: [10.1055/s-2005-861104](https://doi.org/10.1055/s-2005-861104).
- [25] B. Kräutler, *Der Chlorophyllabbau in höheren Pflanzen—Phyllobiline als weitverbreitete, aber kaum sichtbare Zeichen von Reifung, Seneszenz und Zelltod Angewandte Chemie* **2016**, 128, 4964-4990. DOI: <https://doi.org/10.1002/ange.201508928>. International Edition: B. Kräutler, *Breakdown of Chlorophyll in Higher Plants—Phyllobilins as Abundant, Yet Hardly Visible Signs of Ripening, Senescence, and Cell*

- Death Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 4882-4907. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201508928>.
- [26] a) N. Ukai, Y. Lu, H. Etoh, A. Yagi, K. Ina, S. Oshima, F. Ojima, H. Sakamoto, Y. Ishiguro, *Photosensitized Oxygenation of Lycopene Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry* **1994**, *58*, 1718-1719. DOI: 10.1271/bbb.58.1718. DOI: <https://doi.org/10.1271/bbb.58.1718>; b) V. Cataldo, J. López, M. Cárcamo, E. Agosin, *Chemical vs. biotechnological synthesis of C13-apocarotenoids: current methods, applications and perspectives Applied Microbiology and Biotechnology* **2016**, *100*, 5703-5718. DOI: 10.1007/s00253-016-7583-8.
- [27] G. Broze, *Handbook of Detergents, Part A: Properties*, CRC Press, **1999**.
- [28] H. Kessler, *Nachhaltigkeit in der Wasch-, Pflege- und Reinigungsmittelbranche in Deutschland* **2019**.
- [29] G. Wagner, *Waschmittel: Chemie, Umwelt, Nachhaltigkeit*, John Wiley & Sons, **2017**.
- [30] H. Großmann, *Waschmittel - Aufgaben in Hygiene und Umwelt, Vol. 2*, Springer-Verlag, Berlin, **1992**.
- [31] in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. DOI: <https://doi.org/10.1108/eb049034>
- [32] D. Bajpai, *Laundry detergents: an overview Journal of oleo science* **2007**, *56*, 327-340. DOI: <https://doi.org/10.5650/jos.56.327>
- [33] S. Glathe, D. Schermer, *Wasser, Wäsche, Umwelt: Alles sauber? Chemie in unserer Zeit* **2003**, *37*, 336-346. DOI: <https://doi.org/10.1002/ciuz.200300288>
- [34] C. Kropf, in *Henkel AG & Co. KGaA, Vol. WO 2017/021112 AI*, Deutschland, **2017**.
- [35] J. Venzmer, *Alltägliche Phänomene. Grenzflächenchemische Spezialitäten Chemie in unserer Zeit* **2008**, *42*, 72-79. DOI: <https://doi.org/10.1002/ciuz.200800447>
- [36] H. Hoffmann, G. Ebert, *Tenside, Micellen und faszinierende Phänomene Angewandte Chemie* **1988**, *100*, 933-944. DOI: <https://doi.org/10.1002/ange.19881000707>. International Edition: H. Hoffmann, G. Ebert, *Surfactants, Micelles and Fascinating Phenomena Angewandte Chemie International Edition* **1988**, *27*, 902-912. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.198809021>.
- [37] V. Ender, in *Praktikum Physikalische Chemie: 25 Versuche für das Grundpraktikum, zur Grenzflächenchemie und zur Wasseraufbereitung*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2015**, pp. 63-99.
- [38] M. Bährle-Rapp, M. Bährle-Rapp, *Schauminhibitoren Springer Lexikon Kosmetik und Körperpflege* **2007**, 492-492.
- [39] H. J. Lehmann, *Moderne Waschmittel Chemie in unserer Zeit* **1973**, *7*, 82-89. DOI: <https://doi.org/10.1002/ciuz.19730070304>

- [40] W. Rähse, *Enzyme für Waschmittel Chemie Ingenieur Technik* **2012**, *84*, 2152-2163. DOI: 10.1002/cite.201200012.
- [41] S. Braslavsky, K. Houk, *Glossary of terms used in photochemistry (Recommendations 1988) Pure and Applied Chemistry* **1988**, *60*, 1055-1106. DOI: <https://doi.org/10.1351/pac198860071055>
- [42] H. Walland, in *Kenntnis der Wasch-, Bleich-und Appreturmittel*, Springer, **1925**, pp. 110-119.
- [43] Henkel AG & CO. KGaA, Die Historie von Persil, https://www.persil.de/ueberpersil/history.html?gclid=Cj0KCQjwuMuRBhCJARIsAHXdnqNLI9gUhkeon48hap2lKp97C9KsYv3tHLMB3NEIVAamfNgGw73p1loaAt8BEALw_wcB, **2022**.
- [44] C. W. Jones, *Applications of hydrogen peroxide and derivatives, Vol. 2*, Royal Society of Chemistry, **1999**.
- [45] U. Zoller, *Handbook of detergents, part E: applications*, CRC Press, **2008**.
- [46] G. O. Bianchetti, C. L. Devlin, K. R. Seddon, *Bleaching systems in domestic laundry detergents: a review Rsc Advances* **2015**, *5*, 65365-65384. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5RA05328E>
- [47] N. J. Milne, *Oxygen bleaching systems in domestic laundry Journal of Surfactants and Detergents* **1998**, *1*, 253-261. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11743-998-0029-z>
- [48] G. Reinhardt, in *5th World Conference on Detergents: Reinventing the Industry: Opportunities and Challenges*, The American Oil Chemists Society, **2003**, p. 69.
- [49] H. P. Latscha, U. Kazmaier, H. A. Klein, in *Organische Chemie*, Springer, **2016**, pp. 503-506. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-662-46180-8_35
- [50] S. E. Braslavsky, *Glossary of terms used in photochemistry, 3rd edition (IUPAC Recommendations 2006)* **2007**, *79*, 293. DOI: <https://doi.org/10.1351/pac200779030293>.
- [51] a) H. D. Roth, *Die Anfänge der organischen Photochemie Angewandte Chemie* **1989**, *101*, 1220-1234. DOI: <https://doi.org/10.1002/ange.19891010907>. International Edition: H. D. Roth, The Beginnings of Organic Photochemistry *Angewandte Chemie* **1989**, *28*, 1193-1207. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.198911931>; b) L. Margulis, J. Walker, M. Rambler, *Reassessment of roles of oxygen and ultraviolet light in Precambrian evolution Nature* **1976**, *264*, 620-624.
- [52] M. Akita, J. Albero, A. Amador, M. Ashley, M. Brasholz, V. Corcé, D. DiRocco, S. Dix, P. Ehrnsberger, L. Fensterbank, *Photocatalysis in Organic Synthesis*, Georg Thieme Verlag, **2019**.
- [53] U. Kern, *Darstellung sichtbarer Wellenlängen in üblichen Farbmodellen Die TEXnische Komödie* **2005**, *4*.

- [54] H. Risken, in *The Fokker-Planck Equation*, Springer, **1996**, pp. 63-95. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-642-61544-3_4
- [55] H. P. Latscha, H. A. Klein, U. Kazmaier, in *Organische Chemie*, Springer, **2016**, pp. 3-16. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-662-46180-8_1
- [56] F. Ebner, L. A. M. Gehre, C. Tallian, in *Naturstoffe und Biochemie: Ein Überblick für Chemiker und Biotechnologen*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, **2017**, pp. 45-50.
- [57] E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie: Grundlagen, Stoffklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstrukturen; 129 Tabellen*, Georg Thieme Verlag, **2005**.
- [58] C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. MacMillan, *Visible light photoredox catalysis with transition metal complexes: applications in organic synthesis Chemical reviews* **2013**, *113*, 5322-5363. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr300503r>
- [59] a) B. Valeur, *Molecular Fluoreszenz, Principles and Applications*, Wiley-VCH, **2012**; b) E. V. Anslyn, D. A. Dougherty, *Modern physical organic chemistry*, University science books, **2006**.
- [60] M. W. T. Dieter Wöhrle, Wolf-Dieter Stohrer, *Photochemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH, D-69469 Weinheim, **1998**.
- [61] V. R. J. Turro, J. C. Scaiano, *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*, Sausalito, CA, **2010**.
- [62] J. Franck, E. G. Dymond, *Elementary processes of photochemical reactions Transactions of the Faraday Society* **1926**, *21*, 536-542. DOI: 10.1039/TF9262100536.
- [63] a) A. Jabłoński, *Über den Mechanismus der Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren Zeitschrift für Physik* **1935**, *94*, 38-46. DOI: 10.1007/bf01330795; b) A. Jablonski, *Efficiency of Anti-Stokes Fluorescence in Dyes Nature* **1933**, *131*, 839-840. DOI: 10.1038/131839b0.
- [64] J. d. P. P. W. Atkins, *Physikalische Chemie, Vol. 4. Auflage*, Weinheim, **2006**.
- [65] a) A. C. Marco Montalti, Luca Prodi, Teresa Gandolfi, *Handbook of Photochemistry*, Taylor&Francis, **2006**; b) P. C. Vincenzo Balzani, Alberto Juris, *Photochemistry and Photophysics*, Wiley-VCH, **2014**.
- [66] T. Förster, *Energy migration and fluorescence Journal of Biomedical Optics* **2012**, *17*. DOI: <https://doi.org/10.1117/1.JBO.17.1.011002>.
- [67] D. L. Dexter, *A Theory of Sensitized Luminescence in Solids The Journal of Chemical Physics* **1953**, *21*, 836-850. DOI: 10.1063/1.1699044.
- [68] J. H. M. Sauer, J. Enderlein, *Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging*, **2011**.
- [69] N. H. Igor L. Medintz, *FET- Förster Resonance Energy Transfer: From Theory to Applications*, Wiley-VCH, **2013**.

- [70] M. Sarma, K.-T. Wong, *Exciplex: an intermolecular charge-transfer approach for TADF ACS applied materials & interfaces* **2018**, *10*, 19279-19304. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.7b18318>.
- [71] B. König, *Chemical Photocatalysis*, Walter de Gruyter, **2013**. DOI: <https://doi.org/10.1515/9783110576764>.
- [72] S. E. Braslavsky, *Glossary of terms used in photochemistry, (IUPAC Recommendations 2006) Pure and Applied Chemistry* **2007**, *79*, 293-465. DOI: <https://doi.org/10.1351/pac200779030293>.
- [73] V. Parmon, A. Emeline, N. Serpone, *Glossary of terms in photocatalysis and radiocatalysis Int. J. Photoenergy* **2002**, *4*, 91-131. DOI: <https://doi.org/10.1155/S1110662X02000144>.
- [74] D. Ravelli, D. Dondi, M. Fagnoni, A. Albini, *Photocatalysis. A multi-faceted concept for green chemistry Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 1999-2011. DOI: <https://doi.org/10.1039/B714786B>.
- [75] C. E. Mortimer, *Chemie - Das Basiswissen der Chemie, Vol. 10*, **2010**.
- [76] P. R. Ogilby, *Singlet oxygen: there is indeed something new under the sun Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 3181-3209. DOI: <https://doi.org/10.1039/B926014P>.
- [77] W. Kutzelnigg, *Friedrich Hund und die Chemie Angewandte Chemie* **1996**, *108*, 629-643. DOI: <https://doi.org/10.1002/ange.19961080604>. International Edition: W. Kutzelnigg, *Friedrich Hund and Chemistry Angewandte Chemie International Edition* **1996**, *35*, 572-586. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.199605721>.
- [78] A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. F. Fässler, *Die Elektronenlokalisierungsfunktion ELF Angewandte Chemie* **1997**, *109*, 1892-1918. DOI: <https://doi.org/10.1002/ange.19971091706>. International Edition: A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. F. Fässler, *ELF: The Electron Localization Function Angewandte Chemie International Edition* **1997**, *36*, 1808-1832. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.199718081>.
- [79] P. Lechtken, *Singulett-Sauerstoff Chemie in unserer Zeit* **1974**, *8*, 11-16. DOI: <https://doi.org/10.1002/ciuz.19740080103>.
- [80] C. Schweitzer, R. Schmidt, *Physical mechanisms of generation and deactivation of singlet oxygen Chemical reviews* **2003**, *103*, 1685-1758. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr010371d>.
- [81] J. W. Verhoeven, *Glossary of terms used in photochemistry (IUPAC Recommendations 1996)* **1996**, *68*, 2223. DOI: <https://doi.org/10.1351/pac199668122223>.
- [82] H.-D. Belitz, W. Grosch, *Lehrbuch der lebensmittelchemie*, Springer-Verlag, **2013**.
- [83] M. S. Baptista, J. Cadet, P. Di Mascio, A. A. Ghogare, A. Greer, M. R. Hamblin, C. Lorente, S. C. Nunez, M. S. Ribeiro, A. H. Thomas, *Type I and type II photosensitized*

- oxidation reactions: Guidelines and mechanistic pathways Photochemistry and photobiology* **2017**, 93, 912-919. DOI: <https://doi.org/10.1111/php.12716>.
- [84] R. Schmidt, *The balance between charge transfer and non-charge transfer pathways in the sensitization of singlet oxygen by $\pi\pi^*$ triplet states Photochemical & Photobiological Sciences* **2005**, 4, 481-486. DOI: <https://doi.org/10.1039/B502735G>.
- [85] M. C. DeRosa, R. J. Crutchley, *Photosensitized singlet oxygen and its applications Coordination Chemistry Reviews* **2002**, 233, 351-371. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(02\)00034-6](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00034-6).
- [86] J. G. Calvert, *Glossary of atmospheric chemistry terms (Recommendations 1990) Pure and applied chemistry* **1990**, 62, 2167-2219. DOI: <https://doi.org/10.1351/pac199062112167>.
- [87] a) A. Klapproth, M. Najdanova, M. Minceva, D. Sicker, H. U. Siehl, K. P. Zeller, S. Berger, *Chlorophyll: Am grünen Ursprung des Lebens Chemie in unserer Zeit* **2016**, 50, 260-274. DOI: <https://doi.org/10.1002/ciuz.201600751>; b) K. von der Saal, in *Biochemie*, Springer, **2020**, pp. 159-167. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-662-60690-2_13.
- [88] G. A. Hendry, J. D. Houghton, S. B. Brown, *Tansley review No. 11. The degradation of chlorophyll-a biological enigma New phytologist* **1987**, 255-302.
- [89] a) W. Mühlecker, K. H. Ongania, B. Kräutler, P. Matile, S. Hörtensteiner, *Dem Chlorophyllabbau in Pflanzen auf der Spur–Konstitutionsaufklärung eines „fluoreszierenden“ Chlorophyllkataboliten Angewandte Chemie* **1997**, 109, 401-404; b) B. Kräutler, *Phyllobilins—the abundant bilin-type tetrapyrrolic catabolites of the green plant pigment chlorophyll Chemical Society Reviews* **2014**, 43, 6227-6238. DOI: [10.1039/C4CS00079J](https://doi.org/10.1039/C4CS00079J); c) B. Kraeutler, P. Matile, *Solving the riddle of chlorophyll breakdown Accounts of Chemical Research* **1999**, 32, 35-43. DOI: <https://doi.org/10.1021/ar970225n>.
- [90] a) H. Nakamura, Y. Kishi, O. Shimomura, D. Morse, J. W. Hastings, *Structure of dinoflagellate luciferin and its enzymic and nonenzymic air-oxidation products Journal of the American Chemical Society* **1989**, 111, 7607-7611. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja00201a050>; b) H. Nakamura, B. Musicki, Y. Kishi, O. Shimomura, *Structure of the light emitter in krill (Euphausia pacifica) bioluminescence Journal of the American Chemical Society* **1988**, 110, 2683-2685. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja00216a070>.
- [91] T. Müller, M. Ulrich, K. H. Ongania, B. Kräutler, *In reifen Früchten gefundene farblose tetrapyrrolische Chlorophyll-Kataboliten sind wirksame Antioxidantien Angewandte Chemie* **2007**, 119, 8854-8857. DOI: <https://doi.org/10.1002/ange.200703587>. International Edition: T. Müller, M. Ulrich, K. H. Ongania, B. Kräutler, *Colorless Tetrapyrrolic Chlorophyll Catabolites Found in Ripening Fruit Are Effective Antioxidants*

- Angewandte Chemie* **2007**, *46*, 8699-8702. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200703587>.
- [92] P. Matile, in *Advances in botanical research*, Vol. 25, Elsevier, **1997**, pp. 87-112. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0065-2296\(08\)60149-4](https://doi.org/10.1016/S0065-2296(08)60149-4).
- [93] B. Kräutler, B. Puffer, T. Müller, *Was passiert, wenn's bunt wird Nachrichten aus der Chemie* **2012**, *60*, 1082-1086. DOI: <https://doi.org/10.1515/nachrchem.2012.60.11.1082>.
- [94] S. Jockusch, B. Krautler, *The Red Chlorophyll Catabolite (RCC) is an Inefficient Sensitizer of Singlet Oxygen-Photochemical Studies of the Methyl Ester of RCC Photochemical & Photobiological Sciences* **2020**. DOI: <https://doi.org/10.1039/d0pp00071j>.
- [95] a) C. Vergeiner, S. Banala, B. Kräutler, *Chlorophyll breakdown in senescent banana leaves: catabolism reprogrammed for biosynthesis of persistent blue fluorescent tetrapyrroles Chemistry–A European Journal* **2013**, *19*, 12294-12305. DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.201301907>; b) B. Kräutler, S. Banala, S. Moser, C. Vergeiner, T. Müller, C. Lütz, A. Holzinger, *A novel blue fluorescent chlorophyll catabolite accumulates in senescent leaves of the peace lily and indicates a split path of chlorophyll breakdown FEBS letters* **2010**, *584*, 4215-4221. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.febslet.2010.09.011>.
- [96] L. Marzo, S. K. Pagire, O. Reiser, B. König, *Photokatalyse mit sichtbarem Licht: Welche Bedeutung hat sie für die organische Synthese? Angewandte Chemie* **2018**, *130*, 10188-10228. DOI: <https://doi.org/10.1002/ange.201709766>. International Edition: L. Marzo, S. K. Pagire, O. Reiser, B. König, *P Visible-Light Photocatalysis: Does It Make a Difference in Organic Synthesis? Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57*, 10034-10072. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201709766>.
- [97] K. Zeitler, *Photoredox catalysis with visible light Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 9785-9789. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200904056>.
- [98] D. Gust, T. A. Moore, *Mimicking photosynthesis Science* **1989**, *244*, 35-41. DOI: [10.1126/science.244.4900.35](https://doi.org/10.1126/science.244.4900.35).
- [99] a) D. Farrusseng, S. Aguado, C. Pinel, *Metall-organische Gerüste für die Katalyse Angewandte Chemie* **2009**, *121*, 7638-7649. DOI: <https://doi.org/10.1002/ange.200806063>. International Edition: D. Farrusseng, S. Aguado, C. Pinel, *Metal–Organic Frameworks: Opportunities for Catalysis Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 7502-7513. DOI: <https://doi.org/10.1002/ange.200806063>; b) A. Dhakshinamoorthy, A. M. Asiri, H. Garcia, *Metall-organische Gerüstverbindungen: Photokatalysatoren für Redoxreaktion und die Produktion von Solarbrennstoffen Angewandte Chemie* **2016**, *128*, 5504-5535.

- DOI: <https://doi.org/10.1002/ange.201505581>. International Edition: A. Dhakshinamoorthy, A. M. Asiri, H. Garcia, *Metal–Organic Framework (MOF) Compounds: Photocatalysts for Redox Reactions and Solar Fuel Production Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 5414-5445. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.20150558>.
- [100] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. I. Belser, A. v. von Zelewsky, *Ru(II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, electrochemistry, and chemiluminescence Coordination Chemistry Reviews* **1988**, *84*, 85-277. DOI: [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(88\)80032-8](https://doi.org/10.1016/0010-8545(88)80032-8).
- [101] S. Ghasimi, S. Prescher, Z. J. Wang, K. Landfester, J. Yuan, K. A. Zhang, *Heterophasen-Photokatalysatoren aus wasserlöslichen Polyelektrolyten: ein Beispiel für die Selbstinitiierung unter sichtbarem Licht Angewandte Chemie* **2015**, *127*, 14757-14761. DOI: <https://doi.org/10.1002/ange.201505325>. International Edition: S. Ghasimi, S. Prescher, Z. J. Wang, K. Landfester, J. Yuan, K. A. Zhang, *Heterophase Photocatalysts from Water-Soluble Conjugated Polyelectrolytes: An Example of Self-Initiation under Visible Light Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 14549-14553. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201505325>.
- [102] M. Neumann, S. Földner, B. König, K. Zeitler, *Metal-free, cooperative asymmetric organophotoredox catalysis with visible light Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 951-954. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201002992>.
- [103] a) G.-J. ten Brink, I. W. Arends, R. A. Sheldon, *Green, catalytic oxidation of alcohols in water Science* **2000**, *287*, 1636-1639. DOI: 10.1126/science.287.5458.1636; b) P. G. Jessop, *Searching for green solvents Green Chemistry* **2011**, *13*, 1391-1398. DOI: <https://doi.org/10.1039/C0GC00797H>.
- [104] a) D. P. Hari, B. König, *Synthetic applications of eosin Y in photoredox catalysis Chemical Communications* **2014**, *50*, 6688-6699. DOI: 10.1039/C4CC00751D; b) D. P. Hari, P. Schroll, B. König, *Metal-free, visible-light-mediated direct C–H arylation of heteroarenes with aryl diazonium salts Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 2958-2961. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja212099r>.
- [105] X. Liu, T. N. Karsili, A. L. Sobolewski, W. Domcke, *Photocatalytic water splitting with acridine dyes: Guidelines from computational chemistry Chemical Physics* **2016**, *464*, 78-85. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2015.11.007>.
- [106] K. J. Reszka, P. J. Bilski, B. E. Britigan, *Quenching of singlet oxygen by pyocyanin and related phenazines Photochemistry and photobiology* **2010**, *86*, 742-746. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.2010.00728.x>.

- [107] M. L. Marin, L. Santos-Juanes, A. Arques, A. M. Amat, M. A. Miranda, *Organic photocatalysts for the oxidation of pollutants and model compounds Chemical reviews* **2012**, *112*, 1710-1750. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr2000543>.
- [108] K. Zhang, Z. Vobecka, K. Tauer, M. Antonietti, F. Vilela, *π -Conjugated polyHIPEs as highly efficient and reusable heterogeneous photosensitizers Chemical Communications* **2013**, *49*, 11158-11160. DOI: <https://doi.org/10.1039/C3CC45597A>.
- [109] J. Luo, X. Zhang, J. Zhang, *Carbazolic porous organic framework as an efficient, metal-free visible-light photocatalyst for organic synthesis Acs Catalysis* **2015**, *5*, 2250-2254. DOI: <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00025>.
- [110] Z. J. Wang, S. Ghasimi, K. Landfester, K. A. Zhang, *A conjugated porous poly-benzobisthiadiazole network for a visible light-driven photoredox reaction Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 18720-18724. DOI: [10.1039/C4TA03887H](https://doi.org/10.1039/C4TA03887H).
- [111] Z. J. Wang, K. Landfester, K. A. Zhang, *Hierarchically porous π -conjugated polyHIPE as a heterogeneous photoinitiator for free radical polymerization under visible light Polymer Chemistry* **2014**, *5*, 3559-3562. DOI: [10.1039/C4PY00323C](https://doi.org/10.1039/C4PY00323C).
- [112] R. S. Sprick, J.-X. Jiang, B. Bonillo, S. Ren, T. Ratvijitvech, P. Guiglion, M. A. Zwijnenburg, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Tunable organic photocatalysts for visible-light-driven hydrogen evolution Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 3265-3270. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja511552k>.
- [113] J. K. Stille, *The palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organotin reagents with organic electrophiles [new synthetic methods (58)] Angewandte Chemie International Edition in English* **1986**, *25*, 508-524. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.198605081>.
- [114] K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *Selective carbon-carbon bond formation by cross-coupling of Grignard reagents with organic halides. Catalysis by nickel-phosphine complexes Journal of the American Chemical Society* **1972**, *94*, 4374-4376.
- [115] E. Negishi, *Palladium-or nickel-catalyzed cross coupling. A new selective method for carbon-carbon bond formation Accounts of Chemical Research* **1982**, *15*, 340-348.
- [116] A. Suzuki, *Cross-coupling reactions of organoboranes: an easy way to construct C-C bonds (Nobel Lecture) Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 6722-6737. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201101379>.
- [117] D. P. Hari, T. Hering, B. König, *Visible light photocatalytic synthesis of benzothiophenes Organic letters* **2012**, *14*, 5334-5337. DOI: <https://doi.org/10.1021/ol302517n>.
- [118] Z. Gai, B. Yu, X. Wang, Z. Deng, P. Xu, *Microbial transformation of benzothiophenes, with carbazole as the auxiliary substrate, by Sphingomonas sp. strain XLDN2-5*

- Microbiology* **2008**, *154*, 3804-3812. DOI: <https://doi.org/10.1099/mic.0.2008/023176-0>.
- [119] M. S. Malamas, J. Sredy, C. Moxham, A. Katz, W. Xu, R. McDevitt, F. O. Adebayo, D. R. Sawicki, L. Seestaller, D. Sullivan, *Novel benzofuran and benzothiophene biphenyls as inhibitors of protein tyrosine phosphatase 1B with antihyperglycemic properties Journal of medicinal chemistry* **2000**, *43*, 1293-1310. DOI: <https://doi.org/10.1021/jm990560c>.
- [120] L. F. Tietze, J. K. Lohmann, C. Stadler, *Synthesis of novel highly active thiophene and benzothiophene containing diphosphine ligands and their use in the asymmetric allylation of catechol Synlett* **2004**, *2004*, 1113-1116. DOI: 10.1055/s-2004-822891.
- [121] I. Ghosh, T. Ghosh, J. I. Bardagi, B. König, *Reduction of aryl halides by consecutive visible light-induced electron transfer processes Science* **2014**, *346*, 725-728. DOI: 10.1126/science.1258232.
- [122] L. Marzo, I. Ghosh, F. Esteban, B. König, *Metal-free photocatalyzed cross coupling of bromoheteroarenes with pyrroles ACS Catalysis* **2016**, *6*, 6780-6784. DOI: <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01452>.
- [123] S. M. Bonesi, M. Fagnoni, A. Albini, *Hammett correlations in the photosensitized oxidation of 4-substituted thioanisoles The Journal of organic chemistry* **2004**, *69*, 928-935. DOI: <https://doi.org/10.1021/jo035679e>.
- [124] Q. Q. Zhou, Y. Q. Zou, L. Q. Lu, W. J. Xiao, *Mit sichtbarem Licht induzierte, organische photochemische Reaktionen über Energietransferrouten Angewandte Chemie* **2019**, *131*, 1600-1619. DOI: <https://doi.org/10.1002/ange.201803102>.
- [125] H. Hou, H. Li, Y. Han, C. Yan, *Synthesis of visible-light mediated tryptanthrin derivatives from isatin and isatoic anhydride under transition metal-free conditions Organic Chemistry Frontiers* **2018**, *5*, 51-54. DOI: 10.1039/C7QO00740J.
- [126] M. W. Tausch, A. Schmidt, *β -Carotin—ein Multitalent Chemkon* **1999**, *6*, 135-141. DOI: <https://doi.org/10.1002/ckon.19990060307>.
- [127] H. Budzikiewicz, K. Taraz, *Chlorophyll c Tetrahedron* **1971**, *27*, 1447-1460. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)98010-X](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)98010-X).
- [128] G. Habermehl, P. Hammann, H. C. Krebs, W. Ternes, *Naturstoffchemie: eine einföhrung*, Springer-Verlag, **2008**.
- [129] B. Demmig-Adams, W. W. Adams III, *The role of xanthophyll cycle carotenoids in the protection of photosynthesis Trends in Plant science* **1996**, *1*, 21-26. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1360-1385\(96\)80019-7](https://doi.org/10.1016/S1360-1385(96)80019-7).
- [130] K. Herrmann, *Übersich über die Inhaltsstoffe der Tomaten Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung* **1979**, *169*, 179-200. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01333321>.

- [131] P. Reich, H. Shwachman, J. M. Craig, *Lycopenemia: a variant of carotenemia* *New England Journal of Medicine* **1960**, 262, 263-269. DOI: 10.1056/NEJM196002112620601.
- [132] a) E. Lewinsohn, Y. Sitrit, E. Bar, Y. Azulay, A. Meir, D. Zamir, Y. Tadmor, *Carotenoid pigmentation affects the volatile composition of tomato and watermelon fruits, as revealed by comparative genetic analyses* *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2005**, 53, 3142-3148. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf047927t>; b) T. Isaacson, G. Ronen, D. Zamir, J. Hirschberg, *Cloning of tangerine from tomato reveals a carotenoid isomerase essential for the production of β -carotene and xanthophylls in plants* *The Plant Cell* **2002**, 14, 333-342. DOI: <https://doi.org/10.1105/tpc.010303>.
- [133] L. Henry, G. Catignani, S. Schwartz, *Oxidative degradation kinetics of lycopene, lutein, and 9-cis and all-trans β -carotene* *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1998**, 75, 823-829. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11746-998-0232-3>.
- [134] a) R. C. Mordi, J. C. Walton, G. W. Burton, L. Hughes, K. U. Ingold, D. A. Lindsay, *Exploratory study of β -carotene autoxidation* *Tetrahedron Letters* **1991**, 32, 4203-4206. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)79905-9](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)79905-9); b) G. J. Handelman, F. J. van Kuijk, A. Chatterjee, N. I. Krinsky, *Characterization of products formed during the autoxidation of β -carotene* *Free Radical Biology and Medicine* **1991**, 10, 427-437. DOI: [https://doi.org/10.1016/0891-5849\(91\)90051-4](https://doi.org/10.1016/0891-5849(91)90051-4); c) F. Ramel, S. Birtic, S. Cuiné, C. Triantaphylidès, J.-L. Ravanat, M. Havaux, *Chemical quenching of singlet oxygen by carotenoids in plants* *Plant physiology* **2012**, 158, 1267-1278. DOI: <https://doi.org/10.1104/pp.111.182394>; d) S. P. Stratton, W. H. Schaefer, D. C. Liebler, *Isolation and identification of singlet oxygen oxidation products of β -carotene* *Chemical research in toxicology* **1993**, 6, 542-547.
- [135] P. Matile, S. Hörtensteiner, H. Thomas, *Chlorophyll degradation* *Annual review of plant biology* **1999**, 50, 67-95.
- [136] J. Baier, Universität Regensburg, Dissertation, *Lumineszenz-Untersuchungen zur Generierung und Relaxation von Singulett-Sauerstoff in zellulärer Umgebung*, **2005**.
- [137] P. Muller, *Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994)* *Pure and Applied Chemistry* **1994**, 66, 1077-1184. DOI: <https://doi.org/10.1351/pac199466051077>.
- [138] J. F. Rontani, A. Rabourdin, D. Marchand, C. Aubert, *Photochemical oxidation and autoxidation of chlorophyll phytyl side chain in senescent phytoplanktonic cells: potential sources of several acyclic isoprenoid compounds in the marine environment* *Lipids* **2003**, 38, 241-254. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11745-003-1057-1>.

- [139] M. Taniguchi, J. S. Lindsey, *Database of Absorption and Fluorescence Spectra of >300 Common Compounds for use in PhotochemCAD Photochemistry and Photobiology* **2018**, *94*, 290-327. DOI: 10.1111/php.12860.
- [140] W. Burger, M. J. Burge, in *Digitale Bildverarbeitung*, Springer, **2015**, pp. 363-389. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-658-36075-7_6.
- [141] K. Suzuki, E. Hirayama, T. Sugiyama, K. Yasuda, H. Okabe, D. Citterio, *Ionophore-based lithium ion film optode realizing multiple color variations utilizing digital color analysis* *Analytical chemistry* **2002**, *74*, 5766-5773. DOI: <https://doi.org/10.1021/ac0259414>.
- [142] L. Sheng, T. Higashihara, M. Ueda, T. Hayakawa, *Poly (arylene ether ether nitrile) s containing flexible alkylsulfonated side chains for polymer electrolyte membranes* *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2014**, *52*, 21-29. DOI: <https://doi.org/10.1002/pola.26971>.
- [143] G. Yao, M. Ye, W. Dai, Y. Pan, X. Ouyang, H. Wang, *Synthesis, Cytotoxicity, DNA Binding, and Apoptosis of Alizarin 2-O-Side-Chain Derivatives* *Chemistry of Natural Compounds* **2014**, *50*, 242-246. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10600-014-0922-z>.
- [144] K. Huang, L. Jiang, H. Li, D. Ye, L. Zhou, *Development of anthraquinone analogues as phosphoglycerate mutase 1 inhibitors* *Molecules* **2019**, *24*, 845. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules24050845>.
- [145] V. Gmiro, N. Brovtsyna, S. Serdyuk, N. Y. Lukomskaya, *Ion channel topography of the neuronal nicotinic acetylcholine receptor: pharmacological approaches* *Russian Journal of Bioorganic Chemistry* **2002**, *28*, 116-127. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1015017407412>.
- [146] T. Heymann, M. Glomb, *Aus den Universitätsstandorten: Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg* *Lebensmittelchemie* **2014**, *68*, 83-87. DOI: <https://doi.org/10.1002/lemi.201490032>.
- [147] W. Saenger, A. Müller-Fahrnow, *Cyclodextrine erhöhen die Oberflächenspannung und die kritische Micellbildungskonzentration von Detergenlösungen* *Angewandte Chemie* **1988**, *100*, 429-431. DOI: <https://doi.org/10.1002/ange.19881000329>.
- [148] H. R. Ing, R. H. F. Manske, *CCCXII.—A modification of the Gabriel synthesis of amines* *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1926**, *129*, 2348-2351. DOI: <https://doi.org/10.1039/JR9262902348>.
- [149] H. Deng, X. Liu, J. Xie, R. Yin, N. Huang, Y. Gu, J. Zhao, *Quantitative and site-directed chemical modification of hypocrellins toward direct drug delivery and effective photodynamic activity* *Journal of medicinal chemistry* **2012**, *55*, 1910-1919. DOI: <https://doi.org/10.1021/jm2017368>.

-
- [150] F. Lutz, N. Lorenzo-Parodi, T. C. Schmidt, J. Niemeyer, *Heteroternary cucurbit [8] uril complexes as supramolecular scaffolds for self-assembled bifunctional photoredoxcatalysts* *Chemical Communications* **2021**, *57*, 2887-2890. DOI: 10.1039/D0CC08025J.
- [151] V. Srivastava, P. P. Singh, *Eosin Y catalysed photoredox synthesis: a review* *RSC advances* **2017**, *7*, 31377-31392. DOI: 10.1039/C7RA05444K.
- [152] S. C. N. Montoya, L. R. Comini, M. Sarmiento, C. Becerra, I. Albesa, G. A. Argüello, J. L. Cabrera, *Natural anthraquinones probed as Type I and Type II photosensitizers: singlet oxygen and superoxide anion production* *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* **2005**, *78*, 77-83. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2004.09.009>.
- [153] M. Neumann, S. Földner, B. König, K. Zeitler, *Metallfreie kooperative asymmetrische Organophotoredoxkatalyse mit sichtbarem Licht* *Angewandte Chemie* **2011**, *123*, 981-985. DOI: <https://doi.org/10.1002/ange.201002992>. International Edition: M. Neumann, S. Földner, B. König, K. Zeitler, *Metal-Free, Cooperative Asymmetric Organophotoredox Catalysis with Visible Light* *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 951-954. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201002992>.