

Synthese und photophysikalische Eigenschaften von Phenothiazinyl- Chromophor-substituierten Polyacetylenen

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

Wladislaw Pisetsky
aus Saporischschja

Düsseldorf, Mai 2024

Aus dem Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie, Lehrstuhl für Organische 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: 15.07.2024

Ich versichere eidesstattlich, dass die Dissertation von mir selbständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“ erstellt worden ist.

Düsseldorf, den 21.05.2024

Wladislaw Pisetsky

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 2020 bis Mai 2024 am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie, Lehrstuhl für Organische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. Thomas J. J. Müller angefertigt.

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

Publikationen

- [1] W. Pisetsky, P. Budny, T. J. J. Müller, *Synthese und photophysikalische Eigenschaften von lumineszenten Phenothiazinyl-Merocyanin-substituierten Polyacetylenen*, *Angew. Chem.* **2024**, 136, e202316246; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, 63, e202316246. DOI: 10.1002/ange.202316246
- [2] W. Pisetsky, T. J. J. Müller, *Polyacetylenes with (Hetero)Aryl-, Styryl-, and Amino-Phenothiazinyl Sidechains – Synthesis and Photophysics*, *RSC Adv.* **2024**, 14, 10638-10643. DOI: 10.1039/d4ra01912a

Posterpräsentationen auf Fachtagungen

- [1] *Phenothiazinyl Substituted Polyacetylenes: A New Class of Luminescent Semiconductive Polymers*, W. Pisetsky, P. Budny, T. J. J. Müller, *ORCHEM*, **2022**, Münster, Deutschland.
- [2] *Acceptor Substituted Polyphenothiazinylacetylenes: A New Generation of Luminescent Polyacetylenes*, W. Pisetsky, P. Budny, T. J. J. Müller, *28. Lecture Conference on Photochemistry*, 2022, Düsseldorf, Deutschland.
- [3] *Aryl Substituted Polyphenothiazinylacetylenes: A New Generation of Polyacetylenes*, W. Pisetsky, T. J. J. Müller, *GDCh-Wissenschaftsforum (WiFo)*, **2023**, Leipzig, Deutschland.
- [4] *Phenothiazinyl Substituted Polyacetylenes: A New Class of Luminescent Polymers*, W. Pisetsky, T. J. J. Müller, *Central European Conference on Photochemistry*, **2024**, Bad Hofgastein, Österreich.

Vorträge auf Fachtagungen

- [1] *Phenothiazinyl Substituted Polyacetylenes: A New Generation of Luminescent Monosubstituted Polyacetylenes*, W. Pisetsky, T. J. J. Müller, *Conjugated Oligomers and Polymers KOPO*, **2022**, Bad Honnef, Deutschland.
- [2] *Phenothiazinyl Substituted Polyacetylenes: A New Generation of Luminescent Polymers*, W. Pisetsky, T. J. J. Müller, *18th Ferrocene Colloquium*, **2024**, Düsseldorf, Deutschland.

Betreute Bachelorarbeiten

Im Rahmen der Arbeit wurden insgesamt zwei Bachelorarbeiten von mir konzipiert. Die Betreuung der Studenten umfasste die praktischen Arbeiten sowie die Analyse und Interpretation der Ergebnisse. Teilweise wurden die Ergebnisse der Bachelorarbeiten in der Promotion übernommen und wurden entsprechend kenntlich gemacht.

- [1] P. Budny, *Synthese und Polymerisation von ausgewählten Ethinyl-Phenothiazinyl-Merocyaninen*, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2021**.
- [2] K. Ritter, *Synthese und Polymerisation von ausgewählten Arylethinyl-Alkinyl substituierten Phenothiazinen*, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2022**.

Eigenbeteiligung

Teile der Ergebnisse aus Kapitel 4.5 („Phenothiazinyl-Merocyanin-Substituierte Polyacetylene“) wurden bereits in einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift veröffentlicht (W. Pisetsky, P. Budny, T. J. J. Müller, *Synthese und photophysikalische Eigenschaften von lumineszenten Phenothiazinyl-Merocyanin-substituierten Polyacetylenen*, *Angew. Chem.* **2024**, 136, e202316246; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, 63, e202316246. DOI: 10.1002/ange.202316246).

Prof. Dr. Thomas J. J. Müller hat das thematische Vorgehen allzeit begleitet und das Konzept für die Veröffentlichung formuliert. Die synthetische Durchführung, die photophysikalische Ausarbeitung und die erste Niederschrift des Manuskripts erfolgten durch mich. Die folgenden Schemata, Tabellen und Abbildungen sind inhaltlich bereits in englischer Sprache veröffentlicht und wurden für die Verwendung in dieser Arbeit teilweise erheblich verändert und in die deutsche Sprache übersetzt:

Schemata: 31, 35, 37

Abbildungen: 37, 38, 39, 57

Tabellen: 4, 5, 6, 19

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich herzlich bei Herrn *Prof. Dr. Thomas J. J. Müller* für die Aufnahme in den Arbeitskreis und die interessante und zugleich herausfordernde Aufgabenstellung bedanken. Ich danke für das mir im Rahmen meines Forschungsprojekts entgegengebrachte Vertrauen und die herausragende Betreuung dieser Arbeit. Durch die ständige Erreichbarkeit war stets ein konstruktiver Austausch möglich, welchen ich sehr genoss.

Herrn *PD Dr. Klaus Schaper* danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und für das Engagement bei der Installation diverser Gerätschaften sowie für die zahlreichen regen Diskussionen, welche zweifelsohne meinen Horizont in vielen Bereichen erweiterten. *PD Dr. Klaus Schaper* sorgte mit seiner positiven Energie gepaart mit diversen sättigenden Veranstaltungen stets für ein harmonisches Miteinander.

Dr. Stefan Beutner danke ich für die einwandfreie Organisation etlicher Praktika und Ausbildungsdienste. Von seinen zahlreichen Expertisen, welche von organisatorischen universitären Fragen bis hin zu sportlichen Disziplinen reichten, habe ich sehr profitiert.

Für die NMR- und IR-Aufnahmen möchte ich mich bei Herrn *Mohanad Aian*, Frau *Tanja Muth* und Frau *Dagmar Koschel* bedanken. Für die Massenanalysen danke ich Herrn *Ralf Bürgel* und Herrn *Dr. Peter Tommes*. Frau *Gabriela Zerta* danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen. Frau *Heidi Webers* möchte für die schnelle Hilfe bei technischen Problemen im Laboralltag danken. Herrn *Michael Webers* danke für raschen Reparaturen jeglicher Art sowie für die Wartung der technischen Geräte. Frau *Anja Beineke* danke ich für die reibungslose Abwicklung von organisatorischen Problemen. Mein besonderer Dank gilt *Dr. Bernhard Mayer* für den Aufbau und die Wartung der GPC, welche für die Charakterisierung meine Polymere unabdingbar war.

Mein besonderer Dank gilt meinem Laborkollegen und Mechaniker des Vertrauens *M. Sc. Burak Kürşat Börüşah* für die akustischen orientalischen Einflüsse, inspirierenden Ideen, zahlreichenden Hilfestellungen bei streikenden Gerätschaften und die Korrektur der Dissertation. Ferner danke ich *M. Sc. Lysander Presser* für die Korrektur der Disseration. Darüber hinaus danke ich meinen weiteren Laborkollegen *Dr. Angelo Altavilla*, sowie *M. Sc. Larissa Brandner* für die angenehme Laboratmosphäre und die gegenseitige Unterstützung. *M. Sc. Sven Daniel* gebührt mein Dank für die vielzählige Unterstützung bei der GPC. Bei *Dr. Lukas Biesen* und *Dr. Kai Ries* möchte ich mich für die zahlreichenden Diskussion und Beiträge zu meiner Forschung bedanken. *M. Sc. Sven Polle* danke ich für die zahlreichen legendären Analysen chemischer und sportlicher Ereignisse, welche sich teilweise in *den Stilblüten der Chemie* wiederfinden.

Meinen beiden Bachelorstudenten *B. Sc. Piotr Budny* und *B. Sc. Kai Ritter* danke ich für das Engagement im Labor und die äußerst produktive Arbeitsweise.

Für die Korrektur dieser Arbeit und die Lösung etwaiger physikalisch-chemischer Fragen, bedanke ich mich bei *M. Sc. Noah Salama*.

Abschließend möchte ich meiner Familie und meinen Freunden für die Unterstützung und die Geduld während der Promotion bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1.0 Zusammenfassung und Abstract	1
1.1 Zusammenfassung	1
1.2 Abstract	5
2.0 Einleitung	9
3.0 Aufgabenstellung.....	13
4.0 Allgemeiner Teil.....	14
4.1 Literaturübersicht und Kenntnisstand zu Phenothiazinen.....	14
4.1.1 Allgemeines	14
4.1.2 Synthesen.....	16
4.1.3 Anwendungen.....	18
4.2 Literaturübersicht und Kenntnisstand zu Polyacetylenen	21
4.2.1 Konjugierte Polymere.....	21
4.2.2 Polyacetylen: Einleitung	22
4.2.3 Substituierte Polyacetylene: Mechanistische Szenarien der Polymerisation	25
4.2.4 Katalysatorsysteme für die Polymerisation substituierter Acetylene	27
4.2.5 Rhodiumkatalysierte Polymerisation von monosubstituierten Acetylenen: Der Weg zur lebenden Polymerisation.....	29
4.2.6 Stereoregulare lebende Polymerisation von monosubstituierten Arylacetylenen ..	30
4.2.7 Eigenschaften und potenzielle Anwendungen von substituierten Polyacetylenen	34
4.3 Synthesekonzepte	37
4.3.1 <i>Suzuki</i> -Kupplung.....	37
4.3.2 <i>Sonogashira</i> -Kupplung	39
4.3.3 <i>Buchwald-Hartwig</i> -Arylaminierung	42
4.3.4 <i>Ullmann</i> -Kupplung	43
4.3.5 <i>Heck</i> -Reaktion	45
4.3.6 Carbonyl-Alkin-Transformationen.....	47
4.4 Experimentelle Methoden	50
4.4.1 UV/Vis-Spektroskopie	50
4.4.2 Fluoreszenzspektroskopie	52
4.4.3 Gelpermeationschromatographie	54
4.5 Ergebnisse und Diskussion.....	56
4.5.1 Phenothiazinyl-Merocyanin-substituierte Polyacetylene 8a-f	56
4.5.1.1 Monomersynthese und Polymerisation.....	56
4.5.1.2 Strukturaufklärung.....	63
4.5.1.3 Photophysikalische Eigenschaften	70
4.5.1.4 Fazit.....	78
4.5.2 Aryl-Phenothiazinyl-substituierte Polyacetylene 8g-o	79
4.5.2.1 Monomersynthese und Polymerisation.....	79
4.5.2.2 Strukturaufklärung.....	83

4.5.2.3 Photophysikalische Eigenschaften	86
4.5.2.4 Fazit	91
4.5.3 <i>N</i> -Aryl-Phenothiazinyl-substituierte Polyacetylene 8p-u	92
4.5.3.1 Monomersynthese und Polymerisation.....	92
4.5.3.2 Strukturaufklärung.....	96
4.5.3.3 Photophysikalische Eigenschaften	99
4.5.3.4 Fazit	103
4.5.4 Vinyl-Phenothiazinyl-substituierte Polyacetylene 8v-ab	104
4.5.4.1 Monomersynthese und Polymerisation.....	104
4.5.4.2 Strukturaufklärung.....	108
4.5.4.3 Photophysikalische Eigenschaften	111
4.5.4.4 Fazit	117
4.5.5 Alkinyl-verbrückte Phenothiazinyl-substituierte Polyacetylene 8ac-ai	118
4.5.5.1 Monomersynthese und Polymerisation.....	118
4.5.5.2 Strukturaufklärung.....	121
4.5.5.3 Photophysikalische Eigenschaften	126
4.5.5.4 Fazit	131
4.5.6 <i>N</i> -Aryl-verbrückte Phenothiazinyl-substituierte Polyacetylene 8ak-al	132
4.5.6.1 Monomersynthese und Polymerisation.....	132
4.5.6.2 Strukturaufklärung.....	135
4.5.6.3 Photophysikalische Eigenschaften	139
4.5.6.4 Fazit	141
4.5.7 Weitere Synthesen.....	142
4.5.7.1 Verzweigte Polymere	142
4.5.7.2 Versuche zur Darstellung des disubstituierten Polyacetylen.....	143
5.0 Ausblick.....	146
6.0 Experimenteller Teil.....	148
6.1 Angaben zur Analytik und Messtechnik	148
6.2 Eduktsynthesen	150
6.3 Allgemeine Synthesevorschrift I zur Darstellung der 3-Ethynyl-substituierten Phenothiazinyl-Merocyanine (AS1).....	163
6.4 Allgemeine Synthesevorschrift II für die <i>Suzuki</i> -Kupplung (AS2)	179
6.5 Allgemeine Synthesevorschrift III für die <i>Buchwald-Hartwig</i> -Arylaminierung (AS3)...	192
6.6 Allgemeine Synthesevorschrift IV für die <i>Ullmann</i> -Kupplung (AS4)	196
6.7 Allgemeine Synthesevorschrift V für die <i>Heck</i> -Kupplung (AS5)	201
6.8 Allgemeine Synthesevorschrift VI zur Darstellung der alkylierten Phenothiazinaldehyde (AS6)	209
6.9 Allgemeine Synthesevorschrift VII zur Darstellung der terminalen Alkine via <i>Ohira-</i> <i>Bestmann</i> -Reaktion (AS7).....	220
6.10 Allgemeine Vorschrift VIII zur Darstellung der Phenothiazinyl-substituierten Polyacetylene (AS8).....	256

7.0 NMR-Spektren.....	298
8.0 Molekülverzeichnis und Konkordanz	329
9.0 Literaturverzeichnis	338

Abkürzungsverzeichnis

Abs	Absorption
Acc	Acceptor
AcOH	Essigsäure
AIE	Aggregationsinduzierte Emission (aggregation induced emission)
AFM	Rasterkraftmikroskop (atomic force microscopy)
Äq.	Äquivalente
a.u.	ohne Einheit (arbitrary units)
BLEBS	Brom-Lithium-Austausch-Borylierung- <i>Suzuki</i> -Kupplung
ber.	berechnet
CataCXium® PtB	2-(Di-tert.-butyl-phosphan)-1-phenyl-1 <i>H</i> -pyrrol
CD	Circulardichroismus
CV	Cyclovoltammetrie
DC	Dünnschichtchromatographie
dba	Dibenzylidenaceton
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer (NMR-Experiment)
DMAP	Dimethylaminopyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (differential scanning calorimetry)
DSSC	Farbstoffsensibilisierte Solarzelle (dye sensitized solar cell)
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential
EA	Elementaranalyse
EI	Elektronenstoßionisation (electron impact ionization)
ESI	Elektronensprayionisation
ESR	Elektronenspinresonanz
exc	Anregung (excitation)
ϵ	molarer Absorptionskoeffizient
ϕ_F	Fluoreszenzquantenausbeute
t	Fluoreszenzlebensdauer
GPC	Gelpermeationschromatographie
gef.	gefunden
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (lowest unoccupied molecular orbital)
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital (highest occupied molecular orbital)
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
IC	Innere Umwandlung (<i>englisch</i> : internal conversion)
ISC	Intersystem Crossing
IR	Infrarot

LEPA	Lichtemittierende Polyacetylene (light emitting polyacetylenes)
λ	Wellenlänge
nJ	Kopplungskonstante über n Bindungen
MALDI	Matrix assisted laser desorption ionization
MBSK	Masuda-Borylierung- <i>Suzuki</i> -Kupplung
MeOH	Methanol
Smp.	Schmelzpunkt
MAO	Methylaluminoxan
MS	Massenspektrometrie
MWD	Molmassenverteilung (molecular weight distribution)
m/z	Masse/Ladungsverhältnis
NDI	Naphthalindiimid
NMR	Kernspinresonanz (nuclear magnetic resonance)
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
<i>o</i> -DCB	1,2-Dichlorbenzol
OFET	Organischer Feldeffekttransistor
OLED	Organische Leuchtdiode (organic light emitting diode)
OSC	Organische Solarzelle (organic solar cell)
<i>quart</i>	quartär
PCPA	Photoleitfähige Polyacetylene
PDI	Polydispersität
PLED	(Polymer light emitting diode)
PPE	Poly(phenylenethinylen)
PPP	Poly(<i>p</i> -phenylen)
PPV	Poly(<i>p</i> -phenylen-vinylen)
PSC	Perowskit-Solarzelle
PTMSP	Poly(1-trimethylsilyl-1-propin)
PVMPT	Poly-3-vinyl- <i>N</i> -methylphenothiazin
k	strahlende/nichtstrahlende Geschwindigkeitskonstante
R	Rest
R_f	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
SEC	Größenausschlusschromatographie (size exclusion chromatography)
T	Temperatur
TADF	thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (thermally activated delayed fluorescence)
<i>tert.</i>	tertiär

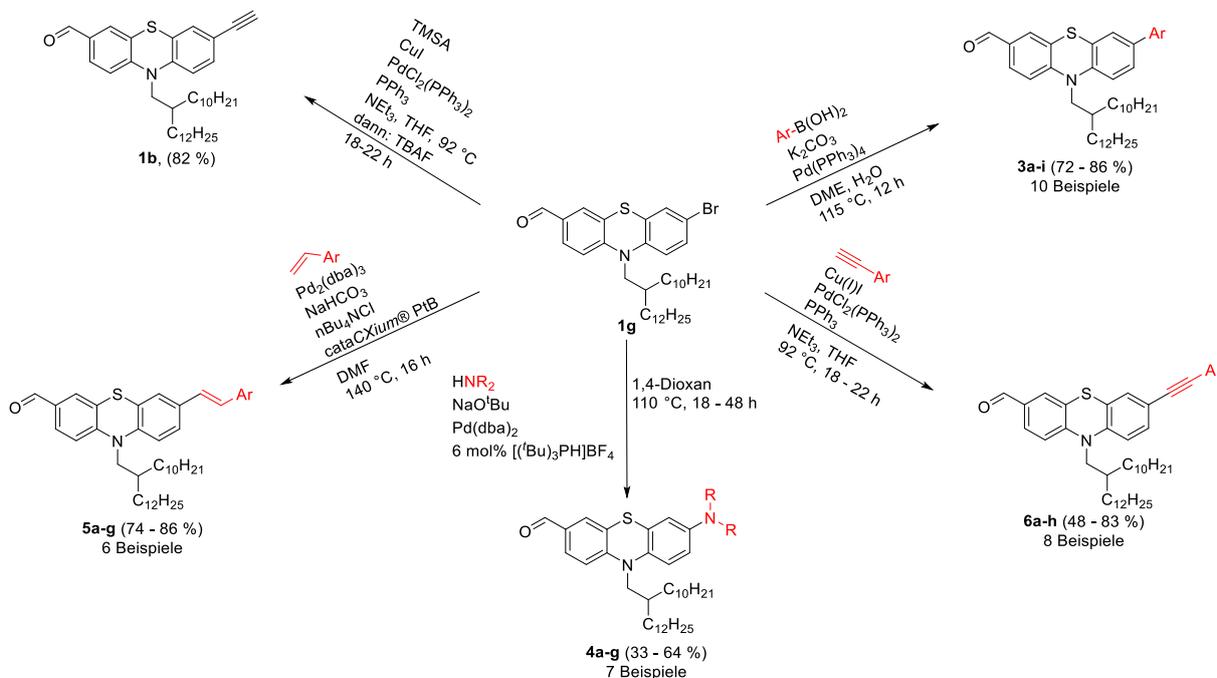
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TCSPC	Zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung (time-correlated single photon counting)
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TMSA	Trimethylsilylacetylen
UV	ultraviolett
Vis	sichtbares Licht (visible light)
VR	Vibrational Relaxation
WHO	Weltgesundheitsorganisation (world health organization)
δ	chemische Verschiebung
$\tilde{\nu}$	Energie in Wellenzahlen [cm^{-1}]

1.0 Zusammenfassung und Abstract

1.1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese 7-substituierter 3-Ethynyl-Phenothiazine, deren Polymerisation zu den entsprechenden monosubstituierten Polyacetylenen sowie der Charakterisierung der photophysikalischen Eigenschaften. Zur Untersuchung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und Erweiterung der bereits im Rahmen der Masterarbeit etablierten Substanzklasse der Phenothiazinyl-substituierten Polyacetylene konnten sechs Serien unterschiedlich substituierter Ethynyl-Phenothiazine mit variablen Ligationsmustern dargestellt werden. Als Ausgangsverbindung fungierte der bereits etablierte Baustein des unsymmetrisch substituierten 7-Brom-10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyds (**1g**). Um der bekannten Löslichkeitsproblematik von Oligophenothiazinen und Polyacetylenen entgegenzuwirken, erfolgte die Funktionalisierung des Phenothiazins mittels *N*-Alkylierung mit einer löslichkeitsvermittelnden verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoff-Kette, dem sogenannten „Schwalbenschwanz“.

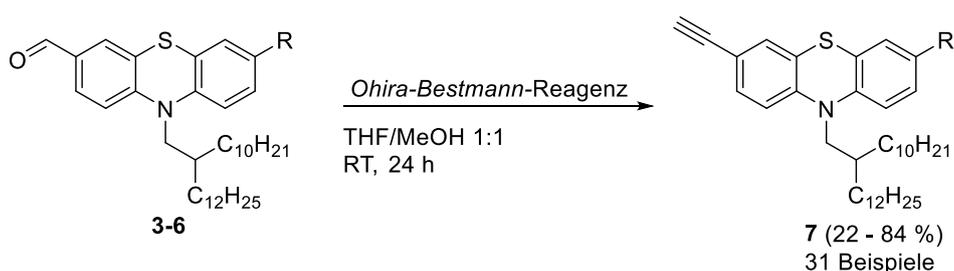
Die Synthese der alkylierten Phenothiazine **7a-ad** erfolgte über eine lineare Reaktionssequenz, beginnend mit einer palladiumkatalysierten Kreuzkupplungsreaktion des unsymmetrischen Phenothiazins **1g** zu den Phenothiazinyl-Aldehyden **3-6** (Schema 1).



Schema 1: Synthese der Phenothiazinyl-Aldehyde **3-6** mit unterschiedlichen Ligationsmustern mittels palladiumkatalysierter Kreuzkupplungsreaktionen.

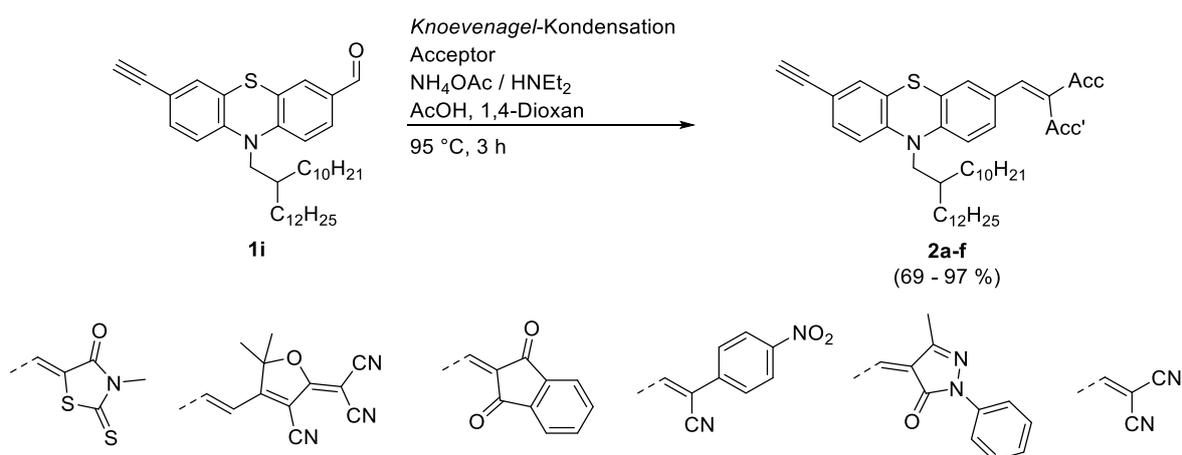
Dabei lieferte die *Suzuki*-Kupplung die 3-arylierten Phenothiazine **3a-i**, die *Sonogashira*-Kupplung die 3-alkinylierten Derivate **6a-h**, die *Buchwald-Hartwig*- und *Ullmann*-Kupplung die *N*-arylierten Derivate **4a-g** und die *Heck*-Kupplung die vinylierten Derivate **5a-g** in moderaten bis guten Ausbeuten.

Im nächsten Schritt wurden die Phenothiazin-Aldehyde **3-6** mittels *Ohira-Bestmann*-Reaktion zu den entsprechenden alkinylierten Phenothiazinen **7** transformiert (Schema 2). Abhängig vom Substitutionsmuster konnten die Produkte in moderaten bis guten Ausbeuten isoliert werden.



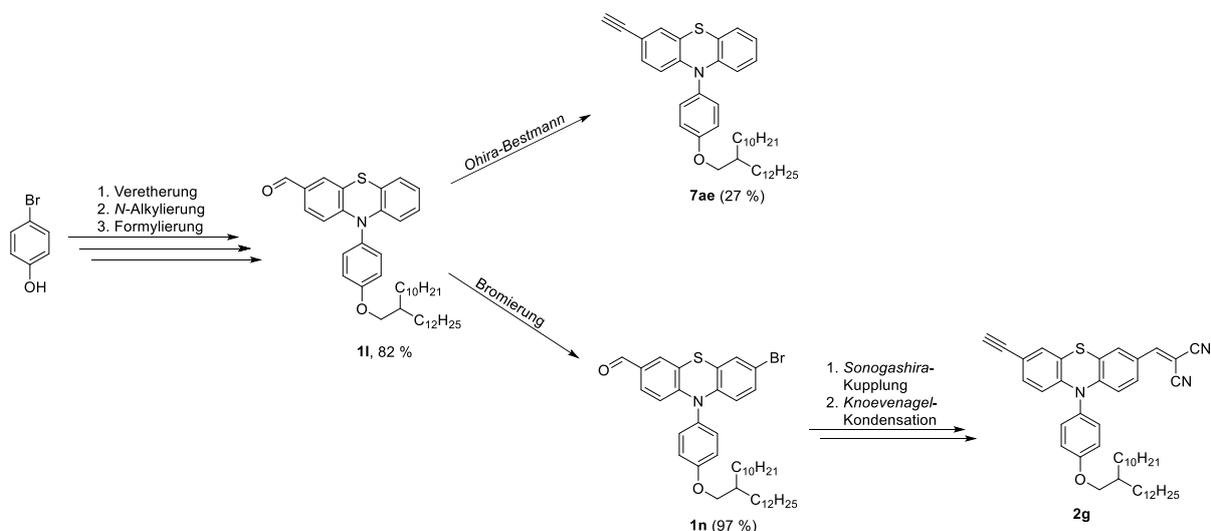
Schema 2: Darstellung der alkinylierten Phenothiazine **7** mittels *Ohira-Bestmann*-Reaktion.

Die Synthese der Acceptor-substituierten Monomere **2a-f** erfolgte ebenfalls ausgehend vom bifunktionalen Phenothiazin **1g**. Mittels einer *Sonogashira*-Kupplungs-Desilylierungs-Sequenz konnte zunächst Phenothiazin **1i** in sehr guten Ausbeuten erhalten werden. Die Funktionalisierung in 7-Position mit Acceptoren wurde mittels einer *Knoevenagel*-Kondensation realisiert (Schema 3). Nach etablierten Reaktionsbedingungen konnten die Monomere **7** in Form von hochviskosen Ölen und Harzen isoliert werden.



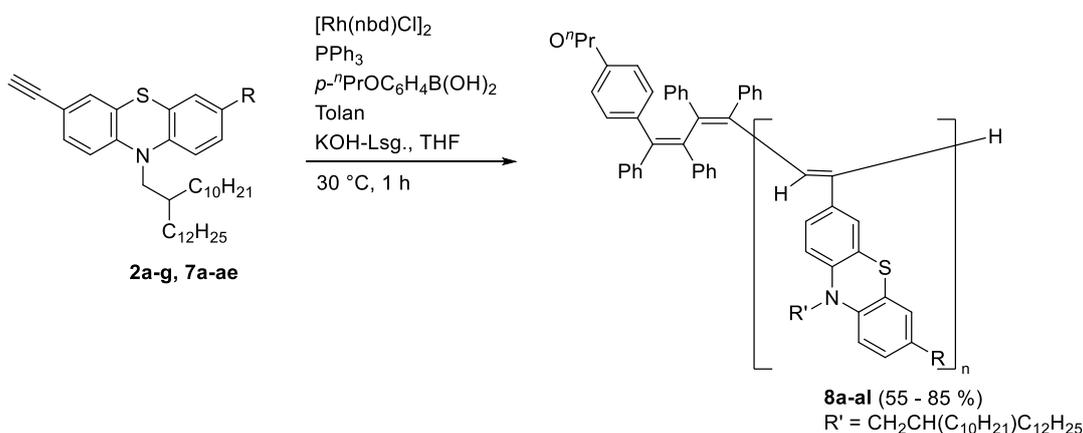
Schema 3: Darstellung der Acceptor-substituierten Phenothiazine **2a-f** mittels *Knoevenagel*-Kondensation.

Neben der Variation der 7-Position der alkylierten Phenothiazine konnte auch die Verknüpfung am Stickstoffatom des Phenothiazins um eine Phenoether-Einheit erweitert werden und der Einfluss des elektronendonierenden Substituenten auf die photophysikalischen Eigenschaften untersucht werden. Ausgehend von 4-Bromphenol wurde dafür zunächst der solubilisierende Schwabenschwanz über eine Veretherung eingeführt, bevor eine Knüpfung an das Phenothiazin mittels *Buchwald-Hartwig-Arylaminierung* erfolgte. Über eine zweistufige Formylierungs-Bromierungs-Sequenz konnte das arylierte Phenothiazin desymmetrisiert werden. Die finale Synthese der Monomere wurde analog nach dem beschriebenen Prinzip durchgeführt (Schema 4).



Schema 4: Reaktionssequenz zur Darstellung der Ethynyl-Phenothiazinyl-Monomere **2g** und **7ae**.

Die alkylierten Phenothiazine **2a-g** und **7a-ae** konnten im finalen Schritt über eine bereits im Rahmen der Masterarbeit durchgeführte rhodiumkatalysierte lebende Polymerisation nach *Taniguchi* zu den gewünschten Phenothiazinyl-substituierten Polyacetylenen **8a-al** umgesetzt werden (Schema 5).



Schema 5: Rhodiumkatalysierte Polymerisation der alkylierten Phenothiazine **2** und **7**.

Abhängig vom Substitutionsmuster konnten die Polymere in Form von intensiv farbigen Feststoffen unterschiedlicher Morphologien erhalten werden. Dabei erstreckte sich das Farbspektrum von orange bis blau.

Die Molekulargewichte aller Polymere wurden mittels GPC bestimmt und zeigten mit Ausnahme der Acceptor-substituierten Derivate **8a-f** hohe Polymerisationsgrade und enge Molekulargewichtsverteilungen mit Polydispersitäten von kleiner als 1.2.

Durch den eingeführten löslichkeitsvermittelnden Substituenten konnte in den meisten Fällen eine gute Löslichkeit der neuartigen substituierten Polyacetylene gewährleistet werden. Lediglich im Falle des Anthracenyl-substituierten Polymers wurde eine schlechte Löslichkeit beobachtet.

Die Monomere **2a-g** und **7a-ae** und die entsprechenden Polymere **8a-al** wurden umfassend photophysikalisch untersucht und deren optische Eigenschaften verglichen. Dabei zeigte sich, dass die optischen Eigenschaften der Phenothiazinyl-substituierten Polyacetylene maßgeblich durch den Phenothiazinyl-Chromophor bestimmt werden. Obwohl die Polymere im Vergleich zu den entsprechenden Monomeren deutlich niedrigere Fluoreszenzquantenausbeuten zeigten, konnte für ausgewählte Derivate der dargestellten Polymere eine ausgeprägte Emission in unpolaren Lösungsmitteln mit Fluoreszenzquantenausbeuten von bis zu 0.15 sowie eine positive Emissionssolvatochromie beobachtet werden. Für die Phenothiazinyl-Merocyanin-substituierten Polyacetylene **8a** und **8b** konnte zusätzlich eine Festkörperemission detektiert werden (Abbildung 1).

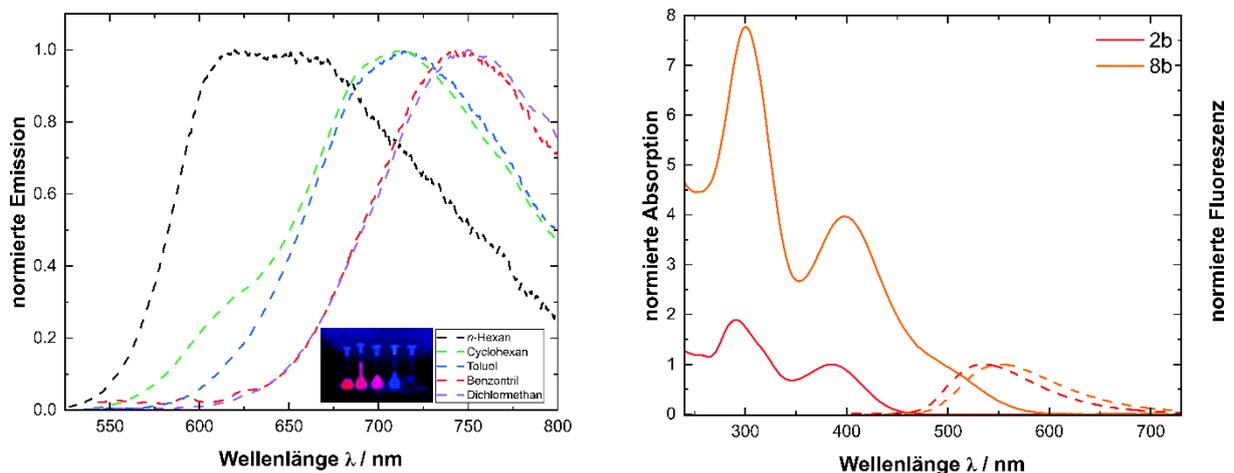
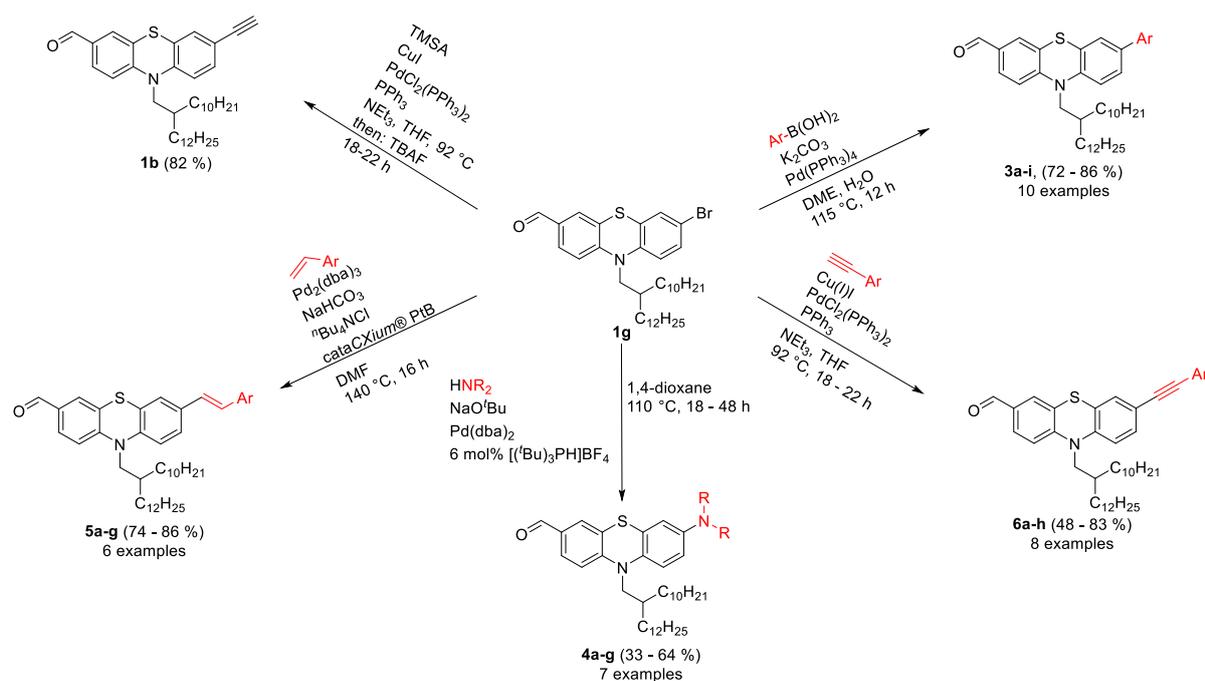


Abbildung 1: Normierte Absorptions- und Emissionsspektren des Monomers **2b** und Polymers **8b** im Vergleich (links) und Solvatochromie von Polymer **8d** (rechts).

1.2 Abstract

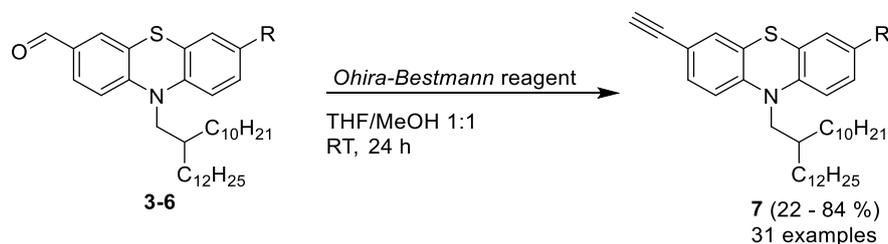
The present work concerns with the synthesis of 7-substituted 3-ethynyl-phenothiazines and their polymerization to corresponding monosubstituted polyacetylenes, as well as the characterization of the photophysical properties. The class of phenothiazinyl-substituted polyacetylenes was introduced in the master's thesis. Now, six series of differently substituted ethynyl phenothiazines with variable ligation patterns are presented to investigate the structure-property relationship. The building block of unsymmetrically substituted 7-bromo-10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazine-3-carbaldehyde (**1g**) has been used as a starting compound of the sequence. In order to counteract the known solubility issues of oligophenothiazines and polyacetylenes, the phenothiazine unit was functionalized by *N*-alkylation with a solubility-promoting branched aliphatic hydrocarbon chain, known as "swallowtail".

The synthesis of the alkynylated phenothiazines **7a-ad** was realized via a linear reaction sequence starting with a palladium-catalyzed cross-coupling reaction of the unsymmetrically substituted phenothiazine **1g**, forming the phenothiazinyl aldehydes **3-6**. 3-arylated phenothiazines **3a-i** were obtained via *Suzuki* coupling, *Sonogashira* coupling yielded the 3-alkynylated derivatives **6a-h**. Further, *N*-arylated derivatives **4a-g** were accessible via *Buchwald-Hartwig* or *Ullmann* coupling and vinylylated derivatives **5a-g** were accessible following *Heck* coupling. The phenothiazinyl aldehydes were obtained in moderate to good yields (Scheme 1).



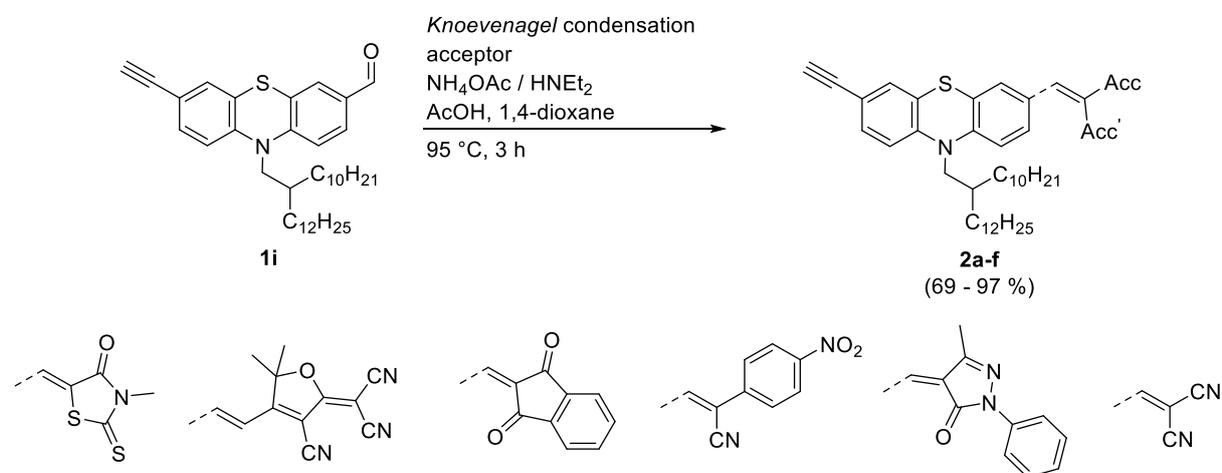
Scheme 1: Synthesis of phenothiazinyl aldehydes **3-6** with different ligation patterns using palladium-catalyzed cross-coupling reactions.

In the next step, the phenothiazine aldehydes **3-6** were transformed in the corresponding alkynylated phenothiazines **7** using the *Ohira-Bestmann* reaction. Depending on the substitution pattern, the products were isolated in moderate yields (Scheme 2).



Scheme 2: Synthesis of alkynylated phenothiazines **7** via *Ohira-Bestmann* reaction.

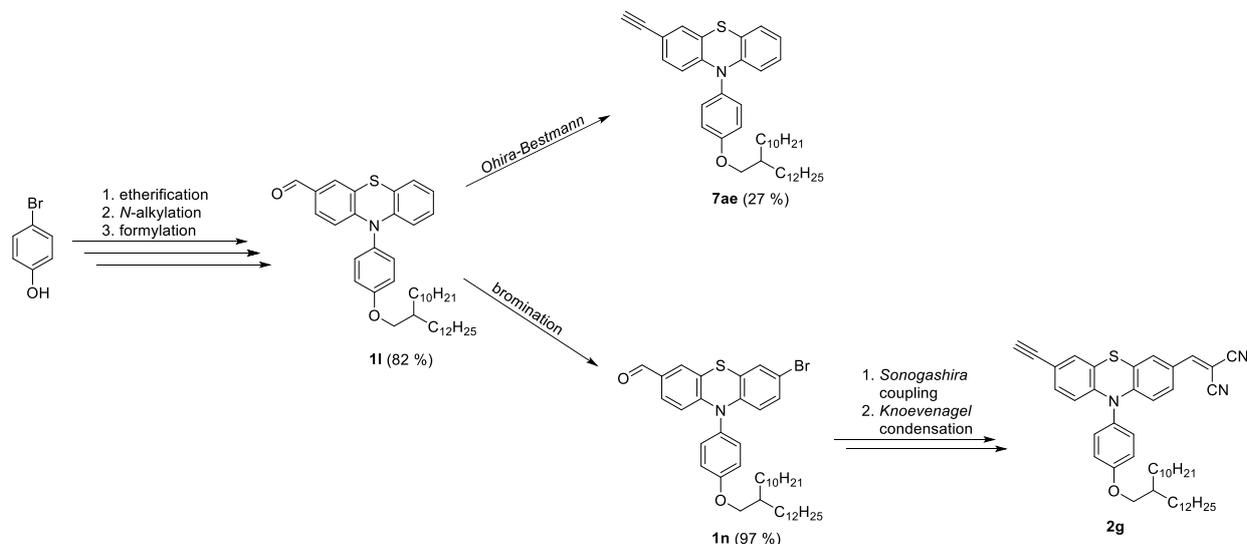
The acceptor-substituted monomers **2a-f** were also synthesized starting from the bifunctional phenothiazine building block **1g**. Phenothiazine **1i** was initially obtained in very good yields using a *Sonogashira*-coupling-desilylation sequence. Functionalization in 7-position with acceptors was realized via *Knoevenagel* condensation following an established protocol (Scheme 3). Monomers **7** were isolated as resins since crystallization was hampered by the branched swallowtail.



Scheme 3: Synthesis of acceptor-substituted phenothiazines **2a-f** via *Knoevenagel* condensation.

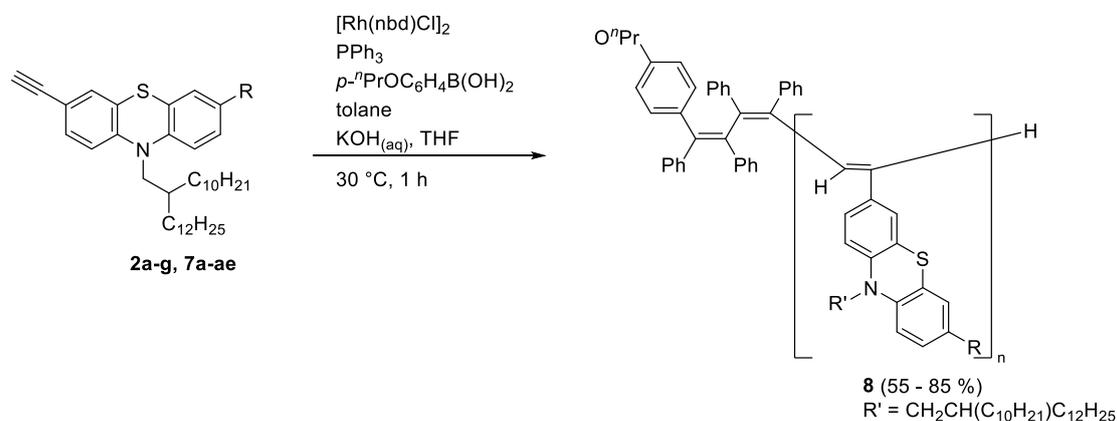
In addition to the variation of the 7-position of the alkynylated phenothiazines, the ligation at the nitrogen atom of the phenothiazine moiety was extended by a phenyl ether unit. Accordingly, the influence of the electron-donating substituent on the photophysical properties was investigated. Starting from 4-bromophenol, the solubilizing swallowtail was first introduced via etherification. *Buchwald-Hartwig* arylamination linked phenol ether to the phenothiazine unit. The arylated phenothiazine was desymmetrized using a two-step formylation-bromination

sequence yielding **1n**. The monomers synthesis was finished according to described principle via *Ohira-Bestmann* reaction (Scheme 4).



Scheme 4: Reaction sequence for the preparation of ethynyl phenothiazinyl monomers **2g** and **7ae**.

In the final step, the alkynylated phenothiazines **2a-g** and **7a-ae** were converted to the desired phenothiazine-substituted polyacetylenes **8a-al** via a rhodium-catalyzed living polymerization according to *Taniguchi*, which has already been successfully applied in the master's thesis (Scheme 5).



Scheme 5: Rhodium-catalyzed polymerization of ethynyl phenothiazines **7**.

Depending on the substitution pattern, the polymers **8** were obtained as intensively colored solids with different morphologies. The color spectrum ranged from orange to blue.

The molecular weights of all polymers were determined by GPC and, except for the acceptor-substituted derivatives **8a-f**, polymers displayed high degrees of polymerization and narrow molecular weight distributions with polydispersities below 1.2. The introduced solubility-promoting substituent ensured good solubility of the novel substituted polyacetylenes in most

cases. Consequently, optical properties of monomers **2** and **7** and the corresponding polymers **8** were investigated and compared, revealing that photophysical properties of the phenothiazinyl-substituted polyacetylenes **8** are dominated by the introduced phenothiazinyl chromophore.

Although fluorescence quantum yields are significantly below those of the corresponding monomers, selected derivatives of phenothiazinyl-substituted polyacetylenes showed pronounced emission in non-polar solvents with fluorescence quantum yields of up to 0.15 and positive emission solvatochromism. Furthermore, solid-state emission was observed for the phenothiazinyl-merocyanine-substituted polyacetylenes **8a** and **8b** (Figure 1).

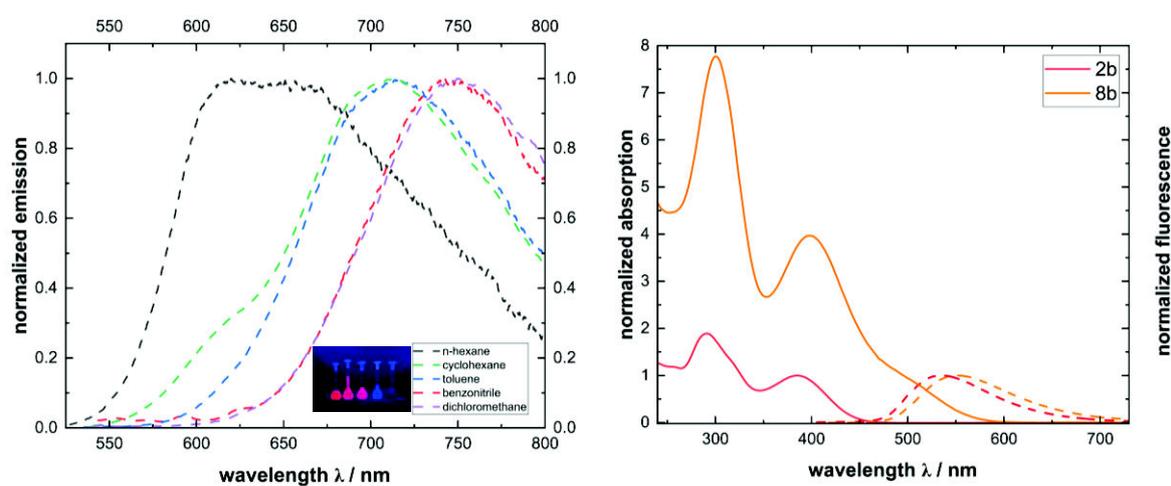


Figure 1: Comparison of normalized absorption and emission spectra of monomers **2b** and polymer **8b** (left) and solvatochromism of polymer **8d** (right).

2.0 Einleitung

Ein kurzer Blick in den aktuellen *Global Risks Report 2024* offenbart ein alarmierendes Fazit: Die Menschheit steht vor großen globalen Herausforderungen in ökonomischer, ökologischer, geopolitischer, sozialer und technologischer Hinsicht. ^[1] Die höchste Priorität fällt jedoch auf die Sicherstellung der Energieversorgung und des Gesundheitssystems unter Berücksichtigung des anthropogenen Klimawandels. ^[2, 3] Das stetige Wachstum der Bevölkerung gepaart mit einer steigenden Lebenserwartung führt zu einer Verschärfung der Ressourcenknappheit. ^[4]

Der globale Klimawandel ist längst auf der politischen Ebene angekommen und gipfelte nach zahlreichen Klimakonferenzen schlussendlich in einer Unterzeichnung eines globalen Klimaschutzabkommens im Jahr 2015 in Paris, worin sich 197 Staaten auf eine Beschränkung der globalen Erwärmung auf 1,5 °C im Vergleich zum vorindustriellen Zeitalter einigten. ^[5] Ein wichtiger Schritt zur Realisierung der ambitionierten Ziele war der Umstieg auf regenerative Energien, sprich die umwelt- und ressourcenschonende Generierung elektrischer Energie. ^[6] Der Umstieg von den auf diesem Gebiet dominanten Kraftwerken auf Basis von Kernreaktoren und Kohle zur erneuerbaren Wind-, Wasser- und Sonnenenergie und die damit verbundene Deckung des vollständigen globalen Bedarfs an elektrischer Energie wird jedoch durch die hohe Nachfrage erschwert. ^[7] Daneben darf nicht der ökonomische Aspekt vernachlässigt werden, denn die Energiewende kann nur unter Verwendung bezahlbarer nachhaltiger Alternativen gelingen. ^[8]

„The greatest threat to our planet is the belief that someone else will save it.“

Die Zeitenwende erfordert eine interdisziplinäre Zusammenarbeit von Wissenschaftlern aus unterschiedlichen Bereichen. ^[9] Dem organischen Chemiker kommt dabei im Hinblick auf den synthetischen Aspekt und das Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen eine tragende Rolle zu (Abbildung 2). Üblicherweise erfordert ein gezielter Transfer elektrischen Stroms die Verwendung leitfähiger Materialien, wie Metalle oder Halbleiter auf Siliziumbasis, welche jedoch nicht den Nachhaltigkeitsaspekten genügen. Entsprechend ist die Synthese sogenannter Funktioneller Materialien als Alternative zu den konventionellen Metallen besonders reizvoll. ^[10]

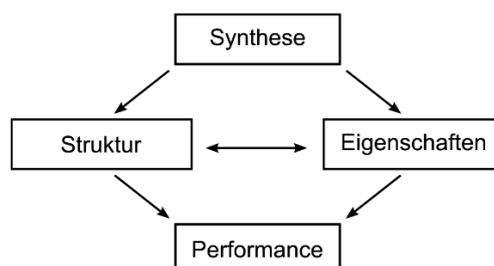


Abbildung 2: Prozess zur Optimierung Funktioneller Materialien.

Der Einsatz organischer Moleküle als Bauelemente in technischen Geräten ist entsprechend Gegenstand aktueller Forschung. Zu den tragenden Säulen der Organischen Elektronik zählen Organische Solarzellen (OSCs), Organische Leuchtdioden (OLEDs), Organische Feldeffekttransistoren (OFETs), aber auch molekulare Drähte und Schalter.^[11] Erstere stellen eine nachhaltige Alternative zu den konventionellen siliziumbasierten Solarzellen zur Generierung des Stroms aus Sonnenlicht dar. Ferner können die Herstellungskosten durch den Verzicht auf hochreine Silizium-Einkristalle erheblich gesenkt und die Prozessierbarkeit durch das Coating der einfach zugänglichen dünnen OSC-Folien auf Oberflächen erweitert werden.^[12] Eine Weiterentwicklung stellen die auch als *Grätzel-Zellen* klassifizierten farbstoffsensibilisierten Solarzellen (DSSCs) dar, deren Einsatz organische Farbstoffe erfordert.^[13] Die beschriebenen Solarzellenarten auf Basis organischer Moleküle erfüllen zwar den Nachhaltigkeitsgedanken, weisen jedoch gegenüber den konventionellen Solarzellen deutlich geringere Wirkungsgrade und Stabilitäten auf.^[14]

Die Organische Elektronik leistet auch einen bedeutenden Beitrag im Bereich der nachhaltigen Lichterzeugung zur Bildgebung.^[15] OLEDs sind unsere alltäglichen Begleiter und haben die ineffiziente Glühbirne längst abgelöst. Sie finden sich in Lampen und Displays jeglicher Art wieder. Die Vorteile für den Konsumenten liegen auf der Hand, trotz des geringen Energieverbrauchs glänzen OLEDs durch geringe Herstellungskosten, Langlebigkeit und bieten die Möglichkeit zur Generierung immer schärferer Bilder unter gleichzeitiger Verringerung der Größe und des Gewichts der Bildschirme.^[16] Die gute Prozessierbarkeit zeigt sich eindrucksvoll anhand flexibler OLED-Displays.^[17] Bedingt durch die Spinstatistik des angeregten Singulettzustands der eingesetzten organischen Farbstoffe liegt die theoretische maximale Lichtausbeute von OLEDs allerdings lediglich bei 25 %.^[18] Durch den Einsatz organischer Farbstoffe mit TADF-Eigenschaften (thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz) können neue Generationen von OLEDs theoretisch den maximalen Wirkungsgrad von 100 % erreichen.^[19]

Auch im Falle der OFETs übernehmen organische Moleküle die Funktion metallischer Halbleiter mit Lochleitereigenschaften und ermöglichen so die Steuerung des Stromflusses in diversen elektronischen Schaltungen. Die Funktion beruht auf einer ausgeprägten Lochbeweglichkeit, welche durch intermolekulare π - π -Wechselwirkungen realisiert werden kann.^[20]

Die Vorteile der stetigen Entwicklung der Organischen Elektronik beschränken sich keinesfalls auf die ökologischen Aspekte, sondern ermöglichen die Realisierung der bereits im Jahr 1965 von *Moore* prognostizierten Miniaturisierung der Kommunikations- und Informationstechnik.^[21] Die Verkleinerung der Bauteile unter Erhalt des vollständigen Funktionsumfangs ist allerdings durch die physikalischen Grenzen der Materialien limitiert, sodass das vorhergesagte Tempo, sprich eine Verdopplung der Transistorendichte im Zweijahreszyklus, nicht realisierbar ist.^[22]

Schon seit über zwei Dekaden konzentriert sich die Forschung im *AK Müller* auf die effiziente Synthese organischer Moleküle und deren Etablierung in der Organischen Elektronik. Eine besondere Relevanz kommt dabei stickstoff- und schwefelhaltigen elektronenreichen Heterocyclen zu. Als geeigneter Kandidat erwies sich der Heterocyclen des 10*H*-Phenothiazins, welcher bereits aufgrund seiner photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften in der Organischen Elektronik in diversen Bauelementen wie OLEDs, OFETs, und DSSCs eingesetzt werden konnte. ^[23-25] Die leichte Oxidierbarkeit unter Ausbildung stabiler Radikalkationen geht mit den Lochleitereigenschaften des Phenothiazins einher. ^[26] Daneben ermöglicht die hohe Reaktivität des Heterocyclen u.a. eine gezielte Funktionalisierung zum Aufbau ausgedehnter Donor-Acceptor-Systeme, linear, kreuzförmig und cyclisch verknüpfter lochleitender Oligophenothiazine sowie *N*-heterocyclisch verbrückter TADF-Farbstoffe, welche u.a. als Molekulare Drähte und Schalter genutzt werden können. ^[27-29] Die Kommunikation der einzelnen Redoxzentren auf molekularer Ebene wurde anhand cyclovoltammetrischer Untersuchungen bestätigt. ^[30] Umfassende Erforschungen der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der neuartigen Materialien offenbarten einstellbare optische und elektronische Eigenschaften, sodass auch effiziente Luminophore erhalten werden konnten. Eine Erhöhung der Elektronendichte des Heterocyclen konnte durch die Substitution der anellierten Benzolringe durch Thiophene und Benzothiophene erzielt werden, wodurch der Zugang zu neuartigen Dithienothiazinen bzw. Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinen ermöglicht wurde (Abbildung 3). ^[31, 32]

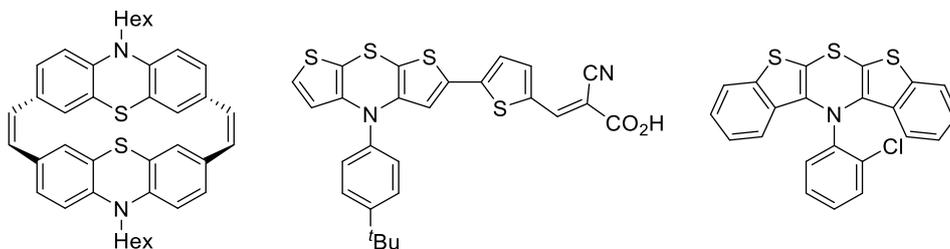


Abbildung 3: Ausgewählte *N*-heterocyclische Systeme aus dem *AK Müller* für die Organische Elektronik.

Ein hohes Anwendungspotenzial in der Organischen Elektronik kommt ferner den zunächst als reine Isolatoren klassifizierten organischen Polymeren zu. ^[33] Im Falle der konjugierte Polymere können die nach erfolgter Dotierung erzeugten Ladungsträger über das gesamte π -System delokalisiert werden, wodurch organische Leiter erhalten werden. Als Meilenstein auf diesem Gebiet können die im Jahr 2000 mit dem Nobelpreis honorierten Arbeiten von *Shirakawa*, *Heeger*, und *McDiarmid* angesehen werden. ^[34] Die Darstellung eines Polyacetylenfilms mit elektrischen Leitfähigkeiten in der Größenordnung von Kupfer läutete das gegenwärtige Zeitalter der *Plastic Electronics* ein. ^[35] Obwohl die Prozessierbarkeit leitfähiger Polymere aufgrund der limitierten Stabilität und Löslichkeit eingeschränkt ist, finden

solche Materialien bereits in der Xerographie und in Polymer-Leuchtdioden (PLEDs) Verwendung.^[36, 37]

Eine gezielte Funktionalisierung der leitfähigen Polymere mit den oben genannten Heterocyclen kann nicht nur zur Verbesserung der Prozessierbarkeit der Materialien genutzt werden, sondern eröffnet im Falle des Polyacetylen den Zugang zu neuen Generationen leitfähiger Polymere, welche die photophysikalischen Eigenschaften des elektronreichen Heterocyclen sowie die elektrochemischen Eigenschaften des Polyacetylen vereinen.^[38]

3.0 Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Weiterentwicklung der im Rahmen der Masterarbeit etablierten Substanzklasse der Phenothiazinyl-substituierten Polyacetylene (Abbildung 4). Da die erhaltenen Polymere der ersten Generation im Gegensatz zu den Monomeren keine ausgeprägten Luminophore darstellten, sollte die Substanzbibliothek der monosubstituierten Polyacetylene durch die gezielte Funktionalisierung der Phenothiazin-Einheit in 7-Position mit elektronenreichen Substituenten erweitert werden. Hierfür eigneten sich die bereits im *AK Müller* etablierten Synthesekonzepte basierend auf der Verwendung palladiumkatalysierter Kreuzkupplungsreaktionen. Durch die Untersuchung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen sollte der Einfluss der Substituenten auf die optischen und elektrochemischen Eigenschaften der neuartigen Materialien verstanden werden, um den Weg zu löslichen lichtemittierenden monosubstituierten Polyacetylenen zu ebnen. Die geschaffenen Donor-Acceptor-Systeme sollten durch die Permutation des Ligationsmusters der eingeführten Substituenten eine Kommunikation auf molekularer Ebene ermöglichen. Ferner sollten die photophysikalischen Eigenschaften der erhaltenen Polymere mit den jeweiligen Monomeren verglichen und mögliche Gesetzmäßigkeiten aufgezeigt werden.

Zudem sollte der Fokus auf die Lösung der eingeschränkten Prozessierbarkeit von Polyacetylenen gelegt werden. Die gezielte Einführung löslichkeitsvermittelnder Substituenten stellte ein elegantes Konzept dar, um der Problematik entgegenzuwirken. Die Möglichkeit zur Synthese neuartiger Materialien, welche die Eigenschaften des konjugierten leitfähigen Polyacetylens mit dem redoxaktiven elektronenreichen Heterocycclus des Phenothiazins vereinen, ist im Hinblick auf eine potenzielle Anwendung in der Organischen Elektronik besonders reizvoll. In diesem Kontext ist die Synthese robuster Materialien unabdingbar.

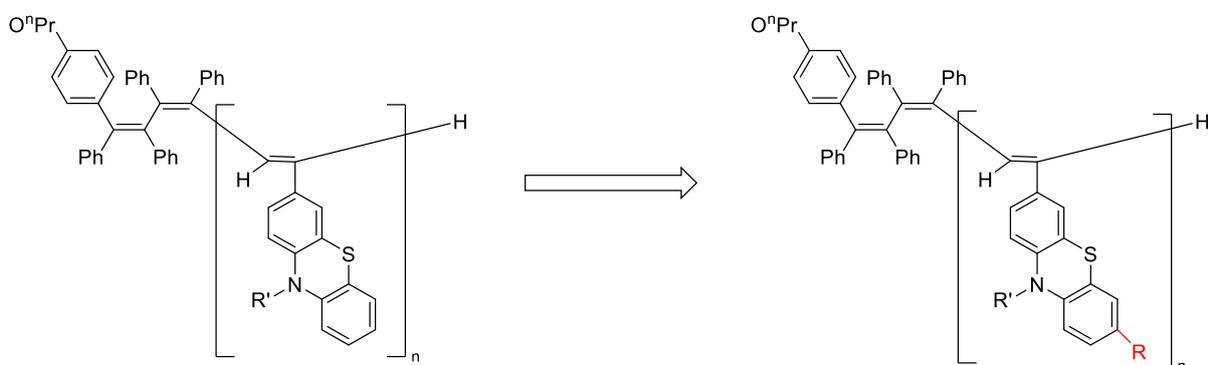


Abbildung 4: Strukturmotiv der im Rahmen der Promotion etablierten zweiten Generation der Phenothiazinyl-substituierten Polyacetylene durch Funktionalisierung des Phenothiazins in 7-Position.

4.0 Allgemeiner Teil

4.1 Literaturübersicht und Kenntnisstand zu Phenothiazinen

4.1.1 Allgemeines

Bei dem elektronenreichen Heterocyclus des 10*H*-Phenothiazins handelt es sich formal um ein mit zwei Benzolringen anelliertes 1,4-Thiazin-Grundgerüst, welches im Grundzustand in einer gefalteten Struktur vorliegt. [39, 40] Der Tricyclus steht dabei im Gleichgewicht mit der partiell gesättigten tautomeren Form des 3*H*-Phenothiazins (Abbildung 5).

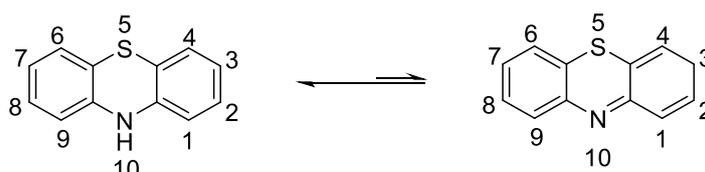


Abbildung 5: Struktur des 10*H*-Phenothiazins (links) sowie des tautomeren 3*H*-Phenothiazins (rechts).

10*H*-Phenothiazin kristallisiert in Form eines gelben Feststoffs und zeichnet sich durch eine hohe Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit aus, welche mit einem niedrigen Oxidationspotenzial einhergeht. [41, 42] Durch kristallographische Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Heteroatome des 1,4-Thiazins sp^3 -hybridisiert vorliegen, sodass der Heterocyclus eine „*Butterfly*-Struktur“ annimmt, um der Antiaromatizität auszuweichen. [43] Die Größe des daraus resultierenden Faltwinkels entlang der *S-N*-Achse hängt maßgeblich von der elektronischen Natur des Substituenten am Stickstoffatom ab. Im elektronischen Grundzustand konnte für das unsubstituierte 10*H*-Phenothiazin ein Faltwinkel von 153.3° bestimmt werden. [44] Eine Funktionalisierung des Stickstoffatoms mit elektronendonierenden Substituenten resultiert in einer Stauchung des Faltwinkels, während elektronenziehende Substituenten zu einer Planarisierung des Systems führen. Die Streckung des Faltwinkels kann in Gegenwart von starken Acceptoren nahezu 180° erreichen. (vgl. 1,3,4-Trifluor-2-Nitro-10*H*-Phenothiazin, 177.6°). [45, 46]

Ferner korrelieren die elektronischen Eigenschaften des Phenothiazins mit der Konfiguration am sp^3 -hybridisierten Stickstoffatom, sodass abhängig von der elektronischen Natur des Stickstoff-Substituenten unterschiedliche Konformationen stabilisiert werden können. Aus der zugrundeliegenden „*Butterfly*-Struktur“ resultieren zwei mögliche Konformationen, die *H-intra*- und die *H-extra*-Konformation, wobei der Substituent eine quasi-äquatoriale bzw. eine quasi-axiale Konformation annehmen kann (Abbildung 6). [47, 48]

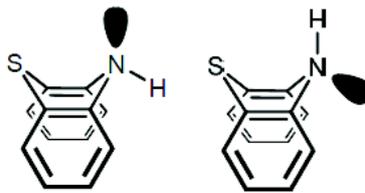


Abbildung 6: Übersicht über die *H-intra*- und *H-extra*-Konformationen des Phenothiazins.

Im unsubstituierten Fall liegt das Phenothiazin bevorzugt in der *H-intra*-Konformation vor, da eine Überlappung des in quasi-äquatorialer Position vorliegenden freien Elektronenpaares des sp^3 -hybridisierten Stickstoff-Atoms mit den π -Orbitalen der beiden Phenylringe möglich ist. Dies führt zu einer Stabilisierung der Konformation. Bei Betrachtung von *N*-substituierten Phenothiazinen muss allerdings auch die *extra*-Konformation berücksichtigt werden. In diesem Fall bewirkt eine quasi-axiale Anordnung des Substituenten eine Verringerung der repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Phenylringen des Tricyclus und dem Substituenten. Folglich nehmen *N*-Alkylphenothiazine bevorzugt die *extra*-Konformation ein.^[49] Im Falle von *N*-arylsubstituierten Phenothiazinen wird eine Vorhersage dadurch erschwert, dass beide Konformationen beobachtet werden können. Durch umfassende Studien konnte insbesondere bei *N*-arylsubstituierten Phenothiazinen eine Korrelation zwischen der bevorzugten Konformation sowie der elektronischen Natur des Arylsubstituenten beobachtet werden. Allgemein stabilisieren elektronenziehende *para*-Substituenten die *extra*-Konformation unter Bildung eines *push-pull*-Systems, während elektronschiebende Arylsubstituenten bevorzugt in der *intra*-Konformation vorliegen.^[50]

Die elektrochemischen Eigenschaften der Phenothiazine werden maßgeblich durch das niedrige Oxidationspotenzial bestimmt. So lassen sich Phenothiazine im Sinne einer Ein-Elektronen-Oxidation reversibel in Gegenwart von Oxidationsmitteln zu farbigen Radikalkationen oxidieren (Abbildung 7). Dabei kann das Oxidationspotential der Phenothiazine durch Substitution mit elektronenreichen Gruppen abgesenkt werden, sodass eine Oxidation bereits bei Tageslicht erfolgen kann.^[51] Das Radikalkation zeichnet sich durch eine hohe Stabilität aus, die mit einer Planarisierung des Tricyclus einhergeht. Folglich kann die positive Ladung des Radikals formal über das nun aromatische π -System delokalisiert werden. Aus einer weiteren Ein-Elektronen-Oxidation des Radikalkations resultiert das weniger stabile Dikation (Abbildung 7).^[52] Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen erlauben eine präzise Lokalisierung des zweistufigen Ein-Elektronen-Oxidationsprozesses des Phenothiazins. So lässt sich die erste Oxidation dem Stickstoffatom und die anschließende zweite Oxidation dem Schwefelatom zuordnen.^[52, 53]

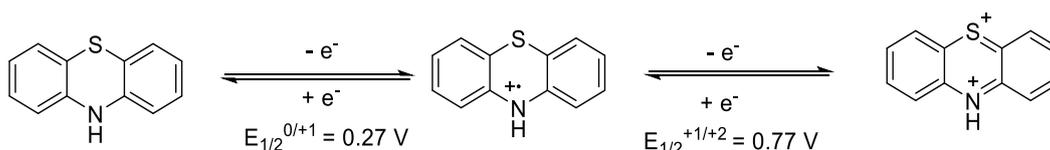
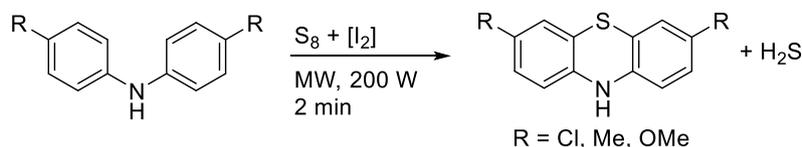


Abbildung 7: Ein-Elektronen-Oxidation des 10*H*-Phenothiazins zum Radikalkation und Dikation.

4.1.2 Synthesen

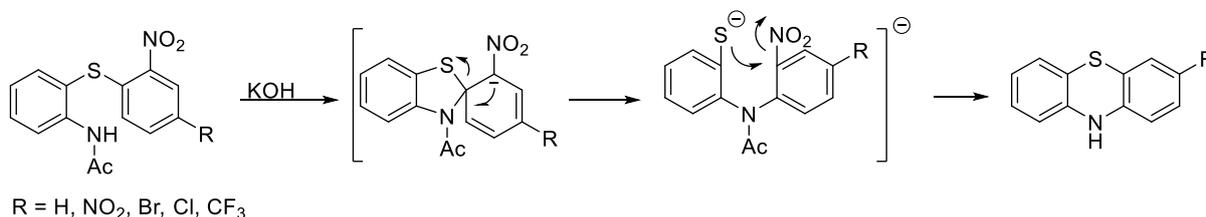
Die erstmalige Synthese des Phenothiazins gelang *Berthsen* bereits im Jahr 1883.^[54] Unter harschen Bedingungen konnte das nicht natürlich vorkommende Phenothiazin-Grundgerüst durch die Cyclisierung von Diphenylamin in Gegenwart von elementarem Schwefel bei 300 °C aufgebaut werden.^[54] Durch optimierte Reaktionsbedingungen konnte die Bandbreite der synthetisch zugänglichen substituierten Phenothiazine ausgehend von Diarylaminen erweitert und die Reaktionstemperaturen und -zeiten sukzessive gesenkt werden. Entscheidend war der Zusatz von katalytischen Mengen an Iod.^[55] So können 1-substituierte Phenothiazine nach *Kadaba* bereits bei 150 °C in siedendem Xylol erhalten werden.^[51] Alternativ bietet die Mikrowellensynthese eine rasche Möglichkeit zur Darstellung 3,7-disubstituierter Phenothiazine. Bei 200 W können Phenothiazine bereits nach einer Reaktionszeit von 2 min in Gegenwart von Iod synthetisiert werden (Schema 6).^[56]



Schema 6: Synthese von 3,7-disubstituierten 10*H*-Phenothiazinen via Cyclisierung von Diarylaminen mit Schwefel unter Iodkatalyse nach *Villemin*.

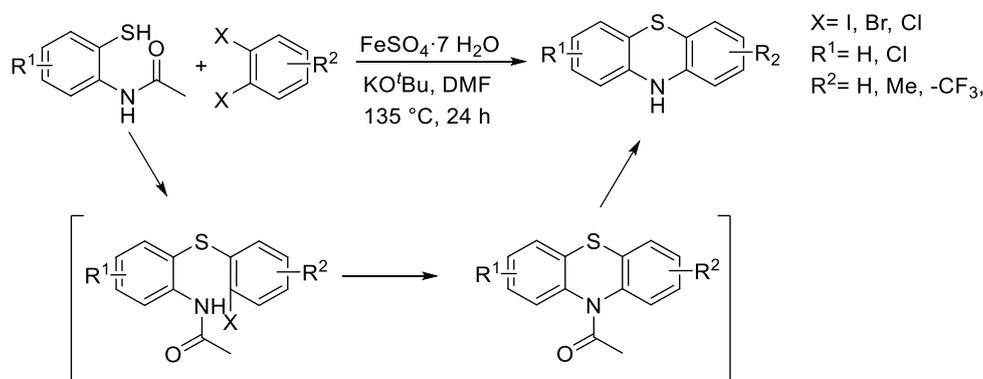
Während symmetrische Phenothiazine über vielfältige Synthesemöglichkeiten erhalten werden können, ist der Zugang zu synthetisch relevanten unsymmetrisch substituierten Phenothiazinen deutlich erschwert. Insbesondere scheitert die Derivatisierung von 10*H*-Phenothiazin häufig aufgrund der geringen Selektivität des aromatischen Systems. Eine elegante Synthesemöglichkeit zur Darstellung 3-substituierter Phenothiazine bietet sich ausgehend von Nitro- oder Amino-substituierten Diphenylthioethern, welche mittels nucleophiler Substitution von 2-Aminothiophenol und substituierten 2-Bromnitrobenzolen erhalten werden können (Schema 7).^[57, 58] Die Cyclisierung der Nitro-substituierten Diphenylthioether erfolgt unter basischen Bedingungen im Sinne einer intramolekularen nucleophilen aromatischen *ipso*-Substitution, sodass die Acidität der freien Aminogruppe des

Diphenylthioethers zunächst durch die Transformation in eine Acylgruppe gesteigert wird. Das acylgeschützte Amin wird im ersten Schritt durch die zugesetzte Base deprotoniert. Es folgt ein nucleophiler Angriff des Stickstoffatoms an die *ipso*-Position des Schwefels unter Ausbildung eines spirocyclischen, anionischen Intermediats. Dieses wird durch den negativen mesomeren Effekt der Nitro-Gruppe stabilisiert. Das spirocyclische Intermediat wird gemäß einer *Smiles*-Umlagerung unter Ringöffnung zum acylgeschützten Diphenylamin umgesetzt, welches im finalen Schritt einer erneuten nucleophilen aromatischen Substitution unter Extrusion eines Nitrit-Anions unterliegt. Die Reaktionsführung unter basischen Bedingungen ermöglicht hierbei die Abspaltung der Acylgruppe.



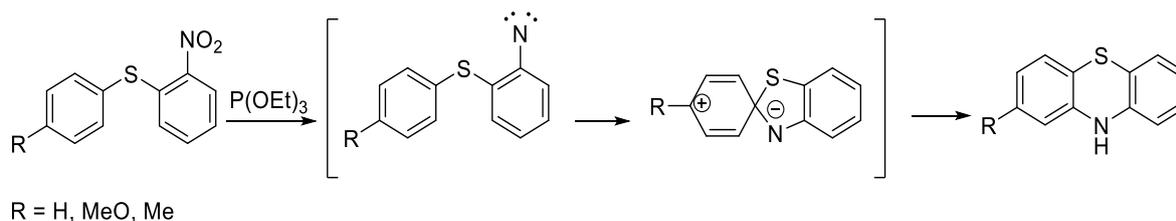
Schema 7: Darstellung von 3- substituierten Phenothiazinen via *Smiles*-Umlagerung von Diphenylthioethern.

Ferner sind substituierte Phenothiazine über übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen zugänglich. So können acetylgeschützte Arylamine mit 1,2-Dihalogenbenzolen im Sinne einer eisenkatalysierten Domino-Kreuzkupplungsreaktion zu den gewünschten Phenothiazinen umgesetzt werden (Schema 8).^[59] Dabei wird das zunächst in Gegenwart von Eisensulfat gebildete Diarylsulfid zum acetylgeschützten Phenothiazin cyclisiert, welches abschließend unter basischen Bedingungen entschützt wird.



Schema 8: Darstellung von substituierten Phenothiazinen via eisenkatalysierter Domino-Kreuzkupplungsreaktion nach *Hu* und *Zhang*.^[59]

Eine alternative Möglichkeit zur selektiven Darstellung 3-substituierter Phenothiazine bietet sich nach *Cadogan* ausgehend von Nitrophenylsulfiden (Schema 9).^[60] In Gegenwart von Triethylphosphit wird die Nitro-Gruppe zum reaktiven Nitren reduziert, welches anschließend im Sinne einer intramolekularen elektrophilen aromatischen Substitution unter Bildung zum spirocyclischen Intermediats reagiert. Die Synthese wird durch eine sigmatrope Umlagerung des spirocyclischen Intermediats finalisiert.



Schema 9: Darstellung von 3- substituierten Phenothiazinen via reduktiver Cyclisierung von Diphenylthioethern nach *Cadogan*.

4.1.3 Anwendungen

Das Anwendungsspektrum von Phenothiazinen ist breit gefächert und reicht von Farbstoffen, über pharmakologische Präparate bis hin zur Organischen Elektronik. Dabei gehen die Anfänge der Phenothiazine bereits auf das Jahr 19. Jahrhundert zurück. Im Zeitalter der Teerfarbenchemie wurde die Stoffklasse der Phenothiazin-Farbstoffe mit der erstmaligen Synthese von Methyleneblau und Thionin (*Lauths Violett*) im Jahr 1876 aufgeschlossen und zum Anfärben von Textilien verwendet (Abbildung 8).^[61] Dies geschah noch vor der erstmaligen gezielten Synthese von Phenothiazin durch *Berntsen*, sodass die Farbigekeit des Methyleneblaus aufgrund der fehlenden Strukturaufklärung des Phenothiazins zum damaligen Zeitpunkt noch nicht verstanden wurde.^[54, 62]

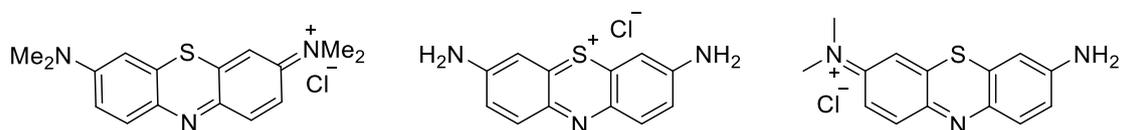


Abbildung 8: Beispiele für Phenothiazin-Farbstoffe: Methyleneblau (links), *Lauth* Violett (mitte) und Azur A (rechts).

Des Weiteren zeigen Phenothiazin-Derivate eine hohe pharmakologische Wirksamkeit. Schon im Jahr 1890 konnte *Ehrlich* Methyleneblau zur selektiven Färbung von Gewebe und plasmodialen Bestandteilen des Blutes nutzen, woraus die Verwendung als Antimalariamittel resultierte.^[63, 64] Das pharmakologische Anwendungsspektrum der Phenothiazine konnte in

den letzten Jahrzehnten kontinuierlich erweitert werden und umfasst u.a. Antihistaminika, Neuroleptika, Antimikrobiotika, Antipyretika, Antitumormittel, Tranquilizer und Antituberkulotika. ^[65-70] Die Schlüsselposition der Phenothiazin-Derivate in der aktuellen Medizin auf dem Gebiet der Antipsychotika zeigt sich anhand der aktuellen Liste der von der WHO als essenziell deklarierten Präparate (Abbildung 9). ^[71]

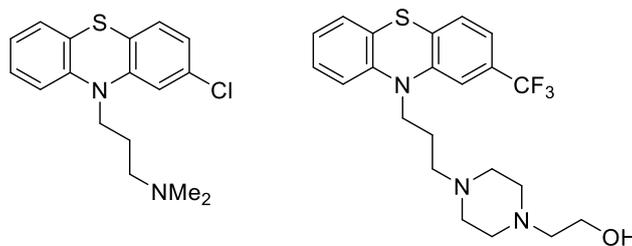


Abbildung 9: Beispiele für Phenothiazin-basierte Antipsychotika aus der aktuellen WHO-Liste der essenziellen Präparate: Chlorpromazin (links) und Fluphenazin (rechts).

Die Vielseitigkeit der Phenothiazine zeigt sich auch in der Organischen Elektronik. Die elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften des Phenothiazins können durch die gezielte Funktionalisierung, insbesondere in 3- und 7-Position mit elektronenziehenden und elektronenschiebenden Substituenten, gesteuert werden. So konnten z.B. Phenothiazinyl-Rhodanylid-Merocyanine erfolgreich als metallfreie Absorber in Farbstoff-sensibilisierten Solarzellen (DSSCs) eingesetzt werden, deren Leistung nur 7 % unterhalb der klassischen metallbasierten Ruthenium-Polypyridyl-Komplex-Solarzellen liegt. ^[23, 72, 73]

Die Lochleitereigenschaften des reversibel oxidierbaren Phenothiazins ermöglichen zudem die Verwendung des Heterocyclus als Lochleiter in modernen Perowskit-Solarzellen (PSCs) mit Wirkungsgraden von bis zu 25 %. ^[74, 75] Die Effizienz kann dabei durch das Donor-Acceptor-Donor-System gesteigert werden. ^[25] Dieses Konzept ermöglicht zudem den Einsatz von Phenothiazinen in Organischen Feldeffekttransistoren. ^[76, 77]

Des Weiteren können die optischen Eigenschaften der Phenothiazine durch das Substitutionsmuster gesteuert werden, sodass der Zugang zu Luminophoren mit hohen Fluoreszenzquantenausbeuten und Absorptionskoeffizienten ermöglicht wird. Folgerichtig finden Phenothiazine Verwendung als funktionelle Farbstoffe in Organischen Leuchtdioden (OLEDs) (Abbildung 10). ^[78-81] Dabei kann die konformative Beweglichkeit der Phenothiazine durch die Funktionalisierung mit sterisch anspruchsvollen Gruppen fixiert werden, woraus eine Anhebung des Triplett-Zustands unter Vergrößerung des HOMO-LUMO-Abstands resultiert. Die auf diesem Weg erhaltenen TADF-Emitter können interne Quanteneffizienten von 100 % erreichen und so die Effizienz der herkömmlichen OLEDs deutlich erhöhen. ^[24, 82]

Die Funktionalisierung von Phenothiazinen kann auch zum Aufbau molekularer Drähte und Schalter genutzt werden. Das redoxaktive System des Phenothiazins kann dabei z.B. durch Chemisorption an Goldoberflächen über Thioacetyl- bzw. Trimethylstannyl-Substituenten fixiert werden.^[29, 83]

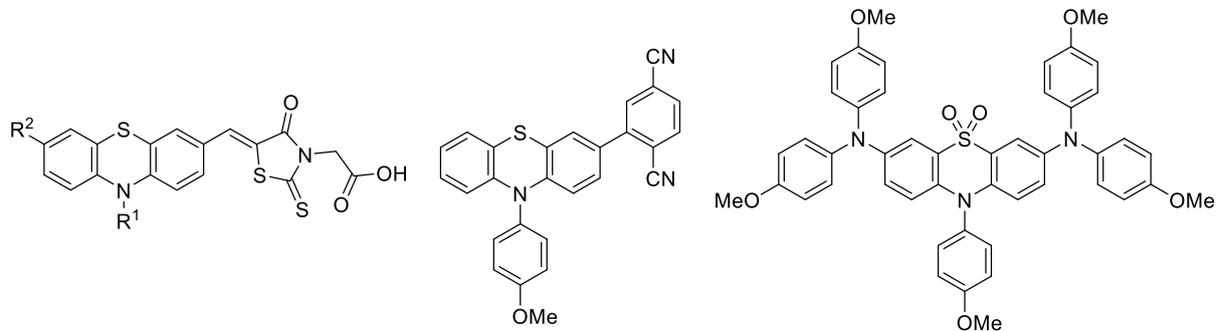


Abbildung 10: Phenothiazine in der organischen Elektronik: Phenothiazinyl-Rhodanyliden-Merocyanine nach Meyer (links)^[23], Phenothiazin-TADF-Emitter nach Kloeters (mitte)^[24] und Phenothiazin-Lochleiter (rechts).

Die Verwendung von Phenothiazin-basierten Oligomeren und Polymeren ermöglicht die Steigerung der Prozessierbarkeit von Phenothiazinen in der Organischen Elektronik.^[25, 84] Die Lochleitereigenschaften der Phenothiazine können durch die Konjugation zwischen den einzelnen Redoxzentren verstärkt werden.^[29, 85] Die Kommunikation auf molekularer Ebene wird in der Regel durch Verknüpfung der Phenothiazin-Einheiten über die 3- und 7-Positionen ermöglicht. Die so erhaltenen Poly(*p*-phenylen)-Typ Polymere können z.B. mittels *Suzuki*-Kupplung oder *Yamamoto*-Kupplung ausgehend von dibromierten Phenothiazinen aufgebaut werden.^[30] Alternativ bietet sich der Einsatz von Phenothiazinen als Bausteine in Blockpolymeren. Diese werden häufig mit Acceptoren wie Naphthalindiimiden (NDI) und Perylendiimiden (PDI) kombiniert und finden Anwendung als *Devices* in DSSCs und in polymeren Leuchtdioden (PLEDs).^[25, 86] Ebenfalls können Phenothiazin-basierte Polymere durch die Polymerisation von Vinyl-Phenothiazinen erhalten werden. Die Poly-3-vinyl-*N*-methylphenothiazine (PVMP) zeichnen sich vor allem durch eine ausgeprägte elektrische Leitfähigkeit nach Oxidation der Phenothiazin-Einheiten aus, welche u.a. in Batterien und Akkumulatoren genutzt werden kann (Abbildung 11).^[87, 88]

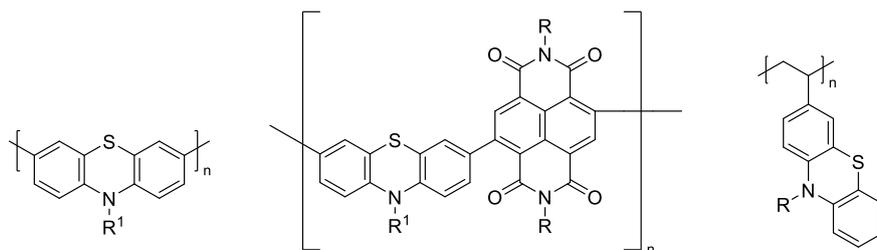


Abbildung 11: Beispiele für Phenothiazin-basierte Polymere als Bausteine in der Organischen Elektronik.

4.2 Literaturübersicht und Kenntnisstand zu Polyacetylenen

4.2.1 Konjugierte Polymere

Im gegenwärtigen Zeitalter der Organischen Elektronik kommt organischen Makromolekülen aufgrund ihrer guten Prozessierbarkeit und der vielfältigen Synthesemöglichkeiten eine außerordentliche Bedeutung zu. Vom besonderen Interesse sind dabei Polymere die über ein ausgedehntes π -konjugiertes System verfügen.^[89] Diese ermöglichen im Gegensatz zu den klassisch als elektrische Isolatoren geltenden Polymeren nach „Dotierung“ mit Oxidationsmitteln bzw. Reduktionsmitteln den Transport elektrischer Ladung.^[90] Das metallische Verhalten der π -konjugierten Polymere ist aus ökologischer und ökonomischer Sicht besonders reizvoll und bietet die Möglichkeit klassische Metalle und Halbmetalle zu ersetzen.^[91]

Fälschlicherweise werden die Begrifflichkeiten „konjugierte Polymere“ und „leitfähige Polymere“ in der Literatur häufig synonym verwendet, da zunächst alle konjugierten Polymeren im unbehandelten Zustand elektrische Isolatoren bzw. bestenfalls Halbleiter darstellen.^[89] Dies erklärt die Tatsache, dass sich die teilweise schon seit dem 19. Jahrhundert bekannten typischen Vertreter der konjugierten Polymere, wie Polyanilin, Polythiophen, Polypyrrol oder Polyacetylen zunächst nicht in der Organischen Elektronik etablieren konnten (Abbildung 12).

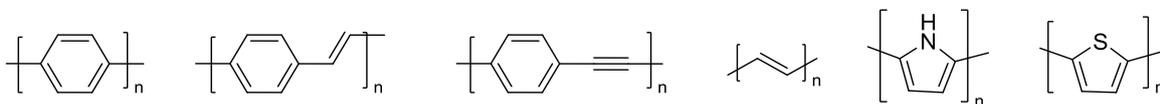


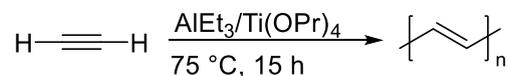
Abbildung 12: Ausgewählte Beispiele für konjugierte Polymere: Poly-*p*-phenylen (PPP), Polyphenylvinylene (PPV), Polyphenylethyne (PPE), Polyacetylen (PA), Polypyrrol und Polythiophen.

Erst durch den Beitrag von *Shirakawa, Heeger* und *MacDiarmid* in den 1970ern gelang der Durchbruch auf dem Gebiet der *Plastic Electronics* mit der Darstellung eines elektrisch leitfähigen „dotierten“ Polyacetylen-Films.^[92] Die Arbeiten wurden im Jahr 2000 mit dem Nobelpreis in der Chemie ausgezeichnet und beschrieben die erstmalige Synthese eines stabilen organischen Polymers mit elektrischen Leitfähigkeiten in der Größenordnung von Metallen.^[93] Dieses Ereignis setzte den Startpunkt für die Entwicklung weiterer komplexer Polymere, welche im Verlaufe des 21. Jahrhunderts sukzessive das Repertoire der Organischen Elektronik erweiterten und heutzutage bereits erfolgreich als Bauelemente in OLEDs, OFETs und OSCs etabliert werden konnten.^[94-98] Die Prozessierbarkeit der Polymere kann dabei gezielt durch die Funktionalisierung der Polymere und das Verknüpfungsmuster gesteuert werden, sodass z.B. rigide, lösliche und temperaturbeständige funktionelle

Materialien erhalten werden können. Parallel kann durch die Polymerisationsmethode Einfluss auf die Materialeigenschaften genommen werden. ^[89]

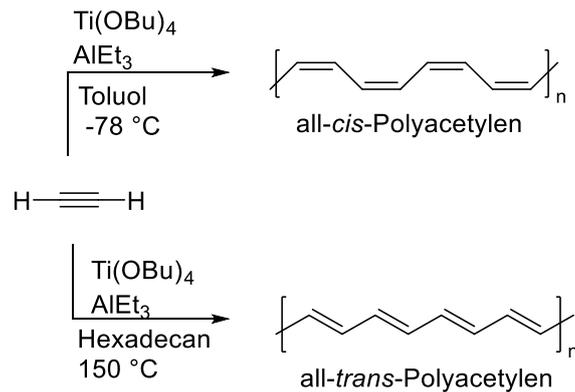
4.2.2 Polyacetylen: Einleitung

Das Polyacetylen ist ein organisches Polymer mit einem konjugierten Polyen-Rückgrat bestehend aus alternierenden Einfach- und Doppelbindungen. Die erstmalige Synthese des linearen Polyacetylens erfolgte 1955 durch *Natta* unter Verwendung eines Katalysatorsystems bestehend aus Titanalkoxiden und Triethylamin (Schema 10). ^[99]



Schema 10: Polymerisation von Acetylen nach *Natta*.

Aufgrund des konjugierten Rückgrats wurde dem erhaltenen Material eine intrinsische Leitfähigkeit vorhergesagt. Jedoch konnte das in Form eines schwarzen Pulvers isolierte Polyacetylen zunächst aufgrund der Unlöslichkeit und Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit nicht umfassend charakterisiert werden. ^[100] Im Jahr 1961 gelang *Hatano* eine erste Untersuchung des Leitfähigkeitsverhaltens von Polyacetylen, wobei sich ein für Halbleiter typisches Verhalten herausstellte. ^[101] So konnte mit zunehmender Temperatur und steigendem Druck ein Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit beobachtet werden. Des Weiteren zeigten UV/Vis-spektroskopische Studien, dass das Polyacetylen sowohl als *cis*-Isomer als auch als *trans*-Isomer vorliegen kann und die Polymerisation nach *Natta* ein Gemisch beider Isomere lieferte. ^[102] Später konnte *Shirakawa* durch die Variation der Reaktionstemperatur und des Lösungsmittels gezielt sowohl das silberfarbige *all-trans* Polyacetylen als auch das kupferfarbige *all-cis* Polyacetylen darstellen. ^[103] Während bei tiefen Temperaturen unter kinetischer Kontrolle die Bildung des *cis*-Produktes beobachtet wurde, konnte das *trans*-Isomer bei 150 °C in Hexadecan isoliert werden (Schema 11). Beide Formen lassen sich mittels Photoisomerisierung ineinander transformieren. ^[104]



Schema 11: Stereoreguläre Synthese von all-*cis* und all-*trans* Polyacetylen unter Verwendung eines modifizierten *Ziegler-Natta*-Katalysators nach *Shirakawa*.^[103]

Die elektrischen Leitfähigkeiten beider Isomere konnten detektiert werden und lagen deutlich unterhalb der erwarteten Größenordnung von Metallen und stellten lediglich schwache Halbleiter dar. Dabei lag die Leitfähigkeit des *trans*-Polyacetylens mit $\sigma = 1 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ deutlich oberhalb des *cis*-Polyacetylens $\sigma = 2.4 \cdot 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.^[105] Nichtsdestotrotz übertrafen die Werte deutlich die elektrischen Leitfähigkeiten anderer typischer Vertreter der konjugierten Polymere, wie des Poly-*p*-phenylens.^[106] Die lediglich halbleitenden Eigenschaften des Polyacetylens lassen sich wie folgt erklären. Wie bei Metallen kann die elektrische Leitfähigkeit konjugierter organischer Polymere anhand des Bändermodells illustriert werden.^[107] Dabei führt gemäß der Molekülorbitaltheorie die Wechselwirkung einzelner Atomorbitale zu einer Aufspaltung in bindende und nichtbindende Molekülorbitale. Im Falle des Polyacetylens besetzen die Elektronen das energetisch niedrigere π -Orbital (HOMO), während die antibindenden π^* -Orbitale unbesetzt bleiben. Bei der Beteiligung unendlich vieler Ethylen-Einheiten verschmelzen die diskreten Energieniveaus zu Bändern. Dieser Prozess geht mit einer sukzessiven Anhebung des HOMOs bei gleichzeitiger Absenkung des LUMOs einher, sodass sich das besetzte Valenzband und das freie Leitungsband annähern und so den Elektronentransport ermöglichen. Diese rein elektronische Betrachtung berücksichtigt allerdings nicht den unter *Peierls*-Verzerrung bekannten festkörperphysikalischen Effekt. Dieser beschreibt die Wechselwirkung von Gitterschwingungsmoden (Phononen) mit den am π -System beteiligten Elektronen und die daraus resultierende Instabilität eindimensionaler Leiter.^[108] Als Folge kommt es zur Aufhebung der Gleichwertigkeit der alternierenden Einfach- und Doppelbindungen des Polyen-Rückgrats.^[109] Dieser Energieverlust wird dabei durch die Absenkung der *Fermi*-Kante (höchstes Energieniveau mit besetzten Elektronen) überkompensiert. Folglich kommt es zur Ausbildung einer Bandlücke unter Verlust des metallischen Charakters.^[91]

Erst durch die von *Shirakawa, Heeger* und *MacDiarmid* beschriebene „Dotierung“ eines Polyacetylen-Films mittels Oxidation bzw. Reduktion konnte ein metallisches Verhalten des Polyacetylen beobachtet werden. ^[92] Der in diesem Zusammenhang in der Literatur als „Dotierung“ bezeichnete Prozess ist streng genommen nicht korrekt, da im Gegensatz zur klassischen Dotierung bei Halbleitern keine Fremdatome integriert werden, sondern lediglich Redoxreaktionen stattfinden. ^[89, 110] Dabei zeigte das mit Antimonpentafluorid dotierte *trans*-Polyacetylen elektrische Leitfähigkeiten von bis $10^6 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, welche in der Größenordnung von Kupfer liegen. ^[111]

Die Halbleitereigenschaften des „undotierten“ Polyacetylen können ausgehend von *cis*-Polyacetylen unter Berücksichtigung des Bändermodells erklärt werden (Abbildung 13). Dieses isomerisiert zunächst zum thermodynamisch stabileren *trans*-Polyacetylen im „Reißverschlussverfahren“. ^[91] Das *trans*-Polyacetylen kann zwei energetisch gleichwertige entartete Zustände annehmen. Dabei kommt es zur Ausbildung von Defektstellen unter Aufhebung der Konjugation. Die erhaltenen Allyl-stabilisierten Radikale können über das gesamte Polyen-Rückgrat delokalisiert werden. Eine zunehmende Radikal-Konzentration erhöht jedoch die Wahrscheinlichkeit für eine Rekombination unter Verlust der Defektstellen. Dieser Effekt begründet die lediglich halbleitenden Eigenschaften des „undotierten“ Polyacetylen. Im Falle einer Dotierung des Polyacetylen in Gegenwart von Oxidationsmitteln, wird das neutrale Soliton im Rahmen einer „p-Dotierung“ zu positiven Solitonen transformiert (Abbildung 13). Die erhaltenen Carbokationen sind ebenfalls über das gesamte Rückgrat stabilisiert und können im Gegensatz zu den Radikalen nicht durch Rekombination vernichtet werden. Dies ermöglicht eine sukzessive Erhöhung der Kationenkonzentration unter Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit. Alternativ kann auch eine „n-Dotierung“ mit Reduktionsmitteln erfolgen, wodurch nach analogem Prinzip negative Solitonen erzeugt werden.

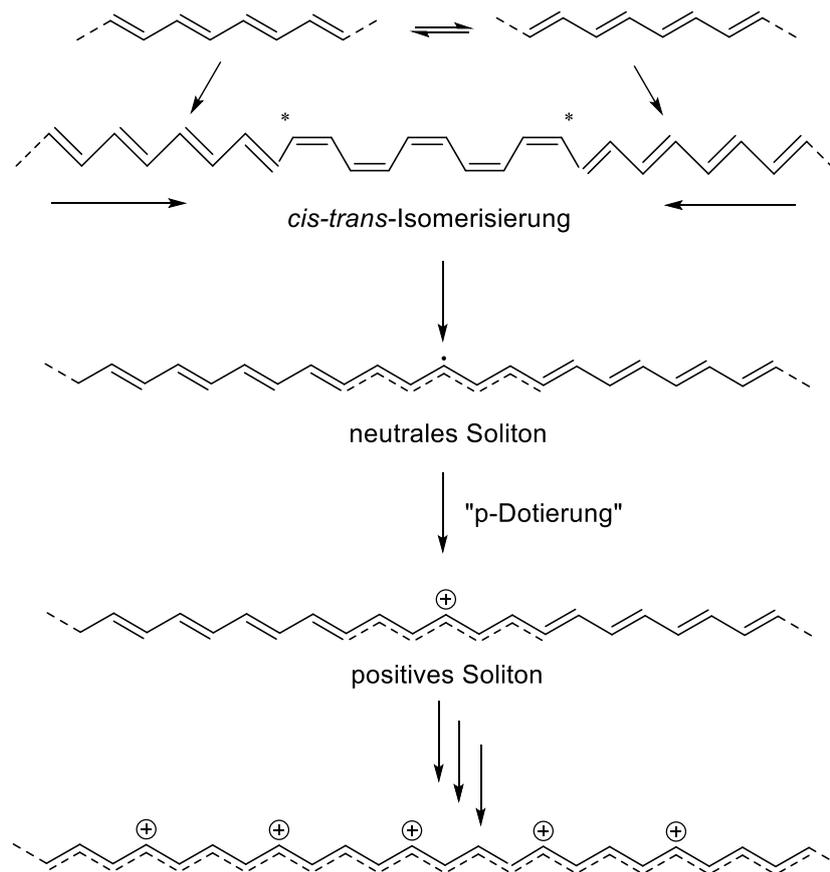


Abbildung 13: Stufenweise „p-Dotierung“ von Polyacetylen ausgehend von *cis*-Polyacetylen. ^[91]

4.2.3 Substituierte Polyacetylene: Mechanistische Szenarien der Polymerisation

Trotz des beschriebenen metallischen Charakters des dotierten unsubstituierten Polyacetylen ist eine mögliche Verwendung im industriellen Maßstab aufgrund der weiterhin mangelnden Stabilität bezüglich Oxidation und Hydrolyse, sowie der schlechten Löslichkeit limitiert. ^[89] Durch die gezielte Funktionalisierung von Polyacetylenen mit löslichkeitsvermittelnden und elektronenreichen Substituenten kann die Prozessierbarkeit erheblich gesteigert werden. ^[112, 113] Die Darstellung substituiertes Polyacetylene gelingt durch die Polymerisation von mono- bzw. disubstituierten Acetylenen. Wie im Falle des unsubstituierten Polyacetylen eignen sich Übergangsmetalle als Katalysatoren. Für eine erfolgreiche Polymerisation muss das Katalysatorsystemen zunächst eine hohe Oxidationsstabilität, sowie eine Toleranz gegenüber diversen funktionellen Gruppen unter Berücksichtigung der stereoelektronischen Effekte aufweisen. ^[114] Des Weiteren beeinflusst der Katalysator wichtige Parameter, wie den Polymerisationsgrad, die Polydispersität und die Stereoregularität des substituierten Polyacetylen. ^[115] Wie bereits erwähnt können Polyacetylene in der thermodynamisch bevorzugten Konformation als *trans*- oder *cis*-Isomer

vorliegen. Die Benennung der Orientierung der Substituenten innerhalb des Polyen-Rückgrats erfolgt anhand der Präfixes *transoidal* und *cisoidal* (Abbildung 14).

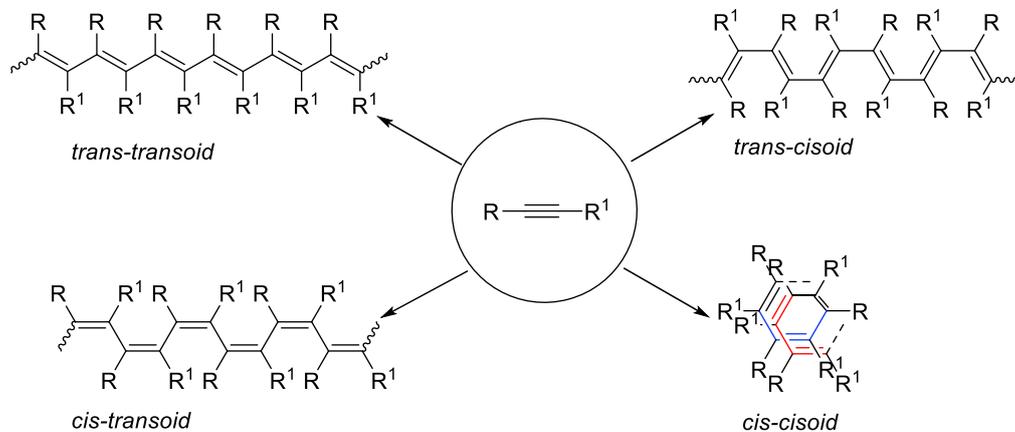
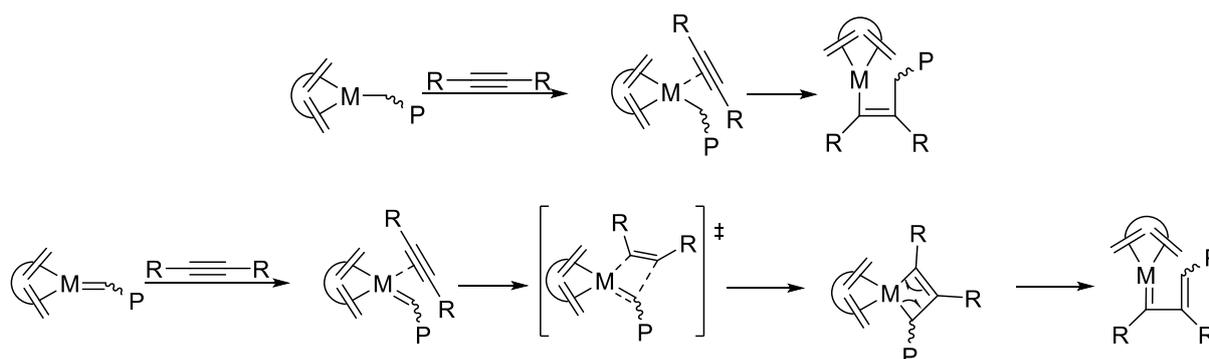


Abbildung 14: Mögliche isomere Formen substituierter Polyacetylene. ^[112]

Obwohl die Isomere einer thermischen bzw. photochemischen Isomerisierung unterliegen, ist die stereoreguläre Darstellung beider Isomere unter Verwendung des korrekten Katalysatorsystems möglich. ^[116, 117] Die Polymerisation kann dabei nach zwei mechanistischen Szenarien verlaufen. Gemäß dem Metathese-Mechanismus erfolgt die Bildung von *trans*-Polyacetylenen, während *cis*-Polyacetylene über den Insertions-Mechanismus zugänglich sind (Schema 12). Beide Mechanismen konnten durch H-NMR- und IR-Experimente detailliert aufgeklärt werden. ^[115]

Der Insertions-Mechanismus kann in Anlehnung an die *Ziegler-Natta*-Polymerisation beschrieben werden. ^[118] Zunächst koordiniert das Polyacetylen an das Metall. Daraufhin wird das Alkin im Sinne einer *cis*-Insertion in die Metall-Kohlenstoff-Bindung eingeschoben. Durch die freie Koordinationsstelle am Metall wird der Schritt mehrfach wiederholt und so das *cis*-Polyen-Rückgrat aufgebaut.

Der Metathese-Mechanismus wurde erstmals durch *Chauvin* für die Olefinmetathese beschrieben und später durch die experimentellen Befunde von *Masuda* und *Katz* auf die Polymerisation von Acetylenen übertragen. ^[119-121] Zunächst koordiniert das Alkin *side-on* an das Metallcarbenoid. Im Sinne einer [2+2]-Cycloaddition kommt es zur Bildung eines Metallacyclobuten-Intermediats, welches anschließend über eine [2+2]-Cycloreversion geöffnet wird. Das erhaltene Metallcarbenoid ermöglicht den Einschub weiterer Monomereinheiten nach analogem Schema (Schema 12).



Schema 12: Schematische Darstellung der beiden möglichen mechanistischen Szenarien der metallkatalysierten Polymerisation von Acetylenen: Insertion (oben) und Metathese (unten).

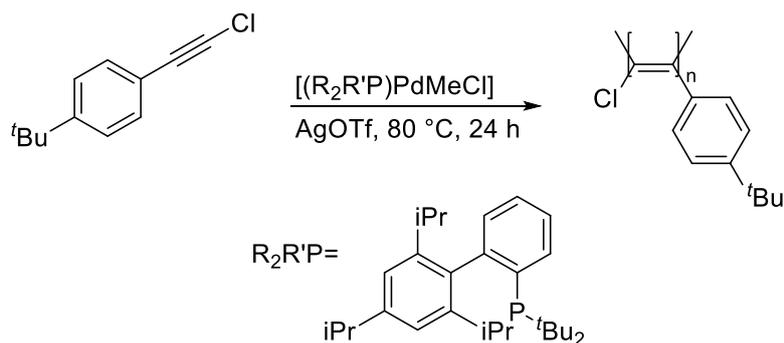
Des Weiteren können Polyacetylene auch ausgehend von Präkursoren erhalten werden, welche in Form von cyclischen Olefinen oder Makromolekülen eingesetzt werden können. ^[122]

So sind substituierte Polyacetylene über eine ringöffnende metathetische Polymerisation (ROMP) von Cyclooctatetraenen zugänglich. ^[123, 124] Alternativ ist auch die Darstellung von Polyacetylen mittels Post-Polymerisationsmodifizierung von Polyvinylchlorid (PVC) via Dehydrohalogenierung möglich. ^[125, 126]

4.2.4 Katalysatorsysteme für die Polymerisation substituierter Acetylene

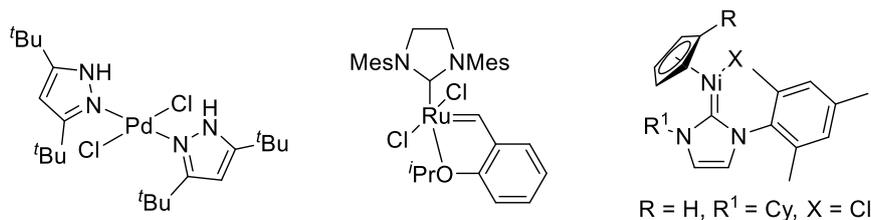
Die Darstellung substituierter Polyacetylene erfolgt üblicherweise mittels Übergangsmetallkatalysatoren. ^[122, 127, 128] Dabei stellt die Suche nach einem universell anwendbaren Katalysatorsystem unter Berücksichtigung der Sensitivität der funktionellen Gruppen den organischen Chemiker vor große Herausforderungen, da die Substituenten des Acetylen neben der Reaktivität des Monomers die Kontrolle der Polymerisation beeinflussen. ^[113] Allgemein eignen sich für die Polymerisation monosubstituierter Acetylene sowohl frühe Übergangsmetalle (z.B. Nb, Ta, Mo, W) als auch späte Übergangsmetalle (z.B. Fe, Ru, Pd, und Rh). Der Rhodiumkatalyse kommt dabei eine außerordentliche Bedeutung zu, da diese die Bewerkstelligung einer kontrollierten lebenden Polymerisation ermöglicht. ^[115, 129-131] Aus diesem Grund wird die rhodiumkatalysierte Polymerisation später gesondert behandelt (vgl. Kapitel 4.2.5). Bei disubstituierten Acetylenen ist die Zahl geeigneter Katalysatorsysteme durch die eingeschränkte Erreichbarkeit des Reaktionszentrums aufgrund der sterischen Effekte der Substituenten deutlich limitierter. ^[112, 113] So lassen sich sterisch anspruchsvolle Diarylacetylene in der Regel nicht in Gegenwart von späten Übergangsmetallen polymerisieren, sondern basieren auf Katalysatoren der frühen Übergangsmetalle wie Tantal, Wolfram, Molybdän und Niob. Häufig werden Übergangsmetallchloride mit metallorganischen Cokatalysatoren auf Basis von Stannanen kombiniert. Zu den prominenten Vertretern zählen

WCl₆-Ph₄Sn und TaCl₅-Bu₄Sn.^[132, 133] Die Anwendbarkeit der Katalysatoren ist jedoch aufgrund ihrer hohen Oxophilie eingeschränkt, sodass diverse polare funktionelle Gruppen und elektronenziehenden Substituenten nicht toleriert werden.^[134] Die Verwendung von Palladiumkatalysatoren in Kombination mit sterisch anspruchsvollen Monophosphan-Liganden bietet die Möglichkeit das Substratspektrum der Polydiarylacetylene zu erweitern (Schema 13).^[134]



Schema 13: Palladiumkatalysierte Polymerisation von disubstituierten Acetylenen nach *Castanon*.^[134]

Zur Polymerisation von monosubstituierten Acetylenen wurden anfänglich basierend auf dem *Ziegler-Natta*-Katalysator vor allem frühe Übergangsmetalle eingesetzt.^[112] Jedoch zeichnete sich diese Polymerisationsmethode durch eine schlechte Kontrolle aus und führte überwiegend zu Polymeren mit hohen Polydispersitäten und geringen Stereoregularitäten. Es zeigte sich, dass dieser Problematik durch die Verwendung später Übergangsmetalle entgegengewirkt werden konnte. Abhilfe schaffen z.B. Palladium- und Rutheniumkatalysatoren, welche zur effizienten Polymerisation von Acetylenen entwickelt werden konnten (Schema 14).^[114] Die in der Regel Pyrazol-koordinierten Palladiumkomplexe erfordern allerdings eine Aktivierung mit Silbertriflat.^[135] *Ortho*-substituierte Phenylacetylene lassen sich in Gegenwart von Ruthenium-Carbenkomplexen polymerisieren.^[136] Des Weiteren ist auch die Verwendung von Nickel-Carbenkomplexen nach Aktivierung mit Methylaluminoxan (MAO) möglich.^[137]

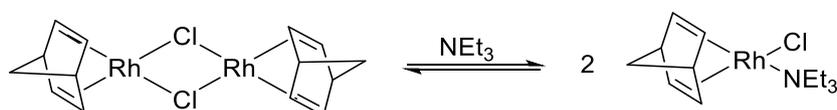


Schema 14: Beispiele für Katalysatoren zur Polymerisation monosubstituierter Acetylene: Pyrazolyl-substituierte Palladiumkomplexe nach *Darkwa* (links), Rutheniumkomplexe (*Grubbs-Hovyarda*-Katalysator mitte) und Nickel-Carbenkomplexe nach *Buchowitz* (rechts).^[114, 135, 137]

4.2.5 Rhodiumkatalysierte Polymerisation von monosubstituierten Acetylenen: Der Weg zur lebenden Polymerisation

Moderne Katalysatorsysteme zur Polymerisation monosubstituierter Acetylene werden vor allem von Rhodium(I)-Komplexen dominiert, welche eine hohe Reaktivität gegenüber Acetylenen zeigen. ^[115] Insbesondere zeichnen sich solche Komplexe durch eine hohe Stabilität in Gegenwart diverser funktioneller Gruppen, wie z.B. nucleophiler Aminene, Hydroxy-Gruppen oder Azoverbindungen aus, wodurch die Substanzklasse der monosubstituierten Polyacetylene beträchtlich erweitert und die Prozessierbarkeit gesteuert werden kann. ^[112] Des Weiteren zeigen Rhodium(I)-Komplexe eine hohe Toleranz gegenüber polaren und protischen Lösungsmitteln, wodurch Polymerisationen z.B. in THF, Dichlormethan, Alkoholen und sogar in Wasser durchgeführt werden können. ^[138] Auf diesem Weg kann der bekannten Löslichkeitsproblematik terminaler Alkine entgegengewirkt werden und die als Polymerisationsprodukte erhaltenen substituierbaren Polyacetylene in Methanol präzipitiert werden. ^[129] Durch die geringe Oxophilie des Rhodiums zeigen Rhodium(I)-Komplexe eine geringe Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit und sind entsprechend lagerbeständig. ^[139]

Das kommerziell erhältliche Phenylacetylen kann als einfachstes terminales Alkin als Modellsystem zur Untersuchung von Polymerisationen monosubstituierter Acetylene betrachtet werden. Die anfänglichen Studien zur rhodiumkatalysierten Polymerisation von Phenylacetylenen gehen auf das Jahr 1969 zurück. ^[140] So war die Darstellung von Phenylacetylen in Gegenwart vom bereits zur Umsetzung von Olefinen etablierten *Wilkinson*-Katalysator bei hohen Temperaturen möglich. Allerdings konnte, wie von *Kern* bestätigt das Material nur mit einem geringen Polymerisationsgrad und Molekulargewichten von 1100 Da erhalten werden. ^[141] Erst durch die Beiträge von *Tabata* war der Zugang zu hochmolekularen Polyphenylacetylen unter Verwendung dimerer Rhodium(I)-Komplexe möglich. Die Aktivierung von $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}_2]$ erfolgte dabei durch die Dimerspaltung in Gegenwart von Triethylamin (Schema 15). ^[142]



Schema 15: Basenvermittelte Aktivierung des dimeren Rhodium-Komplexes zur Polymerisation von Phenylacetylenen.

Die erhaltenen Polyphenylacetylene zeigten hohe Polydispersitäten, woraus auf eine schlechte Reaktionskontrolle geschlossen werden kann. Um den hohen Polydispersitäten entgegenzuwirken, können die Dien-Liganden des binären Rhodiumkomplexes variiert werden

(Abbildung 15). Besonders hohe Reaktivitäten zeigte dabei der mit einem Tetrafluorobenzobarrelen-substituierte Komplex. ^[143]

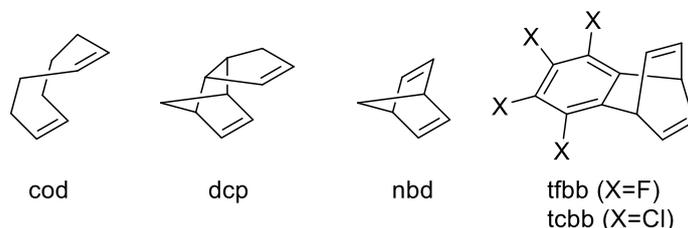


Abbildung 15: Beispiele für unterschiedliche Dien-Liganden in zweikernigen Rhodiumkomplexen zur Polymerisation monosubstituierter Acetylene.

Die katalytische Aktivität der zweikernigen Rhodiumkomplexe kann durch die kokatalytische Wirkung von ausgewählten Organometallverbindungen, wie z.B. Methyllithium und Triethylaluminium, signifikant erhöht werden, sodass Phenylacetylene mit hohen Molekulargewichten in quantitativen Ausbeuten erhalten werden können. ^[144]

Daneben können nach *Alper* auch zwitterionische Rhodiumkomplexe für die Darstellung stereoregularer Polyphenylacetylene genutzt werden. Deren Aktivität erfordert allerdings den Zusatz von Hydrosilylierungs-Reagenzien, wie Triethylsilan (Abbildung 16). ^[145]

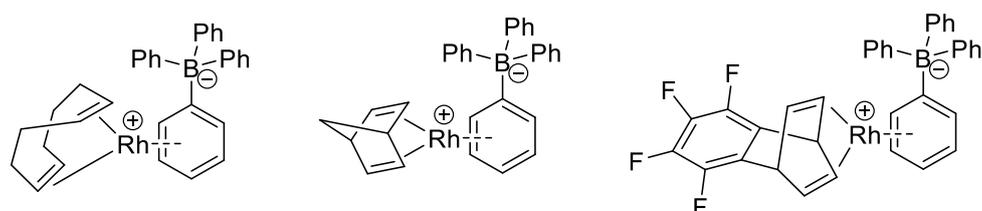


Abbildung 16: Ausgewählte Beispiele für zwitterionische Rhodium-(Dien)-Tetraphenylborat-Komplexe für die stereoregulare Polymerisation von Phenylacetylen nach *Alper*.

4.2.6 Stereoregulare lebende Polymerisation von monosubstituierten Arylacetylenen

Für die Anwendung von substituierten Polyacetylenen in der Organischen Elektronik sind sowohl die Polydispersität als auch die Stereospezifität von zentraler Bedeutung. ^[112] Die vorgestellten Katalysatorsysteme auf Basis von aktiven Rhodiumkomplexen ermöglichen allerdings nur den Zugang zu monosubstituierten Polyacetylenen mit hohen Polymerisationsgraden mit breiten Molekulargewichtsverteilungen. ^[141] Einen Lösungsansatz

liefert das von *Szwarc* etablierte Konzept der lebenden Polymerisation, welches bereits 1936 von *Ziegler* anhand der anionischen Polymerisation von Styrol und Butadien demonstriert werden konnte.^[146] Formal erfordert die lebende Polymerisation ein gleichzeitiges Wachstum aller Ketten, wobei die Kettenenden nach der Polymerisation aktiv, also lebend, verbleiben. Auf diesem Weg können Kettenabbruchs- und Kettenübertragungsreaktionen, welche eine kontrollierte Polymerisation verhindern, inhibiert werden.^[147] Erst durch die gezielte Zugabe von Abbruchsreagenzien wird das lebende Kettenende desaktiviert. Folglich kann der Polymerisationsgrad über das Monomer/Katalysator-Verhältnis gesteuert werden, sodass Polymere mit definierten Molekulargewichten erhalten werden können. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem Umsatz und dem Molekulargewicht.^[129]

Das erste für die lebende Polymerisation von monosubstituierten Acetylenen geeignete Katalysatorsystem wurde 1994 von *Noyori* vorgestellt und konnte ausgehend vom etablierten Rhodiumkomplex in Gegenwart von Lithiumphenylacetylid und Triphenylphosphan generiert werden (Abbildung 17).^[148] Eine kontrollierte Polymerisation war allerdings erst durch den Zusatz von Dimethylaminopyridin (DMAP) möglich.

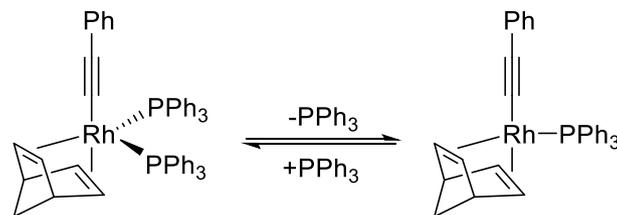
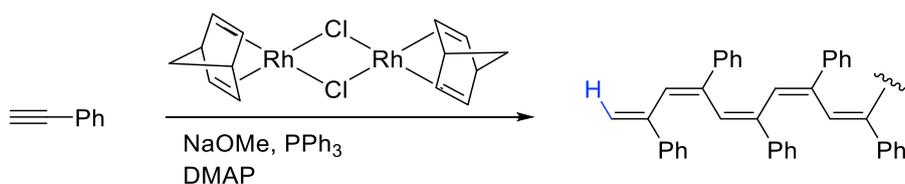


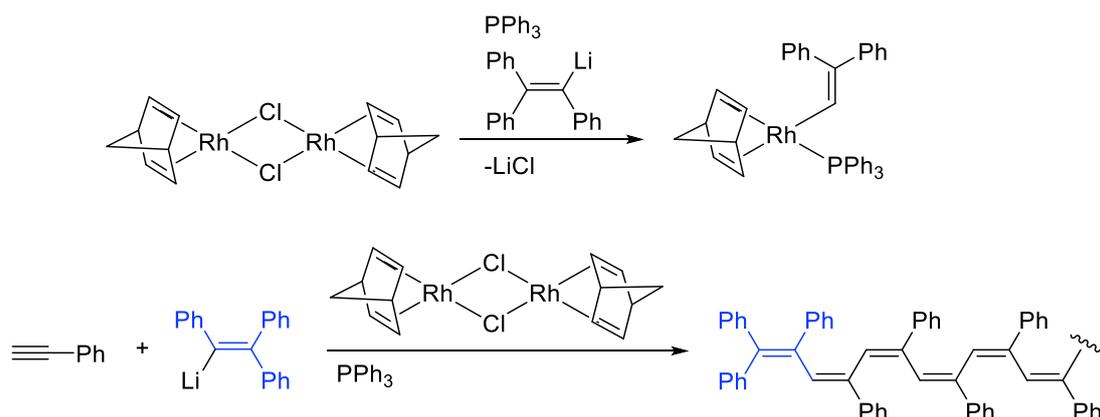
Abbildung 17: Aktiver Rhodium(I)-Alkynyl-Komplex für die kontrollierte lebende Polymerisation von Phenylacetylen nach *Noyori*.

Die *in situ* Darstellung des Rhodium(I)-Alkynyl-Komplexes ist aus atomökonomischen Gesichtspunkten besonders attraktiv. Beispielweise kann der von *Noyori* etablierte Komplex ausgehend von Phenylacetylen, Natriummethanolat und Triphenylphosphan dargestellt werden und zur Polymerisation von stereoregularem *all-cis*-Polyphenylacetylen mit Polydispersitäten $\bar{D} = 1,5$ genutzt werden (Schema 16). Aufgrund schlechter Reaktionsumsätze, der erforderlichen Zugabe von *Lewis*-Säuren zur Aktivierung und der fehlenden Möglichkeit zur Endgruppenfunktionalisierung sind die Katalysatorsysteme von *Noyori* optimierungsbedürftig.^[141]



Schema 16: Stereoregulare Polymerisation von Phenylacetylen unter Verwendung des Komplexes $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ nach *Noyori*.

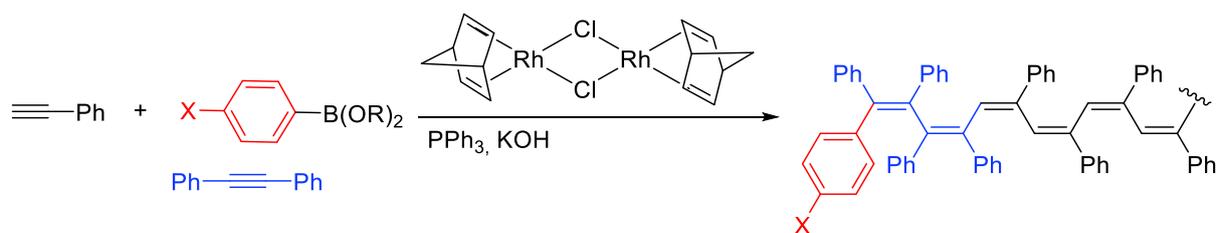
Die Tatsache, dass die kontrollierte Polymerisation von Phenylacetylenen unter Verwendung von Rhodium(I)-Katalysatoren über einen *cis*-Insertion-Mechanismus erfolgt legte nahe, dass die Polymerisation über eine reaktive Vinyl-Rhodium-Spezies verläuft. Entsprechend entwickelte *Masuda* einen hocheffizienten Vinyl-Rhodium-Komplex zur lebenden Polymerisation von Phenylacetylenen, welcher ebenfalls ausgehend vom binären Rhodium-Komplex *in situ* generiert werden konnte (Schema 17).^[149]



Schema 17: *In situ*-Darstellung des aktiven Vinyl-Rhodium(I)-Komplexes zur lebenden Polymerisation von Phenylacetylen (oben) und stereoregulare Polymerisation von Phenylacetylen (unten) nach *Masuda*.^[129]

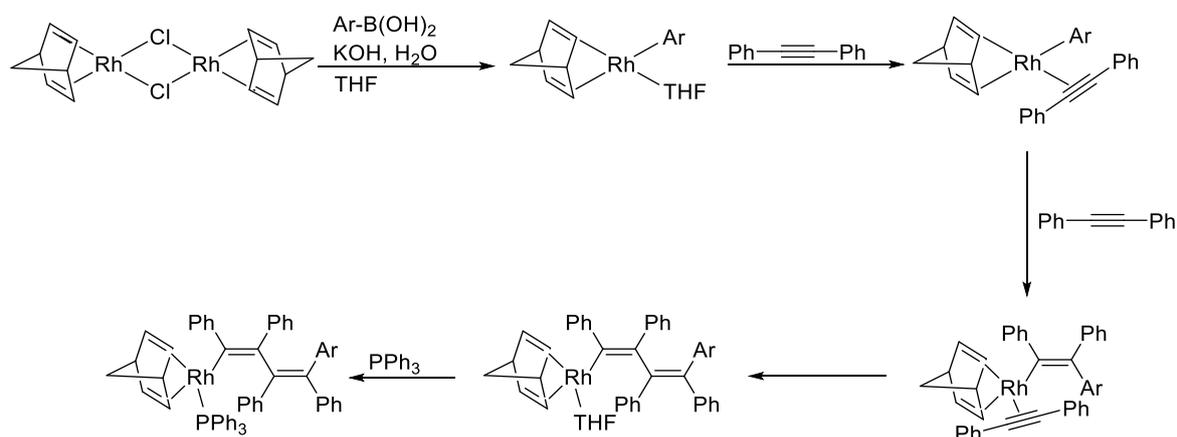
Das Katalysatorsystem ermöglichte erstmals eine kontrollierte Polymerisation *para*-substituierter Phenylacetylene mit elektronendonierenden Substituenten und diversen funktionellen Gruppen, wie Estern, Propiolaten und Propargyl-Derivaten.

Angelehnt an die Arbeiten von *Masuda* entwickelte *Taniguchi* eine alternative Reaktionssequenz zur *in situ*-Darstellung der aktiven Vinyl-Rhodium-Spezies.^[129, 130] Ausgehend vom binären Rhodium-Komplex, einer Arylboronsäure und Triphenylphosphan konnte die Vinyl-Rhodium-Spezies unter basischen Bedingungen generiert werden. Ferner bietet sich über die Wahl der eingesetzten Arylboronsäure die Möglichkeit des Endcappings, da die Aryl-Gruppe mechanistisch bedingt in das Polyen-Rückgrat eingebaut wird (Schema 18).^[129]



Schema 18: Rhodiumkatalysierte lebende Polymerisation von substituierten Phenylacetylen nach *Taniguchi*.^[129]

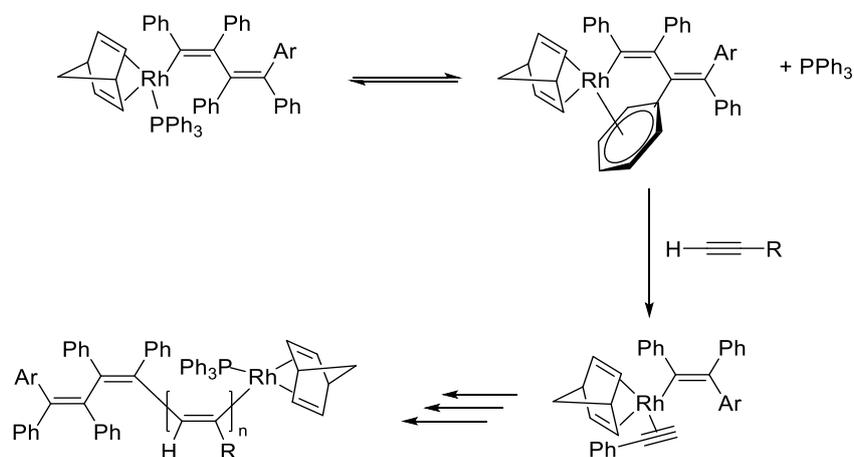
Das mechanistische Szenario der hoch stereoregular verlaufenden Polymerisation konnte umfassend durch *Taniguchi* mittels NMR-Studien der isolierten Intermediate, sowie durch Röntgenstrukturanalysen aufgeklärt werden (Schema 19).^[129] Ausgehend vom zweikernigen Rhodium-Komplex wird zunächst im Rahmen einer basenvermittelten Transmetallierung eine aktive Rhodium-Spezies generiert. Die unbesetzte Koordinationsstelle wird temporär durch das Lösungsmittel besetzt, bevor Tolan *side-on* an das Rhodium koordiniert. Es folgt eine *cis*-Insertion von Tolan in die Rhodium-Kohlenstoff-Bindung, wodurch die aktive Vinyl-Rhodium-Spezies gebildet wird. Massenspektrometrische und NMR-spektroskopische Untersuchungen lassen darauf schließen, dass es nachfolgend zu einer weiteren Insertion einer Tolan-Einheit kommen kann. Das eingesetzte Triphenylphosphan kann an der freien Koordinationsstelle der aktiven Rhodium-Vinylspezies koordinieren.



Schema 19: Postulierter Mechanismus zur Bildung der katalytisch aktiven Vinyl-Rhodiumspezies zur Polymerisation von Arylacetylenen nach *Taniguchi*.^[129]

Durch die sterischen Wechselwirkungen des Triphenylphosphans und des Phenylrings kann das Triphenylphosphan unter Bildung eines η^5 -Komplex dekoordinieren. Der intramolekulare π -Komplex kann leicht in Gegenwart von den als Monomere eingesetzten terminalen Alkinen unter *side-on* Koordination des Alkins gespalten werden. Der Aufbau des Polylen-Rückgrats

erfolgt im Sinne einer *cis*-2,1-Insertion des Alkins in die Rhodium-Kohlenstoff Bindung (Schema 20). Eine abschließende Protodemetallierung mit Essigsäure ermöglicht eine Terminierung des aktiven Kettenendes unter Präzipitation des Polymers.



Schema 20: Rhodiumkatalysierte Polymerisation von monosubstituierten Arylacetylenen via *cis*-2,1-Insertion nach *Taniguchi*.^[129]

Neben der einfachen Terminierung des Kettenendes mit Essigsäure ist auch ein gezieltes Endcapping des Polymers durch die Zugabe von Acrylaten und Acrylamiden möglich.^[150] Durch eine Rhodium(I)-katalysierte konjugate Addition der Boronsäuren und des *Michael*-System wird der Zugang zu Telechelen mit definierten Molekulargewichten ermöglicht. Diese Methode liefert zudem chiraler Polyacetylene mit definierten Helicitäten.^[150]

Die von *Taniguchi* etablierte Methode zur Polymerisation monosubstituierter Acetylene lässt sich ferner von Phenylacetylenen auch auf Propargylamide transferieren.^[151] Durch eine Optimierung der Reaktionsbedingungen können sogar Polymerisationen in Wasser durchgeführt werden, wodurch wasserlösliche Polyacetylene erhalten werden können.^[138]

4.2.7 Eigenschaften und potenzielle Anwendungen von substituierten Polyacetylenen

Aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit und schlechten Löslichkeit ist das Potenzial des unsubstituierten Polyacetylen in der Organischen Elektronik trotz der ausgeprägten elektrischen Leitfähigkeit nach Dotierung stark limitiert. Durch die gezielte Funktionalisierung von Polyacetylenen können die elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften jedoch erweitert und gleichzeitig die Löslichkeit und Stabilität der neuartigen Materialien gesteigert werden.^[122] Allgemein liegt die elektrische Leitfähigkeit substituierter Polyacetylene

aufgrund der Verdrillung der Substituenten und der damit verbundenen schlechteren Überlappung der π -Orbitale des Polyen-Rückgrats unterhalb der des unsubstituierten Polyacetylen. ^[152] Allerdings kann das Leitfähigkeitsverhalten durch externe Stimuli, wie elektromagnetische Strahlung gesteigert werden, sodass photoleitfähige Polyacetylene (PCPA) erhalten werden können. ^[153] Dabei zeigt sich, dass mit elektronendonierenden Substituenten funktionalisierte Polyacetylene mit zusätzlichen Lochleitereigenschaften als potenzielle Organische Photoleiter in der Xerographie eingesetzt werden können. ^[96, 152] Geeignet sind vor allem Polymere mit mesogenen flüssigkristallinen Eigenschaften (Abbildung 18).

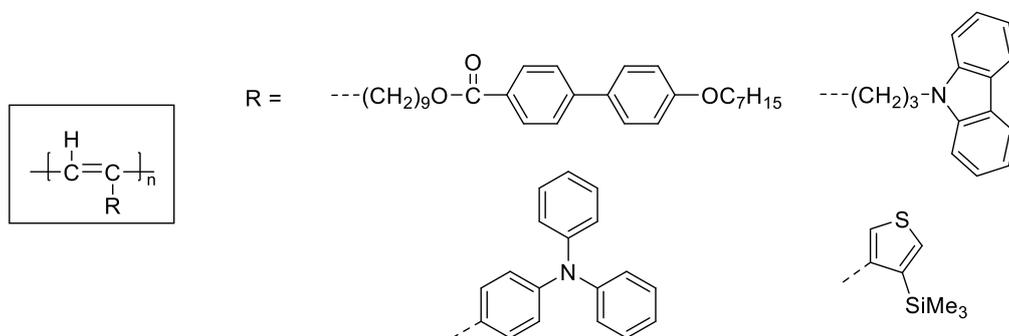


Abbildung 18: Ausgewählte monosubstituierte Polyacetylene mit photoleitenden Eigenschaften: Polyacetylene auf Basis von Carbazolen, Biarylen, Triphenylaminen und Thiophenen.

Eine potenzielle Anwendung in der Organischen Elektronik bieten zudem lumineszente Polyacetylene (LEPA). ^[154] Dabei handelt es sich um mit elektronenreichen Heterocyclen disubstituierte Polyacetylene. Monosubstituierte Polyacetylene sind in der Regel analog zum unsubstituierten Polyacetylen aufgrund der ungünstigen energetischen Lage des elektronischen Grund- und angeregten Zustands nicht emissiv. ^[155] Die Emissionseigenschaften lumineszenter Polyacetylene können durch das Substitutionsmuster gesteuert werden, sodass z.B. grün fluoreszierende Poly(diphenylacetylene) erhalten werden können. ^[122] Des Weiteren sind durch die Funktionalisierung mit Tetraphenylethen (TPE) und Hexaphenylsilol (HPS) Polyacetylene mit Aggregations-induzierter Emissionsverhalten (AIE) zugänglich (Abbildung 19). ^[156, 157]

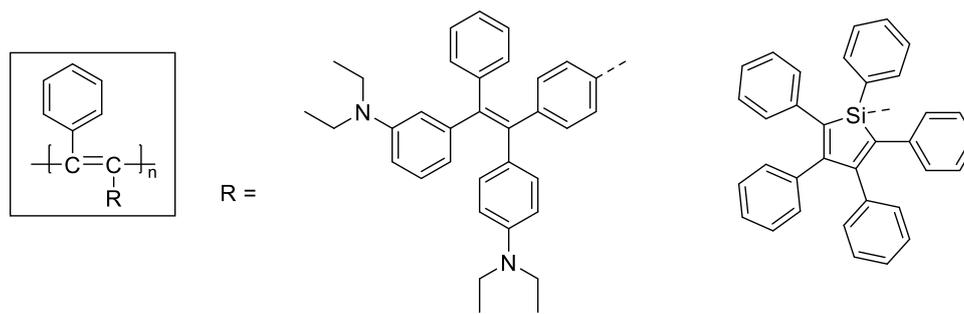


Abbildung 19: Beispiele für lumineszente substituierte Polyacetylene mit AIE-Eigenschaften.

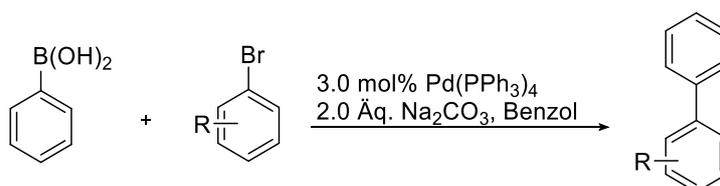
Erfolgt die Funktionalisierung des Polyacetylens mit chiralen Substituenten, können die Strukturen der Helices der Polyacetylene mittels AFM-Mikroskopie und CD-Spektroskopie untersucht werden. ^[158-160] Solche Systeme sind als potenzielle Katalysatoren für stereoselektive Prozesse von außerordentlicher Bedeutung, da sie die Vorteile der homogenen und heterogenen Katalyse vereinen. ^[161]

Aufgrund ihrer Rigidität zeigen disubstituierte Polyacetylene zudem die Fähigkeit zur Ausbildung von Mikroporen, welche in den Materialwissenschaften für die Gas- und Flüssigkeitsseparation genutzt werden können. Die höchste Permeabilität zeigt dabei das Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propin] (PTMSP). ^[162, 163]

4.3 Synthesekonzepte

4.3.1 Suzuki-Kupplung

Die effiziente Knüpfung von aromatischen sp^2 -hybridisierten C-C-Bindungen ist als Synthesewerkzeug für die präparative Organische Chemie unabdingbar und stellte eine lange Zeit den synthetischen organischen Chemiker vor große Herausforderungen.^[164] Durch die großenteils in den 1970ern entwickelten Übergangsmetallkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen konnte diese Hürde erfolgreich gemeistert werden. Eine außerordentliche Bedeutung kommt dabei den palladiumkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen zu, darunter der *Suzuki-Miyaura*-Kupplung.^[164] Sie ermöglicht die Knüpfung von C-C-Bindungen zwischen Alkyl- bzw. Arylhalogeniden und Boronsäuren bzw. Boronsäureestern. Sie wurde erstmals im Jahr 1979 von *Suzuki* beschrieben und erlaubt eine elegante Darstellung von Biarylen ausgehend von Phenylboronsäure und Arylhalogeniden in Gegenwart von Tetrakis(triphenylphosphan)palladium unter basischen Bedingungen (Schema 21).^[165]



Schema 21: Palladiumkatalysierte Kupplung von Phenylboronsäure und Arylhalogeniden zur Darstellung von Biarylen.

Die als Ausgangsverbindungen eingesetzten Arylboronsäuren bzw. Arylboronsäureester sind präparativ leicht und kostengünstig zugänglich und weisen eine hohe Stabilität gegenüber Wasser, Hitze und Luft auf. Des Weiteren zeigen sie eine hohe Toleranz gegenüber diversen funktionellen Gruppen und Lösungsmitteln.^[166] Die Möglichkeit Boronsäuren *in situ* ausgehend von den jeweiligen Arylhalogeniden zu generieren und so auf eine Isolierung der Intermediate verzichten zu können ist aus ökonomischen Gesichtspunkten besonders reizvoll. Eine direkte Umsetzung der *in situ* erzeugten Boronsäuren ist im Ein-Topf-Verfahren z.B. mittels einer Brom-Lithium-Austausch-Borylierungs-Suzuki-Kupplungs-Sequenz (BLEBS) oder mittels einer *Masuda*-Borylierung-Suzuki-Kupplung-Sequenz (MBSK) möglich.^[28, 167]

Daneben weisen Boronsäuren im Vergleich zu den in anderen Kreuzkupplungsreaktionen verwendeten Organometallverbindungen (z.B. Zinkorganyle bei der *Stille*-Kupplung) geringere Toxizitäten auf. Der Stellenwert der *Suzuki*-Kupplung, welche neben den präparativen Vorteilen auch ökologische und ökonomische Vorteile bietet, untermauert der im Jahr 2010 verliehene Nobelpreis.^[164]

Das mechanistische Szenario der *Suzuki*-Kupplung konnte mittels spektroskopischer Untersuchungen aufgeklärt werden und lässt sich anhand eines palladiumkatalysierten Katalysezyklus beschreiben (Abbildung 20).^[168] Zunächst wird das Arylhalogenid an den Pd(0)-Komplex oxidativ addiert (I). Die Addition erfolgt stets *cis*-spezifisch unter Retention der Konfiguration. Der Palladiumkomplex wird somit von einer instabileren 14-Valenzelektronenspezies in einen quadratisch-planaren 16-Valenzelektronenkomplex überführt. Der dabei entstehende Palladium(II)-Komplex isomerisiert anschließend in die *trans*-Form (II). Im nächsten Schritt wird das Halogenid im Palladiumkomplex im Rahmen eines metathetischen Ersatzes durch eine Base ausgetauscht (III). Dieser Schritt wird durch die eingesetzte nucleophile Base ermöglicht. Der auf diesem Weg generierte Palladium(II)-Komplex weist nun eine höhere Elektrophilie auf, wodurch die anschließende Transmetallierung erleichtert wird. Die Transmetallierung (IV) wird durch den in Gegenwart der zugesetzten Base erzeugten *σ*-Komplex realisiert. So wird die Nucleophilie der aufgrund des Elektronenmangels per se nicht transmetallierbaren Borspezies signifikant erhöht. Es kommt zur Übertragung des Aryl-Substituenten auf den Palladiumkomplex. Im nächsten Schritt unterliegt der Palladium(II)-Komplex einer *trans-cis*-Isomerisierung, wodurch die Substituenten vorbereitend auf die reduktive Eliminierung in die richtige Konformation gebracht werden (V). Der Katalysezyklus wird schließlich durch die reduktive Eliminierung (VI) unter Freisetzung der gewünschten Biarylspezies geschlossen. Dabei wird der aktive Pd(0)-Komplex regeneriert und steht für weitere Katalyseprozesse zur Verfügung. Zu den typischen Katalysatoren der *Suzuki*-Kupplungen zählen Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) und die aus Kostengründen häufig bevorzugten Palladium(II)-Komplexe, wie Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid und Palladium(II)-acetat. Als Basen eignen sich nucleophile Spezies wie Carbonate, Phosphate und Fluoride.^[165, 169]

Da die Kreuzkupplungsreaktion das Vorliegen einer Palladium(0)-Spezies erfordert, muss bei Verwendung von Palladium(II)-Katalysatoren zunächst eine Reduktion erfolgen.

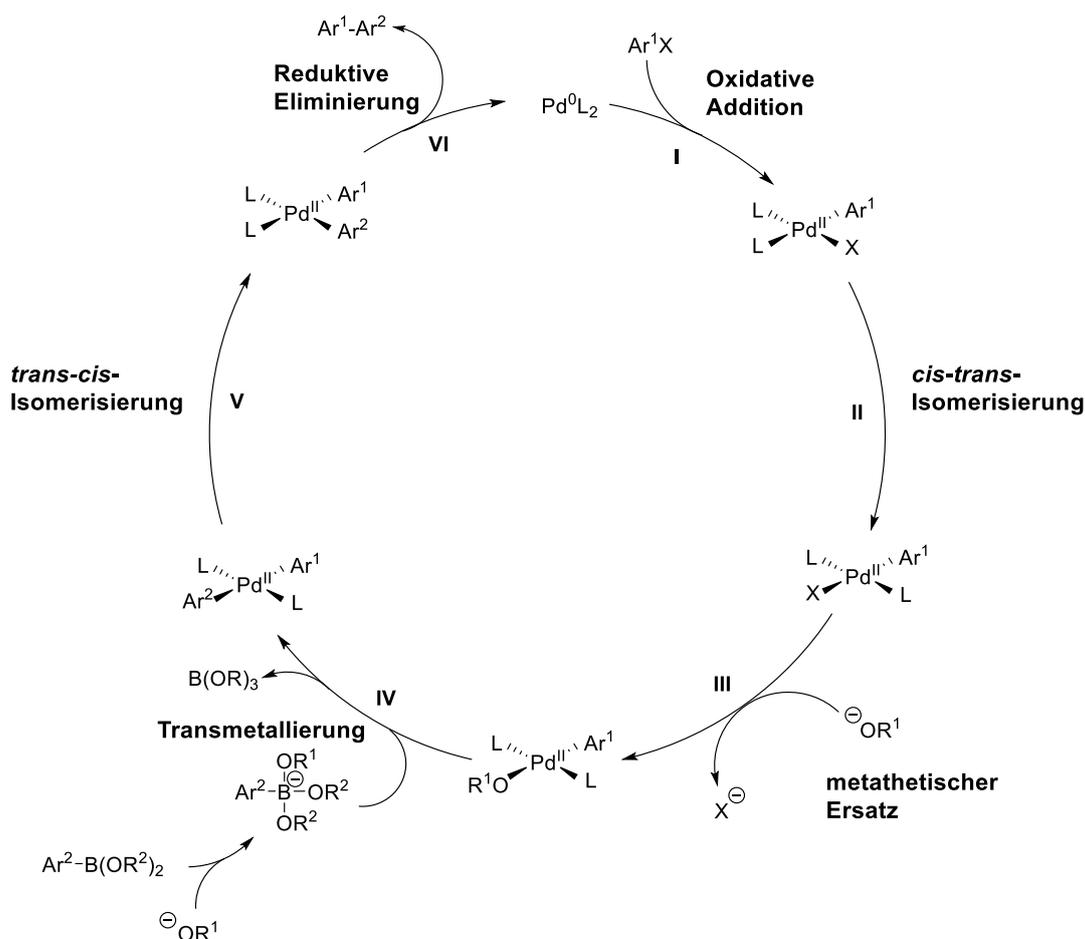
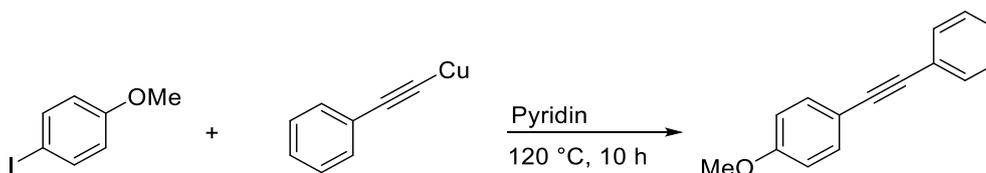


Abbildung 20: Katalysezyklus der palladiumkatalysierten *Suzuki*-Kupplung.

4.3.2 *Sonogashira*-Kupplung

Die Bandbreite der palladiumkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen kann durch die co-katalytische Wirkung von Kupfer(I)-Salzen signifikant erweitert werden. So ermöglicht die *Sonogashira*-Kupplung die Einführung von terminalen und internen Alkinen unter C-C-Bindungsknüpfung mit Aryl- bzw. Alkylhalogeniden sowie Triflaten.^[170] Formal handelt es sich bei der *Sonogashira*-Kupplung um eine Weiterentwicklung der bereits seit 1963 bekannten *Stephens-Castro*-Kupplung zur Darstellung von Tolanen ausgehend von Kupferacetyliden und Arylhalogeniden (Schema 22).^[171] Die Knüpfung des sp-hybridisierten Kohlenstoffatoms des Acetylids mit dem sp²-hybridisierten Kohlenstoffatoms der Arylhalogenids erfordert allerdings neben hohen Temperaturen stöchiometrische Mengen an Kupfer und Palladium.^[171] Ein weiterer Nachteil ergibt sich aus der problematischen Handhabbarkeit der als Ausgangsverbindungen eingesetzten Kupferacetylde, deren Lagerung durch die hohe Explosionsempfindlichkeit ein Sicherheitsrisiko darstellt.^[172]

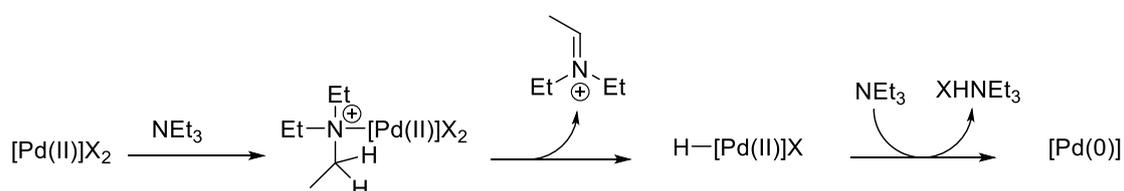


Schema 22: Kupplung von *p*-Iodanisol und Kupferphenylacetylid nach *Stephens* und *Castro* zur Darstellung von Tolanen.

Beide Nachteile können dank der *Sonogashira*-Kupplung umgangen werden, da die zugesetzten Übergangsmetalle lediglich in katalytischen Mengen erforderlich sind und die Kupferacetylide *in situ* ausgehend von terminalen Alkinen in Gegenwart von Kupfer(I)-Iodid unter basischen Bedingungen erzeugt werden. Im Gegensatz zur *Suzuki*-Kupplung muss bei der *Sonogashira*-Kupplung auf einen strikten Luft- und Wasserausschluss geachtet werden, um die in Gegenwart von Sauerstoff und Kupfer als Konkurrenzreaktion ablaufende *Glaser*-Kupplung zu verhindern.^[173] Durch den Verzicht von Kupfer(I)-Salzen kann die Homokupplung gänzlich unterdrückt werden, allerdings erfordern kupferfreie *Sonogashira*-Kupplungen drastischere Reaktionsbedingungen, welche sich in Form hoher Reaktionstemperaturen und Zeiten widerspiegeln.^[174]

Das mechanistische Szenario der *Sonogashira*-Kupplung kann anhand zweier Katalysezyklen beschrieben werden. Während der Palladiumcyclus die klassischen Schritte der Kreuzkupplungsreaktionen beinhaltet, wird im Rahmen des Kupfercyclus' das Kupferacetylid generiert und in den Palladiumcyclus integriert.

Wie bei allen palladiumbasierten Kreuzkupplungsreaktionen muss auch für die *Sonogashira*-Kupplung zunächst eine reaktive 14-Valenzelektronen-Palladium(0)-Spezies erzeugt werden. Ausgehend von den häufig als Katalysator eingesetzten Palladium-(II)-Salzen wird das Palladium z.B. mit Hilfe eines zugesetzten Amins reduziert. Dieser Schritt kann über einen σ -Komplexierungs-Dehydropalladierungs-Reduktions-Eliminierungs-Mechanismus beschrieben werden (Schema 23).^[175]



Schema 23: Bildung des aktiven Palladium(0)-Komplexes.

Ausgehend von der Palladium(0)-Spezies wird zunächst analog zur *Suzuki*-Kupplung durch die Oxidative Addition des Arylhalogenids ein quadratisch-planarer Palladium(II)-Komplex gebildet (I). Die Addition erfolgt dabei stets *cis*-selektiv. Der erzeugte Komplex isomerisiert vorbereitend auf die Transmetallierung in die *trans*-Form (II). Die im Anschluss verlaufende

Transmetallierung (III) ermöglicht die Übertragung des Acetylids auf den Palladiumkomplex. Die Bildung des Kupferacetylids kann anhand des Kupfercyclus' nachvollzogen werden. In Gegenwart einer Base wird das terminale Alkin zunächst deprotoniert. Dieser Schritt wird durch die Erhöhung der Acidität des terminalen Alkins über den zunächst gebildeten η^2 -Komplex zwischen dem Kupferatom und dem Alkin ermöglicht. Die im Rahmen der Transmetallierung freigesetzte CuX-Spezies wird in den Kupfercyclus reintegriert und kann für die Erzeugung weiterer Kupferacetylide genutzt werden. Im nächsten Schritt wird die finale reduktive Eliminierung durch die *trans-cis*-Isomerisierung des Palladium(II)-Komplexes vorbereitet (IV). Der Katalysecyclus wird durch die reduktive Eliminierung unter Freisetzung des Kupplungsprodukts finalisiert (V). Die dabei regenerierte Palladium(0)-Spezies steht eine Kreuzkupplungsreaktion zur Verfügung (Abbildung 21).

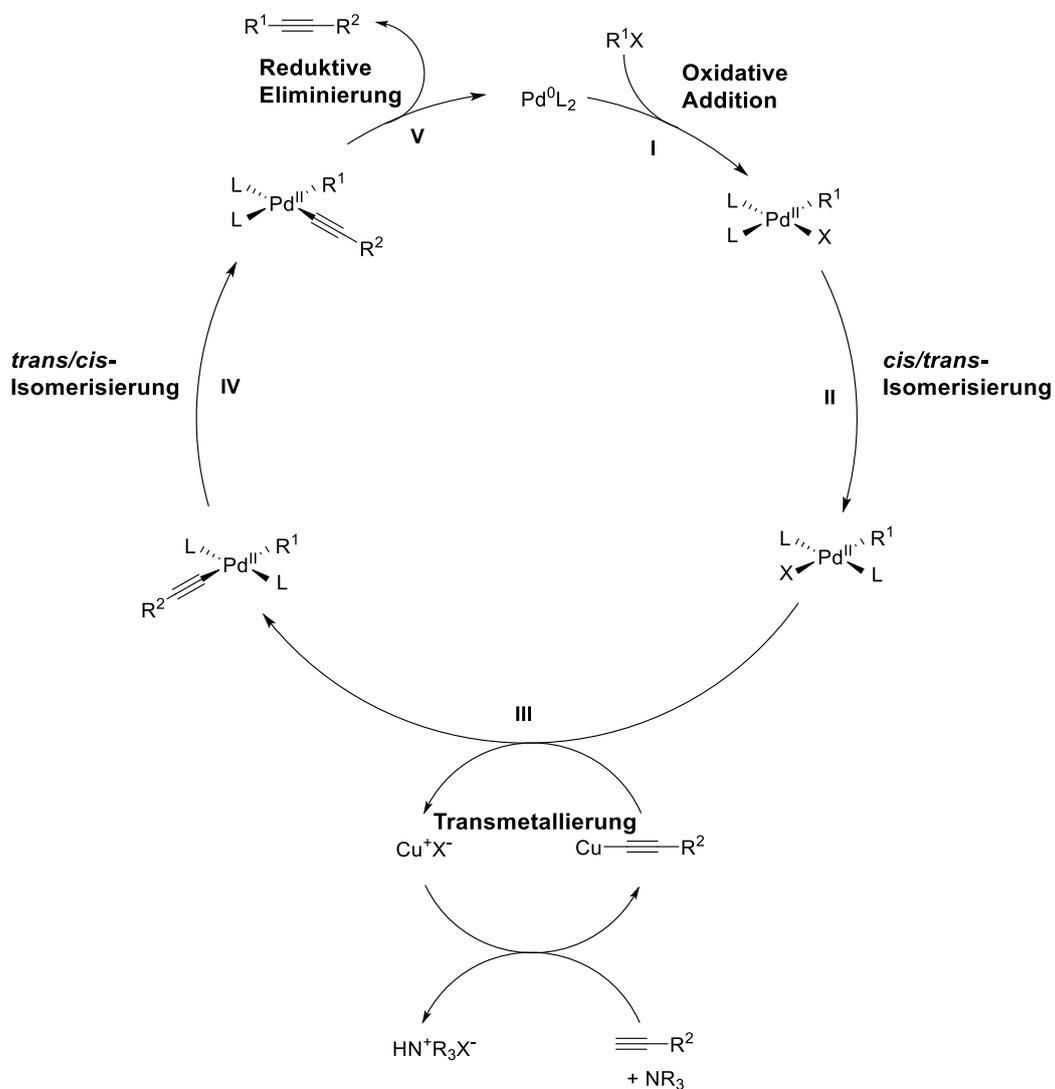


Abbildung 21: Katalysecyclus der Palladium-Kupfer-(co)katalysierten *Sonogashira*-Kupplung.

4.3.3 Buchwald-Hartwig-Arylaminierung

Palladiumkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen können nicht nur zur C-C-Bindungsknüpfung genutzt werden, sondern ermöglichen auch die Bildung von C-N-Bindungen. Erste Untersuchungen auf diesem Gebiet reichen in das 1983 zurück, wo *Kosugi, Kameyama und Migita* zunächst Brombenzol mit tertiären Aminen kuppeln konnten.^[176] Dieses Konzept konnte später von *Buchwald* und *Hartwig* zur Knüpfung von C-N-Bindungen zwischen diversen aromatischen und aliphatischen Aminen mit Arylhalogeniden, -triflaten, oder -tosylaten erweitert werden.^[177, 178]

Auch in diesem Fall kann der Mechanismus über einen für Kreuzkupplungsreaktionen typischen Katalysezyklus beschrieben werden (Abbildung 22). Analog zu anderen Kreuzkupplungsreaktionen muss zunächst eine reaktive Palladium(0)-Spezies generiert werden. Dabei handelt es sich wie bereits beschrieben um eine 14-Valenzelektronenspezies bzw. um eine im Gleichgewicht stehende noch reaktivere 12-Valenzelektronenspezies. Die folglich nur mit einem Liganden funktionalisierte Palladium-Spezies kann durch den Einsatz von sterisch anspruchsvollen Liganden erhalten werden. Es eignen sich vor allem substituierte Phosphane, welche jedoch aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit eine eingeschränkte Stabilität aufweisen. Eine Lösung liefert nach *Fu* die Verwendung von tertiären Phosphoniumsalzen, wie Tri-*tert*-butylphosphoniumtetrafluorborat.^[179] Ausgehend vom reaktiven Palladium(0)-Komplex kommt es zunächst zu einer Oxidativen Addition des Arylhalogenids unter Bildung des stabilen trigonal-planaren Komplexes (I). Im nächsten Schritt koordiniert das nucleophile Amin an die Palladium-Spezies (II). Der erhaltene positive geladene Komplex wird daraufhin in Gegenwart der zugesetzten Base dehydrohalogeniert (III). Der Zyklus wird über eine Reduktive Eliminierung unter Freisetzung des Kreuzkupplungsprodukts geschlossen (IV).

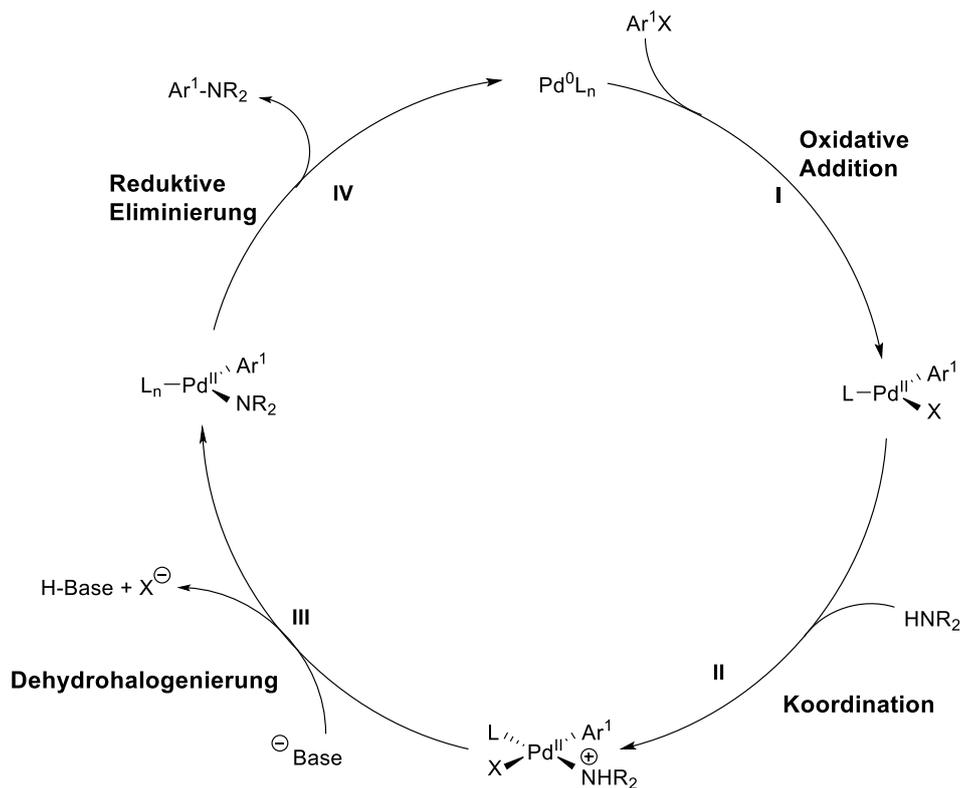


Abbildung 22: Katalysezyklus der palladiumkatalysierten *Buchwald-Hartwig-Arylaminierung*.

Alternativ zur *Buchwald-Hartwig-Arylaminierung* kann die Knüpfung von C-N-Bindungen auch mittels *Ullmann-Kupplung* erfolgen.^[180] Da die klassischen Reaktionsbedingungen neben stöchiometrischen Mengen Kupfer lange Reaktionszeiten und hohe Temperaturen erfordern, sind die palladiumkatalysierten Alternativen häufig zu bevorzugen. Nichtsdestotrotz lässt sich die Substratvielfalt von Diarylaminen insbesondere durch optimierte Varianten der *Ullmann-Kupplung* deutlich erweitern.

4.3.4 *Ullmann-Kupplung*

Kupferkatalysierte Arylierungsreaktionen unter Knüpfung von C-C- und C-Heteroatom-Bindungen sind in der Literatur eng mit dem Namen *Ullmann* verbunden und gehen bereits auf das Jahr 1903 zurück.^[181] Im Rahmen einer „klassischen“ *Ullmann-Kupplung* konnten zunächst symmetrische Biaryle ausgehend von Aryliodiden kupferkatalysiert aufgebaut werden. In den Folgejahren konnte das Konzept erfolgreich auf Heteroatome übertragen werden, sodass der Zugang zu wichtigen Substanzklassen wie *N-Arylaminen*, *Diarylethern* und *Amiden* erhalten werden konnte.^[182-184] Diese Reaktionen werden häufig unter *Ullmann-Typ* Reaktionen bzw. *Ullmann-Kondensationen* zusammengefasst und wurden später aufgrund drastischer Reaktionsbedingungen und einer limitierten Substanzdiversität durch palladiumkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen ersetzt. Insbesondere erfordern *Ullmann-*

Reaktionen hohe Reaktionstemperaturen, Reaktionszeiten unter Verwendung von starken Basen und stöchiometrischen Mengen an Kupfer. Weitere limitierende Faktoren sind die schlechte Löslichkeit der Kupfer-Komponenten und die Beschränkung auf den Einsatz von elektronenarmen Aromaten.^[183]

Seit dem Beginn des 21. Jahrhunderts erlebt die *Ullmann*-Reaktion jedoch eine Renaissance.^[185] Durch die Entwicklung neuartiger Kupfer-Liganden-Systeme konnte das Substratspektrum unter gleichzeitiger Reduktion der Reaktionstemperaturen unter Verwendung von nun katalytischen Mengen Kupfer bedeutend erweitert werden. Moderne Ligandensysteme ermöglichen sogar eine Reaktionsführung in wässrigen Medien unter Berücksichtigung der Enantioselektivität.^[186, 187] Prominente Vertreter sind bidentate Stickstoffliganden auf Basis von Phenanthrolinen und Carbenen, sodass sogar selektive *N/O*-Arylierungen möglich werden.^[183] Im Gegensatz zu den palladiumkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen ist der Reaktionsmechanismus der *Ullmann*-Kupplung nicht vollständig aufgeklärt, sodass unterschiedliche plausible mechanistische Szenarien diskutiert werden (Abbildung 23).^[188] Neben einem möglichen radikalischen Mechanismus über SET-Prozesse sind vor allem analog zu Kreuzkupplungsreaktionen Katalysezyklen denkbar, die über reaktive Kupfer(I)- und Kupfer(III)-Spezies verlaufen. Die zu Beginn des Katalysezyklus vorliegende koordinativ ungesättigte Kupfer(I)-Spezies kann ausgehend von einem Präkursor generiert werden. Alternativ ist auch eine direkte Verwendung von Kupfersalzen, wie Kupfer(I)-iodid möglich. Die Kupplungsreaktion kann nach zwei möglichen Reaktionspfaden verlaufen. Wie bei Kreuzkupplungsreaktionen kann der Katalysezyklus mit einer Oxidativen Addition eines Arylhalogenids an die Kupfer(I)-Spezies beginnen (I). Es folgt eine basenvermittelte nucleophile Substitution, wodurch das Nucleophil auf den Kupfer-Komplex übertragen wird (II). Über eine abschließende Reduktive Eliminierung wird der Katalysezyklus unter Bildung des Kupplungsprodukts und gleichzeitiger Regenerierung der Kupfer(I)-Spezies geschlossen. Mechanistische Studien sprechen jedoch für einen wahrscheinlicheren alternativen Reaktionspfad beginnend mit einer nucleophilen Koordination unter Bildung einer Kupfer(I)-Spezies (a). Die Aktivierung des Arylhalogenids stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Im nachfolgenden kommt es zu einer Oxidativen Addition des Arylhalogenids an die aktivierte Kupfer(I)-Spezies (b), bevor der Katalysezyklus analog zum alternativen Pfad über eine Reduktive Eliminierung finalisiert wird.

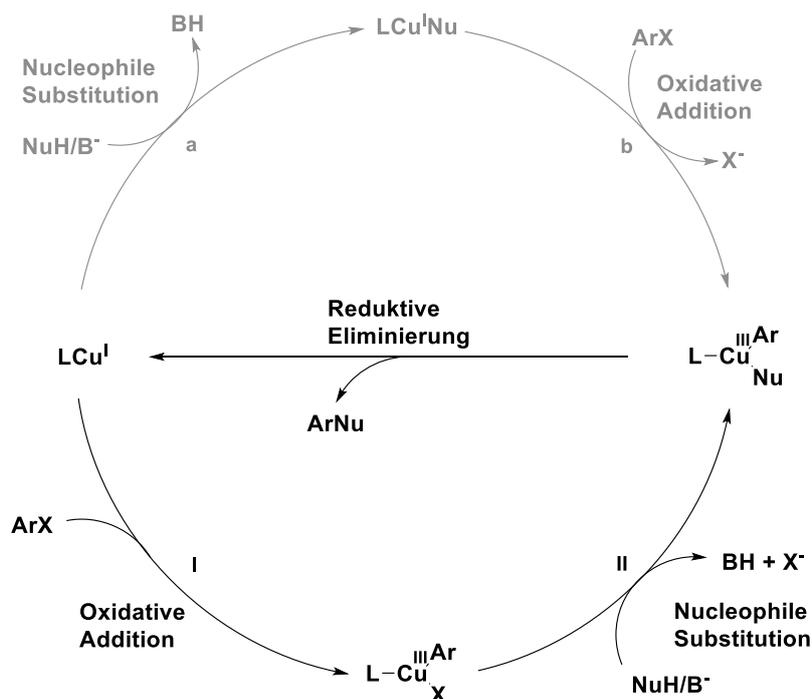


Abbildung 23: Katalysezyclus der kupferkatalysierten *Ullmann*-Kupplung.

4.3.5 Heck-Reaktion

Die Knüpfung von C-C-Bindungen mittels palladiumkatalysierter Kreuzkupplungsreaktionen ermöglicht auch die Einführung von internen Olefinen. Die Kupplung von Alkyl- und Arylhalogeniden mit Olefinen wurde erstmals von *Heck* im Jahr 1972 beschrieben. ^[189] Daneben lieferte auch *Mizoroki* wichtige Beiträge zur palladiumvermittelten Alkenylierung von Iodbenzol. ^[190] Aufgrund der umfassenden Aufklärung des zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus und der stetigen Erweiterung der Substanzbibliothek wurde *Heck* gemeinsam mit *Suzuki* und *Negishi* 2010 mit dem Nobelpreis honoriert. ^[164]

Bei Betrachtung des von *Heck* postulierten Katalysezyklus¹ wird die Verwandtschaft zu anderen Kreuzkupplungsreaktionen, wie der *Suzuki*-Kupplung deutlich (Abbildung 24). Jedoch ergeben sich aufgrund der als Substrate eingesetzten Olefine einige mechanistische Besonderheiten. Die zunächst verlaufende Oxidative Addition des Arylhalogenids an die koordinativ ungesättigte Pd(0)-Spezies ist charakteristisch für Kreuzkupplungsreaktionen und führt zum *cis*-Additionsprodukt (I). Im nächsten Schritt koordiniert das Olefin zunächst an den Palladium(II)-Komplex. Diese Sequenz ersetzt die u.a. in der *Suzuki*-Kupplung unter Zuhilfenahme der entsprechenden metallorganischen Verbindung verlaufende Transmetallierung. Die Koordination des Olefins kann durch die Dissoziation eines Liganden aus dem nach der Oxidativen Addition erhaltenen Komplex (I) beschleunigt werden. Daraufhin wird die C-C-Bindung im Sinne einer stereospezifischen *syn*-Insertion des Olefins in die C-Pd-

Bindung eingeführt (III). Vorbereitend auf die anschließende *syn*- β -Hydrid-Eliminierung kommt es zunächst zu einer Rotation um die C-C-Bindung innerhalb des Palladium(II)-Komplexes, wodurch das β -ständige Wasserstoffatom in *syn*-Orientierung zum Palladium gebracht wird (IV). Bedingt durch sterische Wechselwirkungen wird nach der *syn*- β -Hydrid-Eliminierung (V) selektiv das (*Z*)-Olefin erhalten, welches an den Palladium-Komplex koordiniert. Der Katalysezyklus wird schließlich durch die eingesetzte Base im Rahmen einer reduktiven Eliminierung unter Regenerierung der aktiven Pd(0)-Spezies geschlossen (VI).

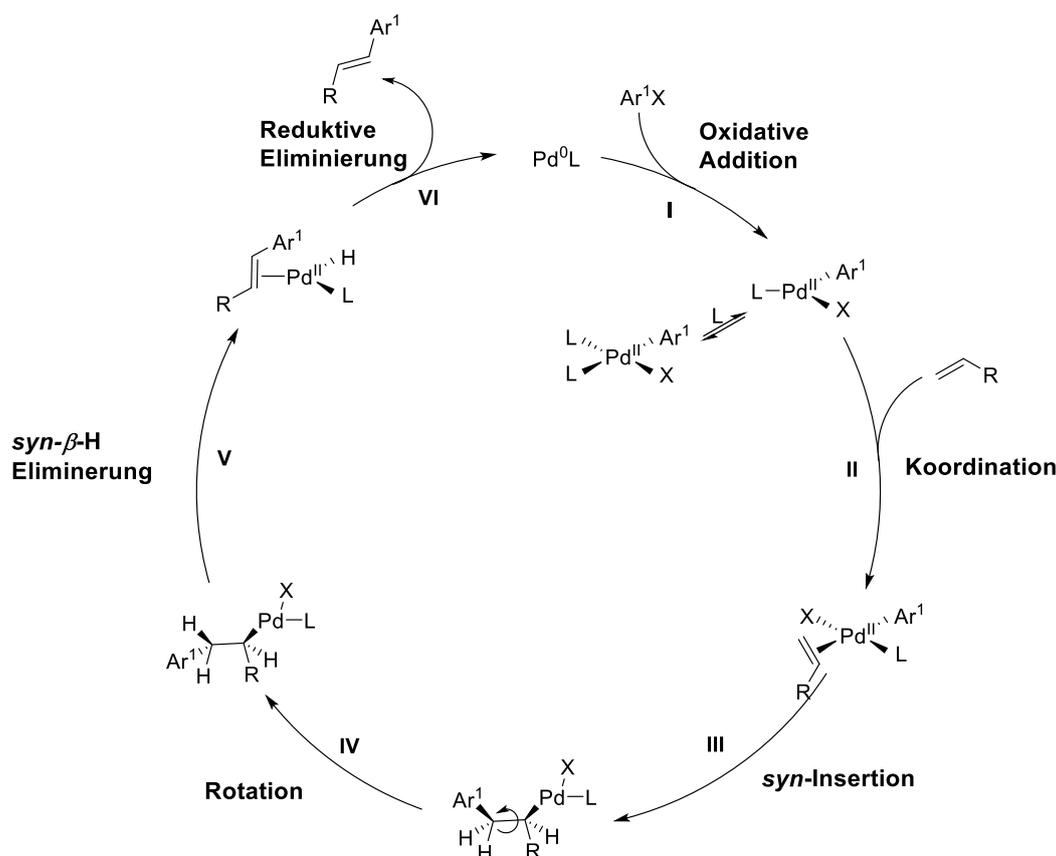
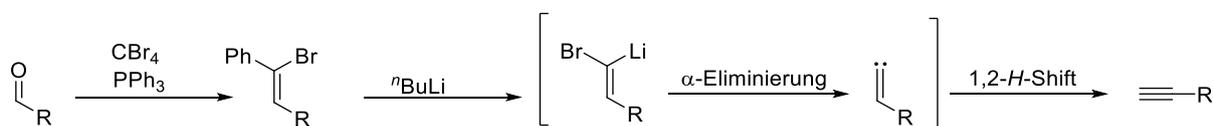


Abbildung 24: Katalysezyklus der palladiumkatalysierten Heck-Kupplung.

Die Anwendungsgebiete der Heck-Kupplung können durch Variation der Katalysatoren und der Liganden gezielt erweitert werden. So können ausgehend von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen komplexe konjugierte π -Systeme erhalten werden, welche sogar in Eintopf-Sequenzen mit weiteren Reaktionen, wie der Suzuki-Kupplung oder der Knoevenagel-Kondensation kombiniert werden können. [191, 192]

4.3.6 Carbonyl-Alkin-Transformationen

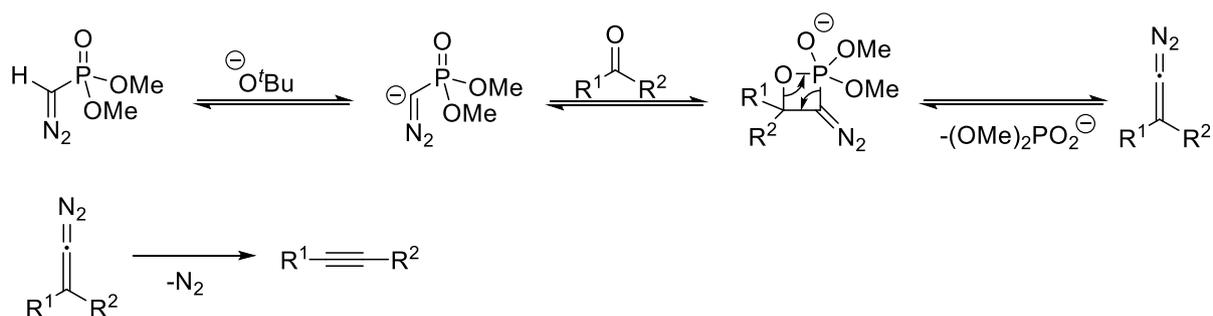
Die Darstellung von Alkinen ist alternativ zur *Sonogashira*-Kupplung über die direkte Transformation von Aldehyden und Ketonen möglich. In den 1970er Jahren entwickelten *Corey* und *Fuchs* eine zweistufige Reaktionssequenz zur Synthese von terminalen Alkinen ausgehend von Aldehyden.^[193] Dabei wird der Aldehyd zunächst im Rahmen einer *Wittig*-Reaktion mit Tetrabromkohlenstoff in das entsprechende Dibromalken transformiert. Das erhaltene Intermediat kann in Gegenwart einer starken Base, wie ⁿButhyllithium zum Alkin umgesetzt werden. Über Deuterierungsexperimente konnte gezeigt werden, dass die Bildung des Alkins über eine Vinylcarben-Zwischenstufe erfolgt und durch eine *Fritsch-Buttenberg-Wiechell*-Umlagerung finalisiert wird (Schema 24).^[194]



Schema 24: Synthese von terminalen Alkinen mittels *Corey-Fuchs*-Reaktion.

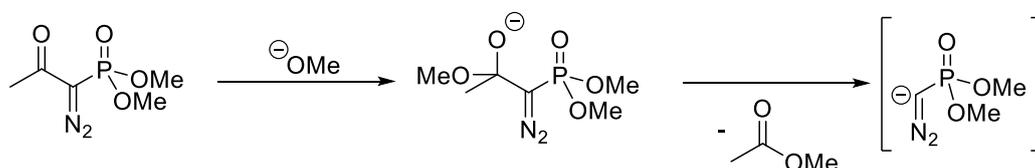
Die Bandbreite der *Corey-Fuchs*-Reaktion wird vor allem durch die stark basischen Reaktionsbedingungen limitiert. So ist die Methode für enolisierbare Aldehyde und Ketone aufgrund bevorzugter Nebenreaktionen wie der Aldol-Kondensation ungeeignet.^[195]

Als Alternative konnte *Gilbert* im Jahr 1982 zeigen, dass Aldehyde und Ketone in Gegenwart von Diazophosphonaten unter basischen Bedingungen zu den entsprechenden Alkinen umgesetzt werden können.^[196] Das in der Literatur unter dem *Seyferth-Gilbert*-Reagenz bekannte Dimethyl(diazomethyl)phosphonat wird in Gegenwart einer starken Base deprotoniert und führt zur Bildung eines stabilisierten Diazophosphonylcarbanions. Analog zur *Wittig*-Reaktion bzw. zur *Horner-Wadsworth-Emmons*-Reaktion reagiert das Carbanion im Sinne einer [2+2]-Cycloaddition über ein Oxaphosphetan zum Olefin. Das gebildete instabile Diazoketen wird abschließend unter Stickstoffextrusion über eine 1,2-Umlagerung zum Alkin transformiert (Schema 25).^[196]



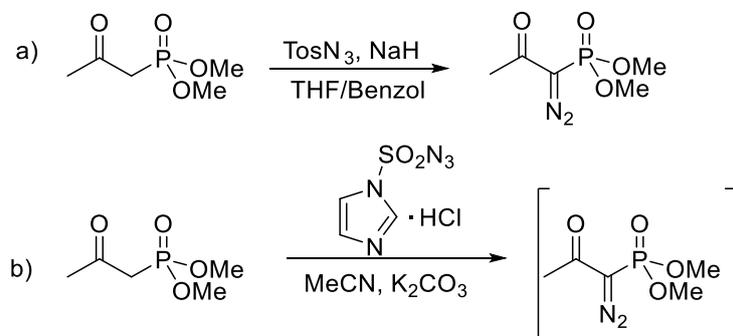
Schema 25: Synthese von Alkinen ausgehend von Ketonen nach *Gilbert* und *Seyferth*.

Die Synthese von Alkinen unter Verwendung des *Seyferth-Gilbert*-Reagenzes ist aufgrund der schwierigen synthetischen Zugänglichkeit des Reagenzes, der eingeschränkten Stabilität und der weiterhin unpraktischen Reaktionsbedingungen verbesserungswürdig. ^[195] Einen entscheidenden Beitrag zur milden Alkinyntese leisteten in den 1990er Jahren *Ohira* und *Bestmann*. Sie erkannten, dass das nach erfolgter Deprotonierung des *Seyferth-Gilbert*-Reagenzes gebildete stabilisierte Carbanion aus einem alternativen Präkursor zugänglich ist. ^[197] So kann das Carbanion ausgehend vom *Ohira-Bestmann*-Reagenz unter milden Bedingungen erhalten werden, sodass in Gegenwart einer methanolischen Kaliumcarbonat-Lösung das Carbanion bereits bei Raumtemperatur über eine Acylspaltung generiert werden kann (Schema 26).



Schema 26: Generierung des Diazophosponylcarbanions ausgehend vom *Ohira-Bestmann*-Reagenz.

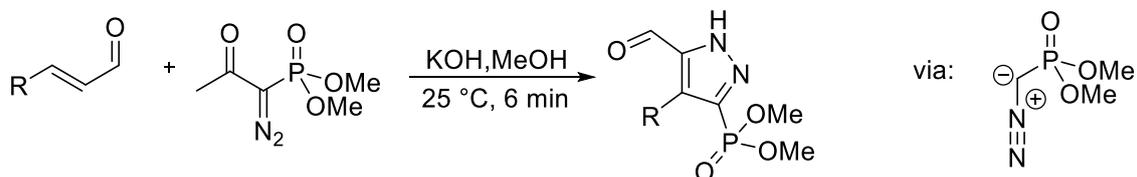
Mit der Etablierung des *Ohira-Bestmann*-Reagenzes konnte die Bandbreite der Aldehyd bzw. Keton-Alkin-Transformationen signifikant erweitert werden, sodass unter den nun milden Reaktionsbedingungen sogar Carbonylgruppen mit α -aciden Protonen umgesetzt werden können. ^[195] Ein weiterer großer Vorteil ergibt sich aus den vielfältigen einfachen Synthesemöglichkeiten des *Ohira-Bestmann*-Reagenzes. Ausgehend vom Phosphonat, welches wiederum über die *Michaelis-Arbusov*-Reaktion zugänglich ist, kann das *Ohira-Bestmann*-Reagenz in Gegenwart von Natriumhydrid und Tosylazid erhalten werden. ^[198, 199] Alternativ ist auch die *in situ* Generierung mit Imidazol-1-sulfonylazid Hydrochlorid und Kaliumcarbonat nach *Kristensen* möglich (Schema 27). ^[200]



Schema 27: Synthese des *Ohira-Bestmann*-Reagenzes nach *Vandewalle* und *in situ* nach *Kristensen*.

Die mannigfaltigen Anwendungsmöglichkeiten der *Ohira-Bestmann*-Reaktion werden durch den 1,3-Dipolcharakter des Diazophosponylcarbanions limitiert. So wird in Gegenwart von α -

β -ungesättigten Carbonylverbindungen die bevorzugte Bildung von substituierten Pyrazolen beobachtet (Schma 28).^[201]



Schema 28: 1,3-Dipolare Cycloaddition des *Ohira-Bestmann*-Reagenzes zur Darstellung substituierter Pyrazole.

4.4 Experimentelle Methoden

4.4.1 UV/Vis-Spektroskopie

Das Absorptionsverhalten von organischen Molekülen bei der Bestrahlung mit elektromagnetischer Strahlung des sichtbaren bzw. ultravioletten Lichts (200 – 800 nm) kann mithilfe der UV/Vis-Spektroskopie untersucht werden. Definitionsgemäß ergibt sich die Absorption A nach Anregung mit Licht definierter Wellenlänge λ aus dem logarithmierten Intensitätsverhältnis des eingestrahnten Lichtstrahls (I_0) und dem nach Passieren des Mediums abgeschwächten Lichtstrahls (I) (Gleichung 1).^[202]

$$A(\lambda) = \log \frac{I_0}{I} \quad (1)$$

Durch das Bestrahlen mit energiereicher elektromagnetischer Strahlung können unterschiedliche Übergänge induziert werden. Während die Anregung von Rotations- und Schwingungsübergängen mittels IR-Strahlung erfolgt, können mittels UV/Vis-Spektroskopie vor allem elektronische Übergänge in organischen Molekülen beobachtet werden. Dabei können nur diejenigen Übergänge induziert werden, welche die Resonanzbedingung erfüllen. Die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und einem angeregten Zustand muss stets der Energie der absorbierten Strahlung entsprechen. Prinzipiell können abhängig vom untersuchten Chromophor elektronische Übergänge zwischen den σ -, π -, n -Orbitalen und den jeweiligen antibindenden Orbitalen (σ^* , π^*) erfolgen (Abbildung 25).

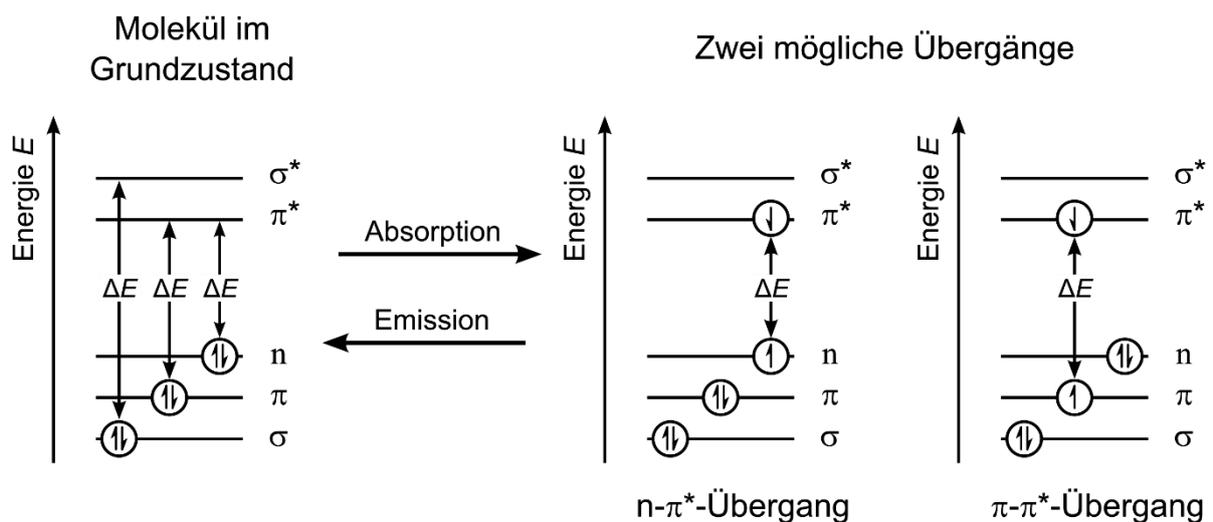


Abbildung 25: Elektronische Übergänge in der UV/Vis-Absorptionsspektroskopie.^[202]

Nach der Aufnahme der Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung verweilt das Molekül nur temporär im angeregten Zustand. Bei der Relaxation in den Grundzustand wird die aufgenommene Energie wieder abgegeben. Dabei kann die Energie in Form von strahlenden Prozessen oder strahlungslosen Prozessen abgegeben werden.

Die Detektion von UV/Vis-Spektren erfolgt mithilfe eines Zweistrahl-Spektrophotometers. Die gelöste Probe befindet sich dabei in einer Küvette, welche durch eine Lichtquelle bestrahlt wird. Der gesamte UV/Vis-Bereich wird dabei durch die Verwendung einer Halogen- und Deuteriumlampe abgedeckt. Parallel erfolgt die Bestrahlung des reinen Lösungsmittels in einer Küvette im Referenzkanal. Dabei muss darauf geachtet werden, dass der Absorptionsbereich des Lösungsmittels nicht im Messfenster liegt (UV-Cutoff). Bevor der polychromatische Lichtstrahl auf die Probe trifft, erfolgt die spektrale Aufspaltung und Selektierung des Lichts durch einen Monochromator. Der monochromatische Lichtstrahl der Intensität (I_0) trifft auf die Probe und wird infolge der Absorption geschwächt. Der von der Probe durchgelassene Anteil der elektromagnetischen Strahlung (I) wird durch einen Photodiodendetektor registriert (Abbildung 26).

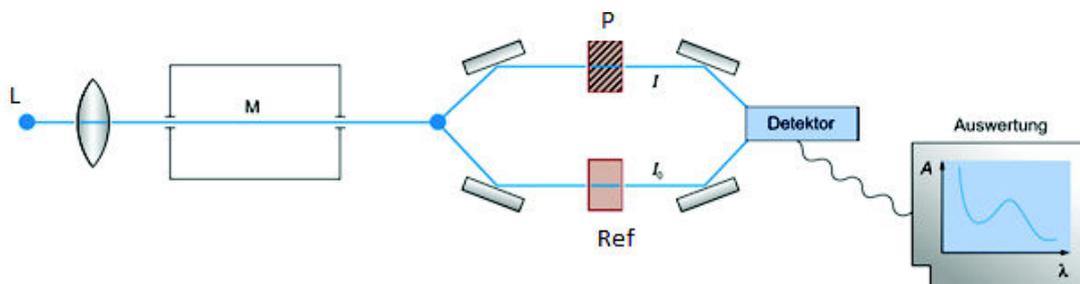


Abbildung 26: Schematischer Aufbau eines UV/Vis-Spektroskopie Experiments.

Die Absorption eines organischen Moleküls lässt sich mithilfe des wellenlängenabhängigen molaren Absorptionskoeffizienten $\varepsilon(\lambda)$ quantifizieren. Dabei kann gemäß dem *Lambert-Beer'schen*-Gesetz ein linearer Zusammenhang zwischen der Absorption, der Schichtdicke der Küvette d und der Konzentration der Probe c formuliert werden (Gleichung 2). Diese Annahme gilt jedoch nur für stark verdünnte Lösungen, sodass die experimentellen Bestimmungen des molaren Absorptionskoeffizienten Konzentrationen im mikromolaren Bereich erfordern.

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot d \quad (2)$$

Zur experimentellen Bestimmung des molaren Absorptionskoeffizienten einer Probe wird zunächst die Absorption einer Messreihe einer Probenlösung mit definierten unterschiedlichen

Konzentrationen ermittelt. Die lineare Regression liefert eine Gerade deren Steigung dem molaren Absorptionskoeffizienten entspricht.

4.4.2 Fluoreszenzspektroskopie

Durch die Aufnahme von Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung erfolgt die Anregung eines Moleküls vom Grundzustand S_0 in den angeregten Zustand S_n . Aufgrund der höheren energetischen Lage verweilt das Molekül nur temporär im angeregten Zustand, wobei bei Relaxation in den Grundzustand die aufgenommene Energie wieder abgegeben wird. Allgemein kann die Energie in Form von strahlenden Prozessen oder in Form von strahlungslosen Prozessen abgegeben werden (Abbildung 27). Zu den strahlenden Prozessen zählen die Fluoreszenz und die Phosphoreszenz. Die Fluoreszenz beschreibt die Energieabgabe von einem angeregten Singulett-Zustand S_n in den Grundzustand S_0 unter Erhalt der Spinmultiplizität. Bei der Phosphoreszenz erfolgt die Relaxation aus einem angeregten Triplett-Zustand T_n . Dieser Prozess ist aufgrund der parallelen Spins gemäß der Auswahlregeln verboten. Folglich liegen die Lebensdauern der Phosphoreszenz organischer Moleküle im Millisekundenbereich und sind damit deutlich längerlebig als die Fluoreszenz (Nanosekundenbereich).^[203]

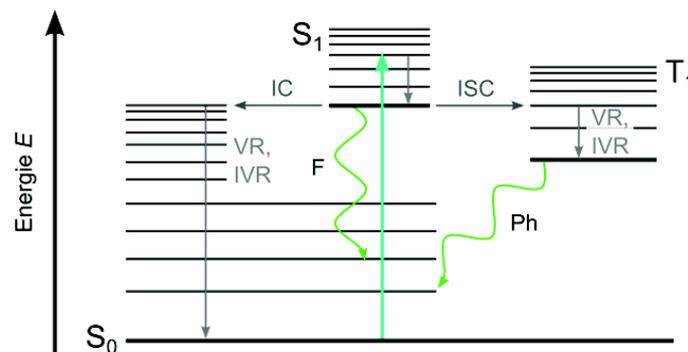


Abbildung 27: Darstellung der Prozesse im angeregten Zustand anhand eines *Jablonski*-Schemas. Dabei stehen wellige Pfeile für strahlende Prozesse (F: Fluoreszenz, Ph: Phosphoreszenz) und die grauen Pfeile für die nichtstrahlenden Prozesse (IC: Internal Conversion, ISC: Intersystem Crossing, VR: Schwingungsrelaxation und IVR: Intramolekulare Vibrational Redistribition).

Ein Vergleich des Fluoreszenzspektrums und der entsprechenden Absorptionsspektren offenbart eine bathochrome Verschiebung des Fluoreszenzspektrums. Folglich ist die Energie des emittierten Lichts geringer als die Energie des zur Anregung des Moleküls eingestrahlten Lichts. Diese Beobachtung deckt sich mit der *Kasha*-Regel, wonach die Emission elektromagnetischer Strahlung stets aus dem niedrigsten angeregten Zustand einer gegebenen Multiplizität erfolgt.^[204] Die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs korreliert mit dem

Überlapp der entsprechenden Wellenfunktionen der beteiligten Zustände und mit den Energiedifferenzen (Energilückengesetz), sodass ein größerer Überlapp zu einem rascheren und somit wahrscheinlicheren Übergang führt. Entsprechend relaxiert das Elektron in der Regel vor der Rückkehr in den Schwingungsgrundzustand über strahlungslose Prozesse in den Grundzustand des angeregten Zustands. Zu den strahlungslosen Prozessen zählen das *intersystem crossing* (ISC), welches unter Spinumkehr erfolgt und die *internal conversion* (IC) unter Erhalt des Spins. Die Energie wird anschließend in Form von Rotationen, Schwingungen und Wärme abgegeben. Dieser Energieverlust kann anhand des Stokes-Shifts $\Delta\tilde{\nu}$ beschrieben werden, welcher aus der Differenz des Absorptionsmaximums $\lambda_{max, Abs}$ und des Emissionsmaximums $\lambda_{max, Em}$ berechnet werden kann (Gleichung 3).^[205]

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda_{max, Abs}} - \frac{1}{\lambda_{max, Em}} \quad (3)$$

Die Relaxation in den niedrigsten angeregten Zustand über nichtstrahlende Prozesse ist stark von der Umgebung des Moleküls abhängig. Dabei kann das Lösungsmittel abhängig von seiner Polarität einen angeregten Zustand stabilisieren bzw. destabilisieren. Führt die Zunahme der Solvenspolarität zu einer bathochromen Verschiebung der Fluoreszenz, so wird von einer positiven Emissionssolvatochromie gesprochen, während eine hypsochrome Verschiebung der Fluoreszenz einer negativen Emissionssolvatochromie entspricht.^[206]

Die Fluoreszenz organischer Moleküle lässt sich u.a. über die Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_F quantifizieren. Definitionsgemäß entspricht sie dem Verhältnis der emittierten Photonen zu den absorbierten Photonen. Die Messung kann dabei klassisch nach der Relativmethode unter Zuhilfenahme von Fluoreszenzstandards mit bekannter Fluoreszenzquantenausbeute erfolgen. Die Berechnung erfolgt gemäß Gleichung 4.

$$\Phi_{F, Probe} = \Phi_{F, Ref} \cdot \frac{\int F_{Probe}(\lambda) d\lambda}{\int F_{Ref}(\lambda) d\lambda} \cdot \frac{A_{Ref}(\lambda_{exc})}{A_{Probe}(\lambda_{exc})} \quad (4)$$

Dabei werden durch $\Phi_{F, Probe}$ und $\Phi_{F, Ref}$ die Fluoreszenzquantenausbeuten der Probe und der Referenz beschrieben. Die Absorptionen der Probe und der Referenz bei der Anregungswellenlänge λ_{exc} werden mit $A_{Probe}(\lambda_{exc})$ und $A_{Ref}(\lambda_{exc})$ abgekürzt. Die Intensität der Fluoreszenz wird durch die Integration der Fluoreszenzspektren der Probe und der Referenz $F_{Probe}(\lambda)$, $F_{Ref}(\lambda)$ über den Messbereich bestimmt.^[207] Für eine genaue Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute müssen die Absorptions- und Emissionsspektren der Probe und der Referenz in einer ähnlichen Größenordnung liegen. Alternativ kann die Fluoreszenzquantenausbeute auch absolut mithilfe einer Ulbricht-Kugel bestimmt werden.^[208] Insbesondere eignet sich diese Methode zur Ermittlung von

Fluoreszenzquantenausbeuten im Festkörper, da die Quantenausbeuten der Fluoreszenzstandards nur in Lösung tabelliert sind.

Die Detektion der Fluoreszenz erfolgt mittels eines Fluoreszenzspektrometers. Generell ähnelt der experimentelle Aufbau eines Fluoreszenzspektrometers dem Aufbau eines UV/Vis-Spektrometers. Unterschiede gibt es jedoch in der Anordnung der Komponenten. Die Detektion der Fluoreszenz erfolgt im 90° Winkel zum Anregungslicht, sodass die Detektion von Streuung und Reflexion des Anregungslichts minimiert wird (Abbildung 28).

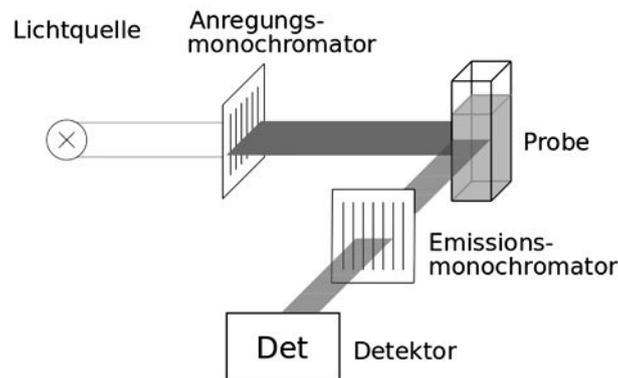


Abbildung 28: Schematischer Aufbau eines Fluoreszenz-Spektroskopie Experiments.

4.4.3 Gelpermeationschromatographie

Die Gelpermeationschromatographie (GPC) ist ein flüssigchromatographisches Verfahren zur Charakterisierung von Makromolekülen, Polysacchariden, (Bio)polymeren und Proteinen. ^[209] Sie ermöglicht in erster Linie die Bestimmung von Molekulargewichten und Molekulargewichtverteilungen. Hierfür wird die gelöste Probe über ein Injektionsventil auf die mit porösen Materialien gepackte Säule (stationäre Phase) geleitet. In der Regel handelt es sich hierbei um Copolymere, die durch Quervernetzungen die Poren gewünschter Größe bilden. Das Trennungsprinzip erfolgt dabei nach der Größe der gelösten Moleküle, sodass in der Literatur auch häufig von der Größenausschlusschromatographie (SEC) gesprochen wird. Abhängig von der Molekülgröße benötigen die gelösten Moleküle unterschiedlich lange, um die stationäre Phase zu passieren und den Detektor zu erreichen. Kleinere Moleküle können durch die Poren der Säule diffundieren, sodass ihnen ein größeres Diffusionsvolumen zur Verfügung steht. Größere Moleküle sind hingegen nicht in der Lage durch das Säulenmaterial zu penetrieren und werden aufgrund der kürzeren Retentionszeiten rascher detektiert. Da der Trennungsprinzip rein entropisch getrieben ist, müssen etwaige Wechselwirkungen der Probe mit der stationären Phase vermieden werden. Die Detektion der Probenlösung erfolgt in der Regel mittels eines UV-Detektors oder eines Brechungsindex-Detektors (Abbildung 29). ^[210]

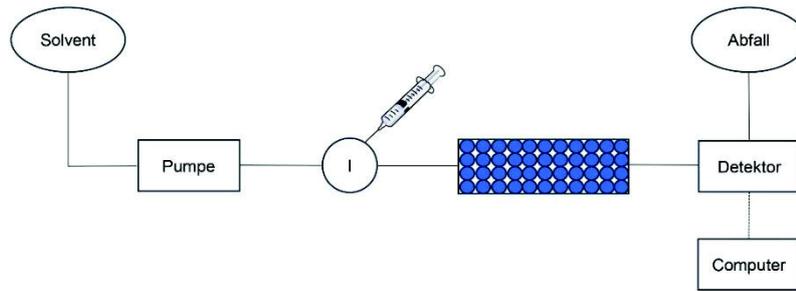


Abbildung 29: Schematischer Aufbau eines GPC-Experiments.

Das Messsignal der Probe wird in einem Eluogramm detektiert, wobei die Intensität des Messsignals gegen das Eluationsvolumen aufgetragen wird. Zur Charakterisierung wird das Eluogramm gegen einen internen Standard, wie z.B. Polystyrol referenziert. Als Standard eignen sich Polymere bekannter Molekulargewichte mit vergleichbaren Eigenschaften zur untersuchten Probe. Die dafür erforderliche Kalibrierkurve des internen Standards muss dabei vorweg aufgenommen werden. Dafür werden die Eluationsvolumina gegen den Logarithmus der molaren Masse aufgetragen. ^[211]

Polymere können abhängig von der gewählten Polymerisationsmethode unterschiedliche Molekulargewichtverteilungen zeigen. Diese werden über die Polydispersität \mathcal{D} quantifiziert. Kontrollierte Polymerisationen liefern monodisperse Polymere ($\mathcal{D} = 1$), sodass alle Moleküle in der Lösung das gleiche Molekulargewicht bzw. den gleichen Polymerisationsgrad aufweisen. Die Darstellung von monodispersen Polymeren ist jedoch *in vitro* nicht möglich, sodass die Polydispersität synthetischer Polymere stets $\mathcal{D} > 1$ ist.

Definitionsgemäß ergibt sich die Polydispersität aus dem Verhältnis des zahlenmittleren Molekulargewichts M_n und des gewichtsmittleren Molekulargewichts M_w (Gleichung 6).

$$M_n = \sum \frac{N_i M_i}{\sum N_i} \quad (4) \qquad M_w = \sum \frac{N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (5) \qquad D = \frac{M_w}{M_n} \quad (6)$$

Dabei entspricht M_i der molaren Masse der jeweiligen Monomereinheit i und N_i der Anzahl der Moleküle mit i Wiederholungseinheiten.

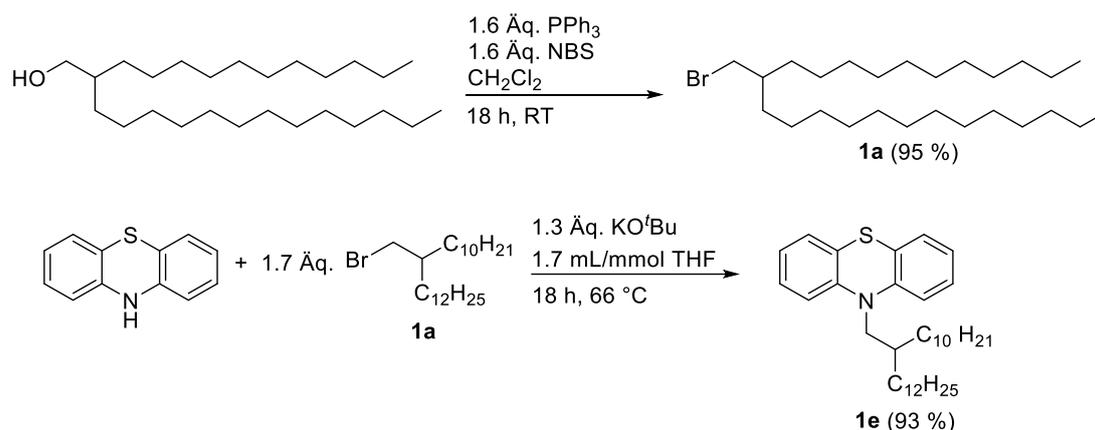
Enthält das untersuchte Polymer Fraktionen mit unterschiedlichen Molekulargewichten, so kann die GPC auch dazu genutzt werden die Fraktionen getrennt zu isolieren. Bei der so genannten Recycling-GPC durchläuft die Probe die oben beschriebenen Schritte der GPC mehrfach, sodass die Trennleistung vervielfacht werden kann. Die entsprechenden Fraktionen können im zusätzlich in den Cyclus integrierten Fraktionssammler gesammelt werden. ^[212, 213]

4.5 Ergebnisse und Diskussion

4.5.1 Phenothiazinyl-Merocyanin-substituierte Polyacetylene 8a-f

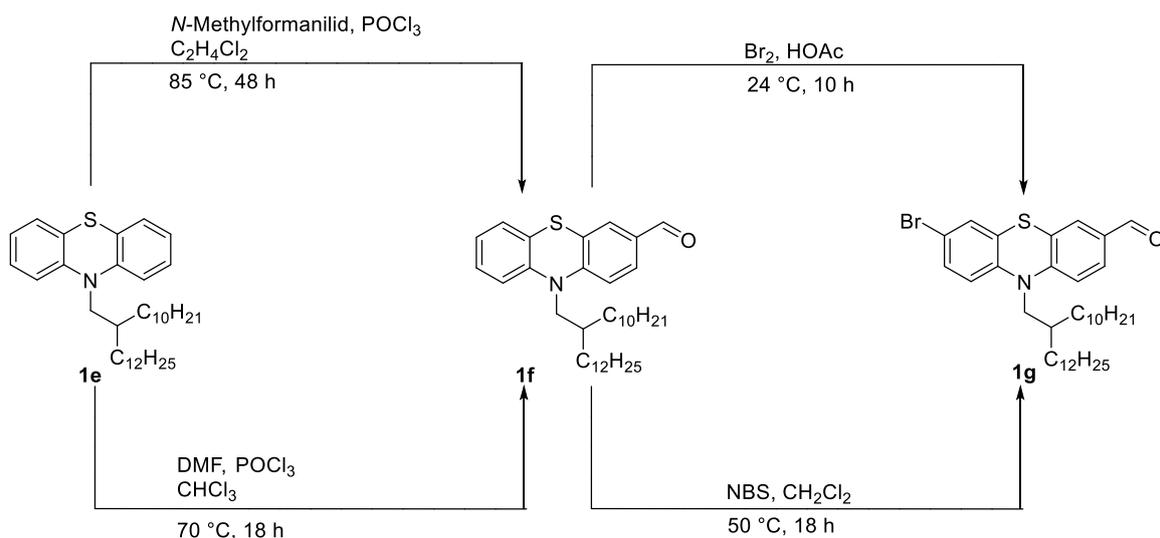
4.5.1.1 Monomersynthese und Polymerisation

Zur Darstellung der als Monomerbausteine eingesetzten Ethinyl-Phenothiazine **2a-f** konnte das von Meyer etablierte Konzept zur asymmetrischen Funktionalisierung des Phenothiazins in 3- und 7-Position genutzt werden.^[23] Als Ausgangsverbindung eignete sich der bifunktionelle Baustein des 7-Brom-10-(2-decyltetradecyl)-10H-phenothiazin-3-carbaldehyds (**1g**). Bereits im Rahmen der vorangegangenen Masterarbeit konnte der bekannten Löslichkeitsproblematik substituierter Oligophenothiazine und der als Zielverbindungen angestrebten Phenothiazinyl-substituierten Polyacetylene durch die Einführung eines löslichkeitsvermittelnden aliphatischen Schwabenschwanzes entgegengewirkt werden.^[23] Dieser konnte ausgehend vom kommerziell erhältlichen 2-Decyl-1-tetraecanol in Gegenwart von NBS und Triphenylphosphan nach literaturbekannter Vorschrift synthetisiert und mittels *Buchwald-Hartwig*-Arylaminierung mit 10H-Phenothiazin gekuppelt werden (Schema 29).



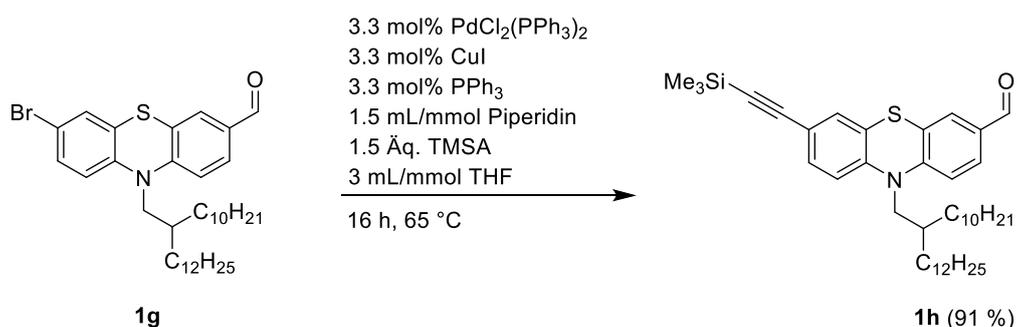
Schema 29: Zweistufige Reaktionssequenz zur Darstellung des *N*-alkylierten Phenothiazins ausgehend von 2-Decyl-1-tetradecanol mittels Bromierung mit NBS und nachfolgender *Buchwald-Hartwig*-Arylaminierung.

Nach Meyer erfolgte die Synthese des unsymmetrischen Bausteins **1g** über eine mehrstufige Reaktionssequenz ausgehend vom kommerziell erhältlichen 10H-Phenothiazin.^[214] Die Effizienz der Synthese konnte durch angepasste Reaktionsbedingungen der zugrundeliegenden Formylierungs-Bromierungs-Sequenz nach *Börüsa* erheblich gesteigert werden.^[215] Die Ausbeute der *Vilsmeier-Haack*-Reaktion konnte durch die Verwendung von DMF als Formylierungsagens statt *N*-Methylformanilid gegenüber Meyer von 58 % auf 90 % erhöht werden. Darüber hinaus konnte bei der anschließenden selektiven Bromierung des Phenothiazins in 3-Position molekulares Brom durch das leichter handhabbare NBS ersetzt werden (Schema 30).



Schema 30: Reaktionssequenzen zur Darstellung von 7-Brom-10-(2-decyltetradecyl)-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (**1g**) nach Meyer (oben) und Börüsh (unten).

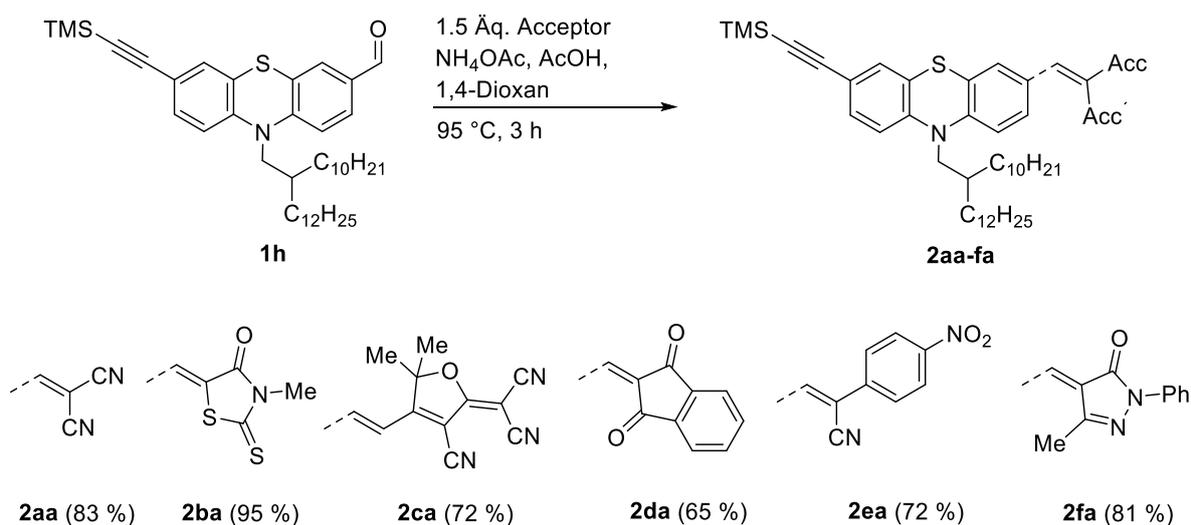
Der unsymmetrische Baustein **1g** ermöglichte die Einführung elektronenziehender Acceptoren mittels *Knoevenagel*-Kondensation über die Aldehyd-Gruppe in 3-Position und die gleichzeitige Alkinylierung des Phenothiazins mittels *Sonogashira*-Kupplung in 7-Position. Aufgrund der höheren Empfindlichkeit und der eingeschränkten Reaktivität Acceptor-substituierter Phenothiazine wurde zunächst der Präkursor im Rahmen einer *Sonogashira*-Kupplung mit TMSA umgesetzt. Das gewünschte Produkt konnte in quantitativen Ausbeuten isoliert werden (Schema 31).



Schema 31: Alkinylierung des unsymmetrischen Präkursors **1g** via *Sonogashira*-Kupplung.

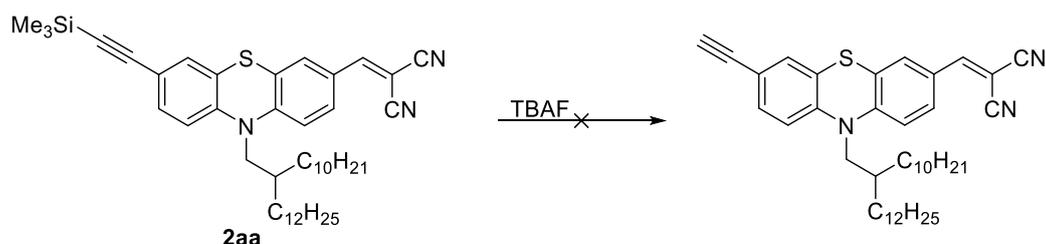
Durch das identische Polaritätsverhalten des Edukts und Produkts wurde die Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie erheblich erschwert. Entsprechend war die säulenchromatographische Trennung beider Komponenten nicht möglich, sodass die reine Isolierung von Verbindung **1h** einen quantitativen Umsatz erforderte. Dieser konnte lediglich nach Zugabe von Triphenylphosphan bei der *Sonogashira*-Kupplung erzielt werden. Im nächsten Schritt erfolgte die Funktionalisierung von Verbindung **1h** mit diversen Acceptoren mittels *Knoevenagel*-Kondensation nach Meyer.^[23] Aufgrund der bekannten

Oxidationsempfindlichkeit terminal alkylierter Phenothiazine und der damit erschwerten säulenchromatographischen Reinigung, sollte die Entschützung der TMS-Gruppe im letzten Schritt nach der *Knoevenagel*-Kondensation erfolgen. Die Acceptor-substituierten Phenothiazine konnten in guten Ausbeuten in Form von dunkelroten Harzen isoliert werden (Schema 32).



Schema 32: Synthese der Acceptor-substituierten Phenothiazine **2aa-fa** via *Knoevenagel*-Kondensation.

Zur Desilylierung TMS-substituierter Phenothiazine eignen sich neben nucleophilen Basen vor allem Fluorid-Quellen wie TBAF. Entsprechend sollte die Entschützung bei milden Bedingungen bereits nach 30 min in Gegenwart von TBAF in THF erfolgen (Schema 33). Analog zu den Vorstufen konnte der Reaktionsverlauf aufgrund identischer Polaritäten des geschützten und des terminalen Alkins nicht mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt werden, sodass die Desilylierungsreaktion über 24 h durchgeführt wurde. Bei der säulenchromatographischen Reinigung des Malodinitril-substituierten Derivats **2aa** ergaben sich jedoch unerwartete Schwierigkeiten. So konnte das sich auf der Säule befindende Produkt trotz stetiger Erhöhung der Polarität des Eluentengemisches nicht von der Säule gespült werden. Durch die Verwendung von polaren Lösungsmitteln wie Aceton konnte ein stark verunreinigtes schwarzes Öl isoliert werden, welches jedoch laut NMR-Experimenten nicht das gewünschte Produkt enthält. Ähnliche Ergebnisse wurden bei der Verwendung anderer Acceptor-substituierter Derivate beobachtet, sodass kein Zusammenhang der Problematik mit den jeweiligen Acceptoren bestand.



Schema 33: Gescheiterte Desilylierung des Acceptor-substituierten Phenothiazins **2aa**.

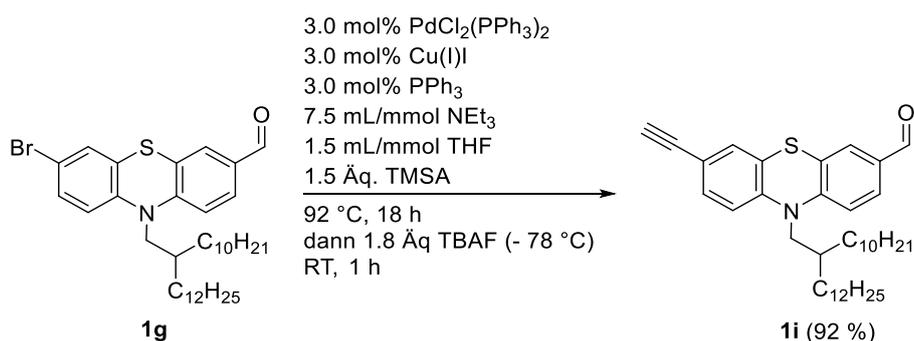
Bessere Ergebnisse konnten auch nicht durch die Verwendung alternativer Desilylierungs-Reagenzien bzw. durch die Variation der Reaktionsbedingungen erzielt werden. Neben der Zugabe von TBAF unter Eiskühlung wurden auch Kaliumcarbonat/Methanol- und Kaliumhydroxid/Methanol-Mischungen für eine mögliche Entschützungsreaktion getestet (Tabelle 1).

Tabelle 1: Optimierungsstudie zur Desilylierung des Acceptor-substituierten Phenothiazins **2aa**.

Eintrag	Reagenz	Temperatur/Zeit	Solvent	Anmerkung
1	TBAF (1.5 Äq.)	RT, 5 h	THF	Zugabe bei RT
2	TBAF (1.5 Äq.)	RT, 14 h	THF	Zugabe bei 0 °C
3	TBAF (1.8 Äq.)	RT, 24 h	THF	Extraktion mit H ₂ O
4	KOH/MeOH	RT, 3 h	Diethylether	-
5	KOH/K ₂ CO ₃	RT, 18 h	THF	-

Zuletzt wurden Versuche unternommen, die Aufarbeitungsmethode zu optimieren. Dafür wurden die nach erfolgter Desilylierung erhaltenen Rohprodukte vor der säulenchromatographischen Reinigung mit unterschiedlichen Lösungsmitteln extrahiert, um mögliche anorganische Verunreinigungen zu entfernen. Dabei zeigte sich, dass das Rohprodukt nach Extraktion mit einer gesättigten Ammoniumchlorid nach anschließender säulenchromatographischer Reinigung isoliert werden konnte. Allerdings zeigte das ¹H-NMR-Spektrum der jeweiligen Verbindungen neben dem charakteristischen Singulett des terminalen Alkins auch einen für Aldehyde charakteristischen tieffeldverschobenen Peak, sodass von einer Labilität der zuvor mittels *Knoevenagel*-Kondensation eingeführten Acceptoren auszugehen ist. Entsprechend wurde die Reihenfolge der Reaktionssequenz zur Darstellung der Monomere **2a-f** angepasst. Die *Knoevenagel*-Kondensation wurde nun nach erfolgter Desilylierung des Alkins durchgeführt. Eine mögliche Deprotonierung des terminalen Alkins durch die im Rahmen der *Knoevenagel*-Kondensation eingesetzten Basen konnte aufgrund der geringen Basizität des Kaliumcarbonats ausgeschlossen werden. Die Entschützungsreaktion von Verbindung **1h** erfolgte zunächst in Gegenwart von TBAF bei RT

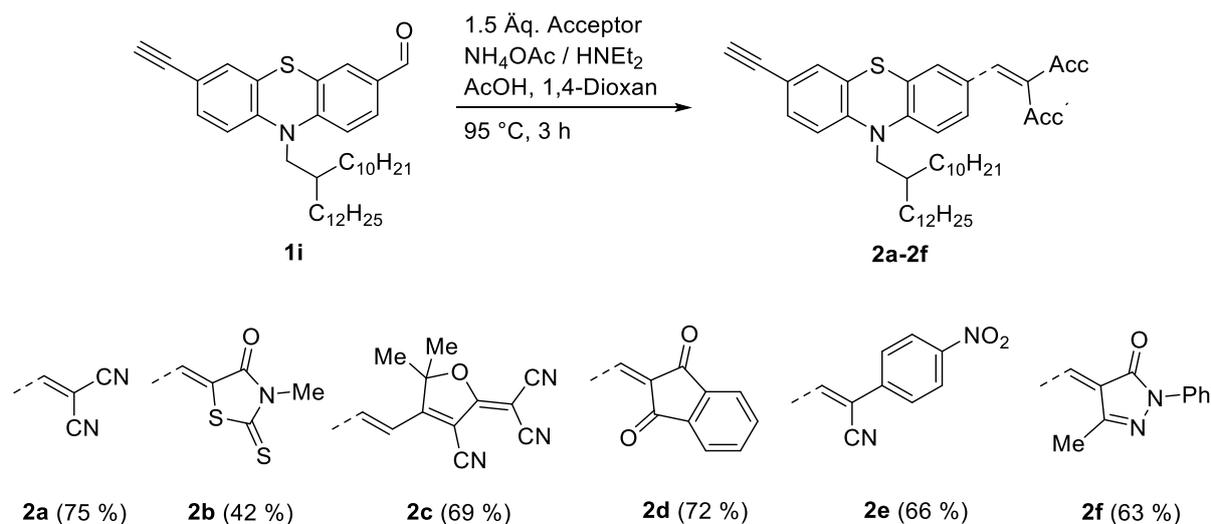
(Tabelle 1, Eintrag 1). Dabei zeigte sich erneut die Problematik der Reaktionskontrolle aufgrund geringer Polaritätsunterschiede des silylierten und des terminalen Alkins. Verbindung **1h** konnte nach erfolgter Aufarbeitung in moderaten Ausbeuten von 75 % isoliert werden. Bei größeren Ansatzgrößen (>10 mmol) wurde eine Erniedrigung der Ausbeute auf 50 % beobachtet. Nach einer umfassenden Optimierungsstudie konnte eine Ein-Topf-*Sonogashira*-Kupplungs-Desilylierungs-Sequenz zur direkten Darstellung von Verbindung **1i** aus dem bifunktionellen Baustein **1g** etabliert werden, wodurch die Isolierung von Verbindung **1h** eingespart werden konnte. Im Rahmen der Ein-Topf-Sequenz wurde die *Sonogashira*-Kupplung in trockenem Triethylamin durchgeführt. Im ersten Versuch wurde bei der anschließenden Zugabe einer TBAF-Lösung zur Entschützung des Alkins bei RT ein sofortiges Präzipitieren eines schwarzen unlöslichen Feststoffs beobachtet. Die Bildung des gewünschten Produktes konnte nicht beobachtet werden. Das Präzipitieren des Feststoffes konnte jedoch durch die Zugabe von TBAF unter Aceton-Trockeneis-Kühlung verhindert werden, sodass im Rahmen der etablierten Sequenz Verbindung **1i** in quantitativen Umsätzen elementaranalysenrein isoliert werden konnte (Schema 34).



Schema 34: Darstellung des Präkursors **1i** via Ein-Topf-*Sonogashira*-Kupplungs-Desilylierungs-Sequenz.

Die anschließende *Knoevenagel*-Kondensation von Verbindung **1i** wurde zunächst analog zum geschützten Derivat **1h** (vgl. Schema 32) nach *Meyer* durchgeführt. Dabei wurden die Monomere **2a-f** in moderaten Ausbeuten erhalten (Schema 35). Durch den Wechsel der zugesetzten Base konnte für die Derivate **2d-f** eine Steigerung der Ausbeuten um bis zu 20 % erzielt werden. In Anlehnung an *Meyer* wurde das Ammoniumacetat durch Diethylamin ersetzt.

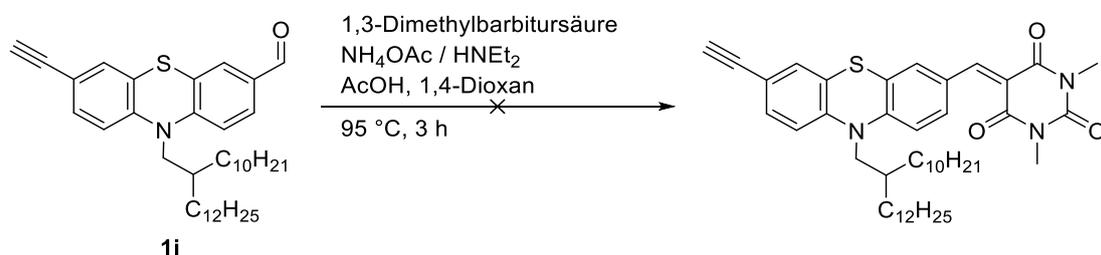
[216]



Schema 35: Synthese der Phenothiazinyl-Merocyanin-substituierten Acetylene **2a-f** via *Knoevenagel*-Kondensation.

Mit Ausnahme von Verbindung **2c**, welche ein dunkelviolettetes Harz darstellte, konnten die Monomere **2a-f** in Form von inhomogenen dunkelroten hochviskosen Ölen und Harzen erhalten werden.

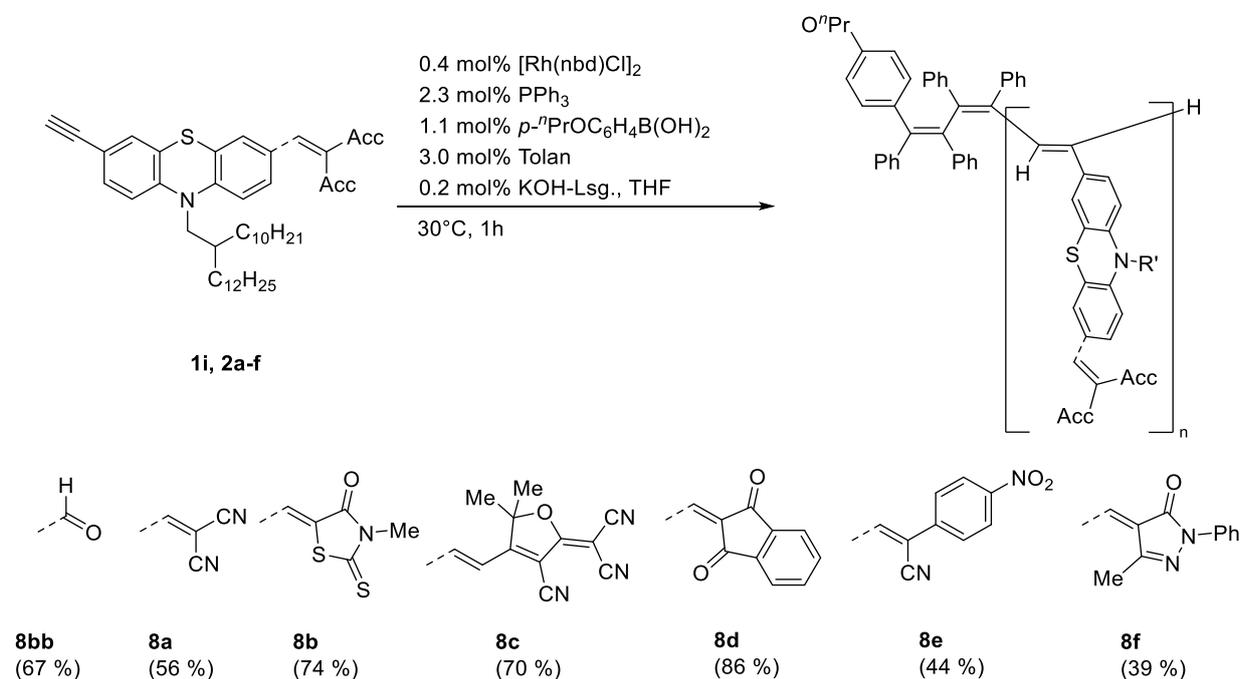
Zur Erweiterung des Substanzbibliothek der Phenothiazinyl-Merocyanin-Monomere, sollte zusätzlich die Funktionalisierung von Verbindung **1i** mit 1,3-Dimethylbarbitursäure erfolgen (Schema 36). Die *Knoevenagel*-Kondensation lieferte jedoch nicht das gewünschte Produkt. Dünnschichtchromatographisch konnte ein vollständiger Umsatz des Edukts beobachtet werden. Es zeigten sich zahlreiche Spots, welche zwar säulenchromatographisch getrennt werden konnten, jedoch nicht das gewünschte Produkt enthielten. Versuche, eine bessere Reaktionskontrolle durch angepasste Reaktionsbedingungen zu erzielen, scheiterten ebenfalls, sodass auf die Isolierung des Produkts verzichtet wurde.



Schema 36: Gescheiterte Funktionalisierung von **1i** mit 1,3-Dimethylbarbitursäure.

Die alkylierten Phenothiazine **2a-f** wurden mittels rhodiumkatalysierter lebender Polymerisation nach *Taniguchi* zu den jeweiligen Phenothiazinyl-Merocyanin-substituierten Polyacetylenen **8a-f** umgesetzt (Schema 37).^[129] Dabei konnten die bereits im Rahmen der

Masterarbeit etablierten Reaktionsbedingungen auf die zusätzlich in 7-Position substituierten Phenothiazine **2a-f** übertragen werden. Für alle Derivate wurde stets das identische Monomer/Katalysator-Verhältnis eingesetzt, sodass im Falle einer lebenden Polymerisation Polymere mit möglichst ähnlichen Polymerisationsgraden erhalten werden sollten. Um eine gute Löslichkeit der Monomere zu gewährleisten, wurde in einer verdünnten Lösung gearbeitet (1.9 mL/mmol THF bzgl. Des Monomers). Die Polymerisation konnte mittels Protodemetallierung mit Essigsäure terminiert werden, wodurch die Polymere nach Zugabe von Methanol im Reaktionskolben präzipitierten. In einigen Fällen konnte ein Präzipitieren des Polymers noch während der Polymerisation beobachtet werden. Die Reinigung der ausgefallenen Polymere erfolgte durch mehrmaliges Suspendieren in Methanol, Behandeln im Ultraschallbad und anschließender Zentrifugation. Abhängig vom jeweiligen Acceptor wurden die substituierten Polyacetylene **8a-f** in Form von Pulvern bzw. gummiartigen Harzen isoliert. Der Farbeindruck erstreckte von dunkelrot bis tiefviolett. Es offenbarte sich eine starke Abhängigkeit der Ausbeute der Polymerisation von der Acceptorstärke des an 7-Position der Phenothiazins eingeführten Substituenten. So zeigte sich, dass die höchste Ausbeute von 86 % innerhalb der Serie für das 1,3-Indandion-substituierte Derivat **8d** beobachtet wurde, während für stärkere Akzeptoren die Ausbeute sukzessive auf 39 % sank. (Schema 37).



Schema 37: Rhodiumkatalysierte Polymerisation der Phenothiazinyl-Merocyanin-substituierten Acetylene **2a-f** und des Aldehyds **1i**.

4.5.1.2 Strukturaufklärung

Die Struktur und Reinheit der erhaltenen Monomere **2a-g** konnte eindeutig mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse bzw. hochaufgelöster Masse nachgewiesen werden. Dabei gestaltete sich die Reinheitskontrolle mittels Elementaranalyse als problematisch, da die Messergebnisse bei wiederholter Detektion starken Schwankungen unterlagen. Ursächlich dafür war die inhomogene Natur der in Form von hochviskosen Ölen bzw. Harzen erhaltenen Monomere **2a-g**. Entsprechend wurde die Summenformel der Derivate **2e-g** alternativ mittels hochaufgelöster Masse aufgeklärt. Bezüglich der massenspektrometrischen Charakterisierung der Monomerbausteine konnten mittels EI-Spektrometrie neben dem Molekülpeak zwei weitere Peaks identifiziert werden, welche aus der Fragmentation des Schwabenschwanzes entlang der C-N-Bindung bzw. entlang der Methylengruppe resultieren (Abbildung 30).

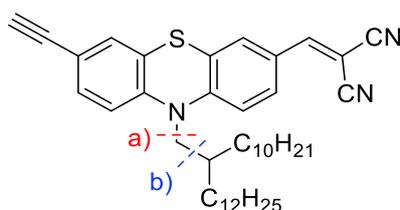


Abbildung 30: Exemplarische Darstellung des Fragmentierungsmusters der Monomerbausteine **2a-g** im EI-Spektrum anhand des Malodinitril-substituierten Derivates **2f**.

Exemplarisch für die Serie der Merocyanin-substituierten Monomere **2a-g** erfolgt nachfolgend die Strukturaufklärung anhand des *N*-Methylrhodanin-substituierten Derivats **2b**.

Die Signale des ^1H -NMR-Spektrums im aliphatischen Bereich lassen sich den Protonen des Schwabenschwanzes zuordnen (Abbildung 31). Dabei deckt sich das Signalmuster erwartungsgemäß mit der von Meyer bereits aufgeklärten Substanzklasse der Phenothiazinyl-Rhodanilyden-Merocyanine. ^[72] Da eine umfassende Zuordnung der Protonen des Schwabenschwanzes im Rahmen der Dissertation von Meyer bereits erfolgte, wird hier auf eine genaue Beschreibung verzichtet. Das charakteristische ^1H -NMR-Spektrum des Schwabenschwanzes umfasst vier Signalgruppen. Die beiden äußeren Methylgruppen 1 und 2 überlagern zu dem am stärksten hochfeldverschobenen Multipllett bei δ 0.86 - 0.89. Die Methylengruppen 3 des Kohlenwasserstoffs umfassen 40 Protonen und treten in Form eines breiten Multiplletts im Bereich von δ 1.22 - 1.39 auf, da die Protonen der einzelnen Methylengruppen aufgrund ähnlicher chemischer Verschiebungen ebenfalls überlagern. Das diastereotope Proton 4 an der Verzweigung des Schwabenschwanzes lässt sich dem Multipllett bei δ 2.01 - 2.03 zuordnen. Aufgrund der Nähe zum Lösungsmittelpeak wird eine eindeutige Integration des Peaks bei bestimmten Derivaten erschwert, da beide Signale

teilweise überlagern. Die verbleibenden Methylen-Protonen 5 erfahren aufgrund der räumlichen Nähe zum Stickstoffatom eine starke Entschirmung und spalten durch die Kopplung mit den diastereotopen Proton 4 zu einem deutlich tieffeldverschobeneren Dublett bei δ 3.96 auf. Ebenfalls im aliphatischen Bereich tritt das Singulett bei δ 3.47 auf, welches sich der Methylgruppe 6 des *N*-Methylrhodanins zuordnen lässt. Das einzige Alkin-Proton 10 spaltet ebenfalls zu einem Singulett bei δ 3.47 auf und kann durch die Integration vom Singulett des *N*-Methylrhodanins unterschieden werden. Die verbleibenden Signale im aromatischen Bereich gehen auf die Phenothiazin-Einheit zurück. Dabei treten charakteristisch für unsymmetrisch 3,7-disubstituierte Phenothiazine drei Signalgruppen auf, welche jeweils in Form von je zwei Dubletts mit kleiner und großer Kopplungskonstante, sowie zwei Dubletts vom Dublett erscheinen. Die beiden sich in räumlicher Nähe zum Stickstoffatom befindenden Protonen 7 und 7' koppeln über eine 3J -Kopplung jeweils mit den benachbarten Protonen 8 und 8' und spalten jeweils zu einem Dublett bei δ 7.11 und δ 7.22 mit einer kleinen Kopplungskonstante von $^3J = 8.6$ Hz auf. Die beiden Protonen 8 und 8' koppeln hingegen sowohl mit den Protonen 7 und 7' als auch über eine 4J -Kopplung mit den Protonen 9 und 9' und lassen sich den beiden Dubletts vom Dublett bei δ 7.34 und δ 7.50 zuordnen. Die Signale der verbleibenden Protonen 9 und 9' des Phenothiazins spalten je zu einem Dublett mit einer kleinen Kopplungskonstante von $^4J = 2.0$ Hz auf. Das vinyliche Proton 11 erfährt durch die Konjugation und die räumliche Nähe zum stark entschirmenden *N*-Methylrhodanin-Substituenten eine starke Tieffeldverschiebung und tritt in Form eines Singuletts bei δ 7.66 auf.

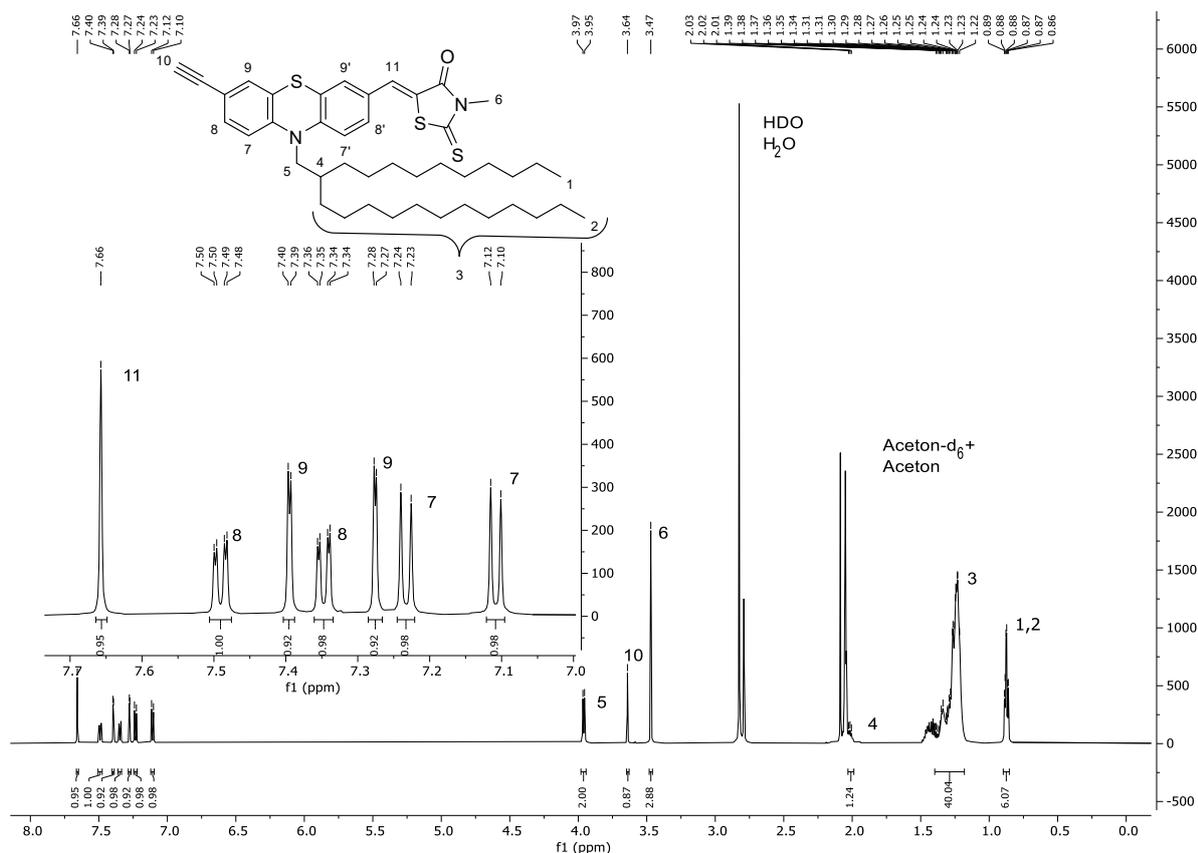


Abbildung 31: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **2b** (aufgenommen in Aceton-d₆ bei 298 K, 300 MHz) mit vergrößertem aromatischen Bereich und zugehörigem Lokantensatz.

Die chemische Verschiebung des vinyliken Protons wird maßgeblich von der Acceptorstärke des eingeführten Substituenten beeinflusst, sodass innerhalb der Serie der Phenothiazinyl-Merocyanin-substituierten Acetylene **2a-f** chemischen Verschiebungen tabellarisch gegenübergestellt konnten (Tabelle 2). Bei Verbindung **2e** konnte das Singulett aufgrund der Überlagerung mit den Signalen der aromatischen Protonen nicht eindeutig zugeordnet werden.

Tabelle 2: Verschiebung der vinyliken Protonen der Monomere **2a-f** im ¹H-NMR-Spektrum (aufgenommen in Aceton-d₆ bei 298 K, 300 MHz)

Monomer	Lage des vinyliken Protons [ppm]
2a	8.08
2b	7.66
2c	7.11
2d	7.71
2e	-
2f	7.59

Des Weiteren konnten die Kohlenstoffkerne mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie zugeordnet werden (Abbildung 32). Die Identifizierung der quartären Kohlenstoffkerne erfolgte via DEPT135-Spektroskopie. Der Fokus wird ebenfalls aufgrund der bereits erfolgten Strukturaufklärung des Schwalbenschwanzes durch *Meyer* auf die aromatischen Kohlenstoffkerne gelegt. Die im aliphatischen Bereich auftretenden Signale lassen sich mit Ausnahme des Peaks der Methylgruppe des Methylrhodanins 26 dem Schwalbenschwanz zuordnen und entsprechen dem typischen Aufspaltungsmuster. Aufgrund der Überlagerung vieler Peaks lassen sich nur die Kohlenstoffkerne der drei äußeren Methylengruppen 1, 2 und 3, sowie die in unmittelbarer Nähe der Verzweigung auftretenden Kohlenstoffkerne 5, 6 und 7 eindeutig zuordnen. Die verbleibenden Signale 4 überlagern bzw. sind aufgrund der Nähe zum Lösungsmittelpeak nicht eindeutig identifizierbar. Alle Peaks liegen im Bereich zwischen δ 14.0 - 35.0. Das verbleibende Signal des Schwalbenschwanzes lässt sich auf den Kohlenstoffkern der Methylenbrücke 8 zurückführen. Aufgrund der räumlichen Nähe zum Stickstoffatom tritt das Signal im tieffeldverschobenen Bereich bei δ 52.3 auf. Allgemein zeigt sich, dass die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffkerne des Schwalbenschwanzes trotz erfolgter Funktionalisierung des Phenothiazins in 7-Position nur marginal veränderten. Die Signale der beiden Kohlenstoffkerne des terminalen Alkins 15 und 16 konnten über DEPT135-Experimente unterschieden werden und liegen bei δ 79.4 und δ 83.3. Auch in diesem Fall konnte nur ein geringfügiger Beitrag der eingesetzten Acceptoren auf die Lage der Signale beobachtet werden. Die Zuordnung der Kohlenstoffkerne des *N*-Methylrhodanins 24, 25 und 27 wurde bereits durch *Hauck* durchgeführt und deckte sich für Verbindung **8c** mit den befunden.^[217] Das Signal des Carbonylkohlenstoffs tritt im stark tieffeldverschoben Bereich bei δ 194.2 auf. Eine eindeutige Zuordnung der Signale der Phenothiazin-Kerne wird aufgrund ähnlicher chemischer Verschiebungen erschwert. Die Lage konnte über Inkrementrechnungen abgeschätzt werden, wobei die sechs quartären Kohlenstoffkerne des Phenothiazins mittels DEPT135-Spektroskopie zugeordnet werden konnten.

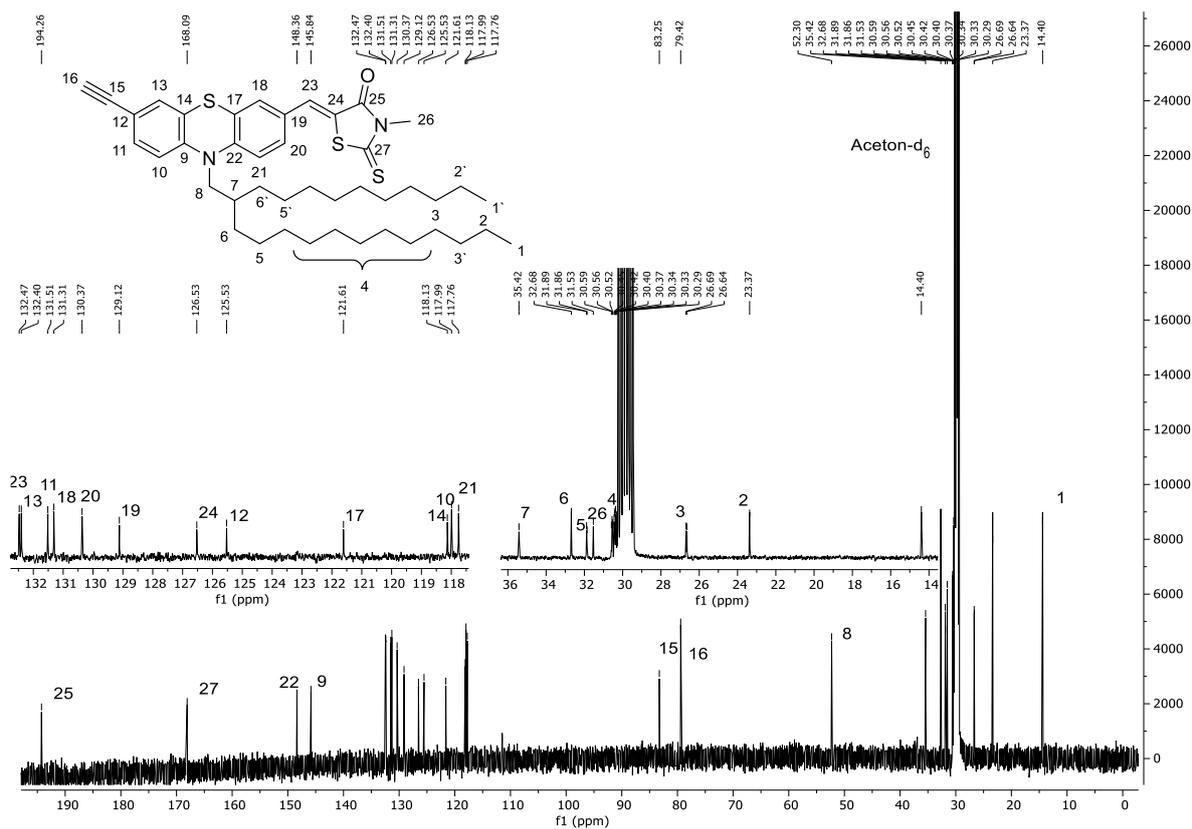


Abbildung 32: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **2b** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 75 MHz mit vergrößertem aromatischen und aliphatischen Bereich.

Zur Strukturaufklärung der Polymere **8a-g** wurden zunächst die typischen analytischen Methoden zur Rate gezogen. Allerdings zeigte sich wie bereits im Rahmen der Masterarbeit, dass die synthetisierten Phenothiazinyl-substituierten Polyacetylene nicht NMR-spektroskopisch charakterisiert werden können. Die detektierten NMR-Spektren zeigten stets stark verbreiterte Signale, wodurch eine Zuordnung der erwarteten Protonen und Kohlenstoffkerne unmöglich war (Abbildung 33). Zudem konnten die erwarteten Signalgruppen des Polyen-Rückgrats nicht detektiert werden. Eine mögliche Ursache liegt in der Moleküldynamik der monosubstituierten Polyacetylene, welche in Lösung aufgrund der möglichen *cis-trans*-Isomerisierung des Polyen-Rückgrats und des eingeführten aliphatischen Schwabenschwanzes viele Zustände einnehmen können. Aufgrund der hohen Molekulargewichte ist es denkbar, dass die Relaxationszeiten der NMR-Spektroskopie in der Größenordnung der Moleküldynamik der Polymere liegen und so die Zustände auflösen können.

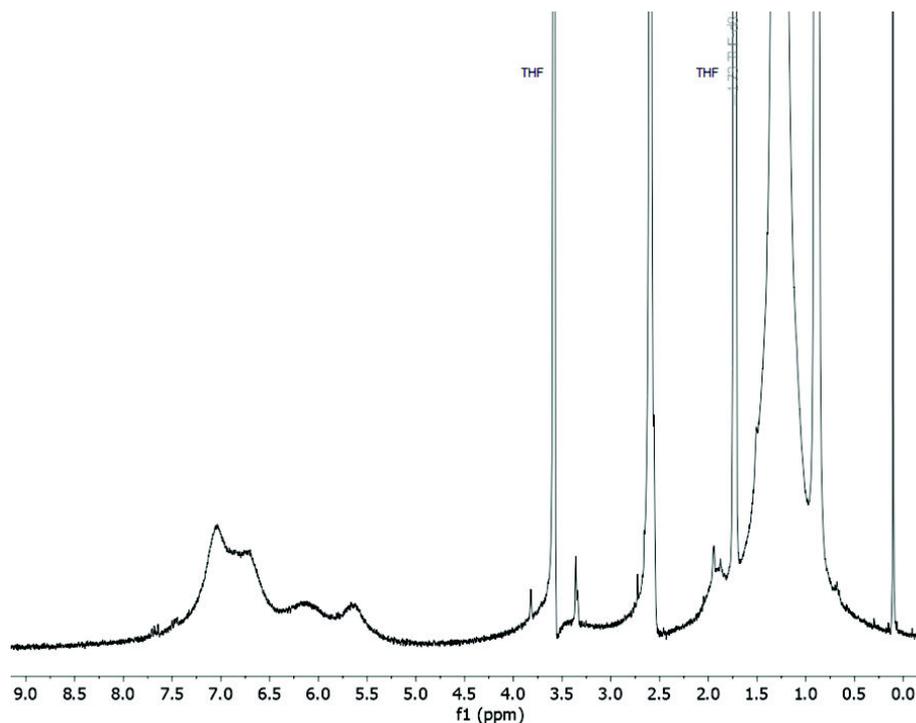


Abbildung 33: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Polymer **8a** aufgenommen in THF-d_8 , 300 MHz, bei 293 K.

Zur Bestimmung der Molekulargewichte wurde zunächst die für Makromoleküle üblicherweise verwendete MALDI-TOF-Massenspektrometrie eingesetzt. Allerdings konnten lediglich niedermolekulare Fragmente detektiert werden, wodurch die polymere Natur der Materialien aufgrund der fehlenden Molekülpeaks nicht nachgewiesen werden konnte. Des Weiteren zeigten die detektierten niedermolekularen Peaks nicht die erwarteten einheitlichen Differenzen der Massen in der Größenordnung der Monomereinheiten. Die Detektion wurde zusätzlich durch die ausgeprägten Redox Eigenschaften der eingefügten Phenothiazinyl-Substituenten erschwert. Auch die Verwendung alternativer massenspektrometrischer Analysen wie der ESI oder EI scheiterte aufgrund der Wechselwirkungen mit dem Phenothiazin-Substituenten. Nichtsdestotrotz konnten die Molekulargewichte und die Molekulargewichtsverteilungen der erhaltenen Polymere mittels GPC bestimmt werden (Tabelle 3).

Tabelle 3: Molekulargewichtsverteilungen der Polymere **8a-f** entnommen aus den GPC-Elugrammen (aufgenommen in THF, Flussrate 1 mL/min, T = 293 K).

Polymer	M_w [kDa]	M_n [kDa]	\bar{D}_M	Ausbeute [%]
8a	211	77.7	2.71	56
8b	125	97.0	1.58	74

8c	6.99	5.07	1.36	70
8d	292	152	1.91	86
8e	319	268	1.19	44
8f	387	285	1.36	39
8bb	42.6	35.5	1.20	67

Die Molekulargewichte der erhaltenen Polymere unterliegen trotz des während der Polymerisation festgelegten identischen Monomers/Katalysator-Verhältnisses, abhängig vom Acceptor, starken Schwankungen und bewegen sich zwischen 7 und 387 kDa. Allgemein zeigt sich eine Zunahme der Polydispersität bei erhöhter Acceptorstärke der Substituenten, welche anhand der breiten Molekulargewichtsverteilungen ersichtlich wird. Die geringste Polydispersität innerhalb der Serie von 1.19 konnte für Derivat **8e** bestimmt werden, welche im moderaten Bereich einer kontrollierten Polymerisation liegt. Eine deutlich schlechtere Reaktionskontrolle der Polymerisation konnte bei den Polymeren **8a** und **8d** mit Polydispersitäten von 2.71 bzw. 1.91 erzielt werden. Besonders auffällig ist das niedrige Molekulargewicht von Polymer **8c** was einem Polymerisationsgrad von lediglich 10 entspricht. Dies konnte durch das detektierte GPC-Eluogramm untermauert werden. Dieses deutet auf das Vorhandensein vieler Fraktionen niedrigerer Molekulargewichte (Abbildung 34).

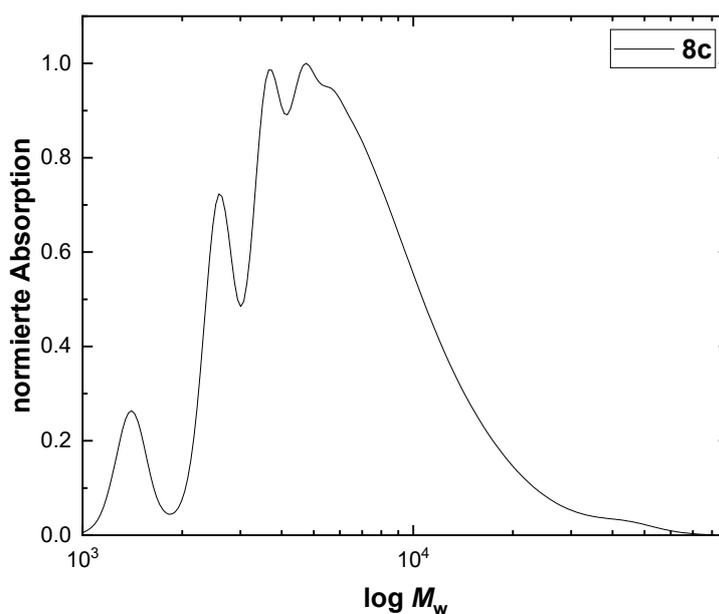


Abbildung 34: GPC-Eluogramm von Polymer **8c** (aufgenommen in THF, Flussrate 1 mL/min, T = 293 K).

Zur weiteren Charakterisierung der Polymere wurde die IR-Spektroskopie genutzt. Dabei konnte die erfolgreich verlaufende Polymerisation durch den Vergleich der aufgenommenen IR-Spektren der Monomere und der jeweiligen Polymere verfolgt werden. Die Bildung des Polyen-Rückgrats geht mit dem Verschwinden der acetylenischen *C-H*-Streckschwingung einher, welche bei den Monomerbausteinen stets bei ca. 3300 cm^{-1} auftritt. Auf der anderen Seite konnten die durch das gebildete Polyen-Rückgrat erwarteten vinylischen Schwingungen nicht im IR-Spektrum zugeordnet werden. Eine Überlagerung mit weiteren Banden im charakteristischen Bereich von $1400 - 1900\text{ cm}^{-1}$ kann als plausible Ursache angenommen werden. Der Befund kann exemplarisch anhand von Monomer **2a** und Polymer **8a** nachvollzogen werden (Abbildung 35).

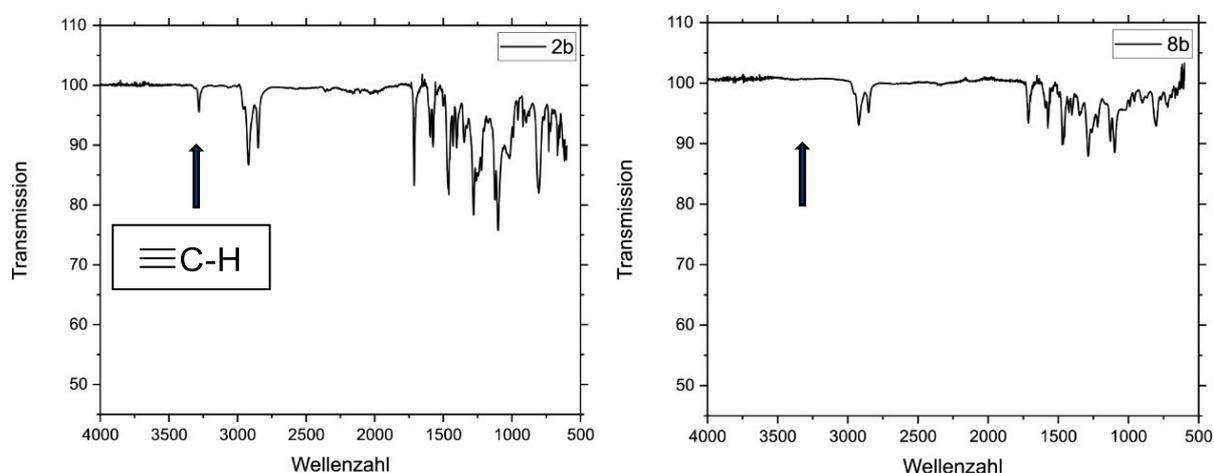


Abbildung 35: Vergleich der IR-Spektren des Monomers **2b** (links) und des Polymers **8b** (rechts).

4.5.1.3 Photophysikalische Eigenschaften

Die photophysikalischen Eigenschaften der synthetisierten Monomere **2a-f** und der entsprechenden Polymere **8a-f** wurden UV/Vis- und fluoreszenzspektroskopisch untersucht. Für ein tieferes Verständnis der optischen Eigenschaften der neuen Substanzklasse der Phenothiazinyl-substituierten Polyacetylene wurden zusätzlich die Fluoreszenzlebensdauern der relevant emissiven Verbindungen ermittelt und daraus die strahlenden und nichtstrahlenden Ratenkonstanten berechnet.

Aufgrund der strukturellen Verwandtschaft der Monomere **2a-f** zu den von Meyer bereits dargestellten Phenothiazinyl-Rhodanilyden-Merocyaninen wurden zunächst die optischen Eigenschaften der Monomere **2a-f** und der entsprechenden Polymere **8a-f** in Dichlormethan untersucht und mit den literaturbekannten Verbindungen verglichen. Die Absorptionsspektren der Monomere zeigen ein für Phenothiazine typisches Absorptionsverhalten. Die charakteristischen Absorptionsmaxima im UV-Bereich (250-350 nm) lassen sich auf den $\pi-\pi^*$ -

Übergang des Phenothiazins zurückführen und sind vergleichbar mit dem unsubstituierten Phenothiazin. Erwartungsgemäß wird das Absorptionsverhalten der Monomere **2a-f** maßgeblich vom eingeführten Acceptor dominiert. Die längstwelligen Absorptionsmaxima erstrecken sich über den Bereich von 470-560 nm und korrelieren, wie bereits von Meyer beobachtet, mit der Acceptorstärke des jeweiligen Merocyanins, sodass eine Erhöhung der Acceptorstärke mit einer bathochromen Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums einhergeht.^[23] Auffällig ist das abweichende Absorptionsverhalten des Aldehyds **1b**, welcher verglichen mit den anderen Derivaten der Serie ein deutlich hypsochrom verschobenes längstwelliges Absorptionsmaximum bei 390 nm aufweist. Die berechneten molaren Absorptionskoeffizienten der Monomere **2a-f** liegen zwischen 13000 und 48000 L mol⁻¹ cm⁻¹. Zur Bestimmung des Emissionsverhalten wurden die Monomere am längstwelligen Absorptionsmaximum angeregt. Während für die meisten Monomere keine signifikante Emission detektiert werden konnte, zeigten Verbindungen **7a**, **7b** und **7d** eine schwache Emission mit Maxima im Bereich von 668-730 nm mit Fluoreszenzquantenausbeuten zwischen 0.06-0.15 (Tabelle 4). Im Hinblick auf die Zielsetzung zur Darstellung lumineszenter Polyacetylene war dieser Befund problematisch, da die Polymerisation erwartungsgemäß zu einer weiteren Erniedrigung der Fluoreszenzquantenausbeuten führt. Ursächlich dafür ist die bedingt durch die Flexibilität des Polyen-Rückgrats hohe Anzahl der Bewegungsfreiheitsgrade und der daraus resultierenden Bevorzugung nichtstrahlender Relaxationsprozesse (vgl. Kapitel 4.4.2).

Eine durchgeführte Lösungsmittelstudie offenbarte einen signifikanten Einfluss der Lösungsmittelpolarität auf die Emissionseigenschaften der Monomere **2a-f**. Dabei zeigte sich, dass ein Wechsel von Dichlormethan zu Cyclohexan zu einer stärkeren Fluoreszenz der größtenteils nicht emissiven Monomere führte. Entsprechend wurden die UV/Vis- und fluoreszenzspektroskopischen Messungen der Monomere in Cyclohexan wiederholt und mit den bisherigen Ergebnissen verglichen (Abbildung 36). Bezüglich der Absorption konnte in Cyclohexan eine hypsochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsmaxima von ca. 450 nm zu 470 nm beobachtet werden. Ferner zeigten alle Monomere innerhalb der Serie eine ausgeprägte Emission. Die ermittelten Fluoreszenzquantenausbeuten erreichten Werte von bis zu 0.46 für Monomer **2a**, was einer Erhöhung auf das Dreifache entsprach. Für die in Dichlormethan nicht fluoreszenten Monomere **2c** und **2e** liegen die Fluoreszenzquantenausbeuten in Cyclohexan bei 0.30 bzw. 0.32.

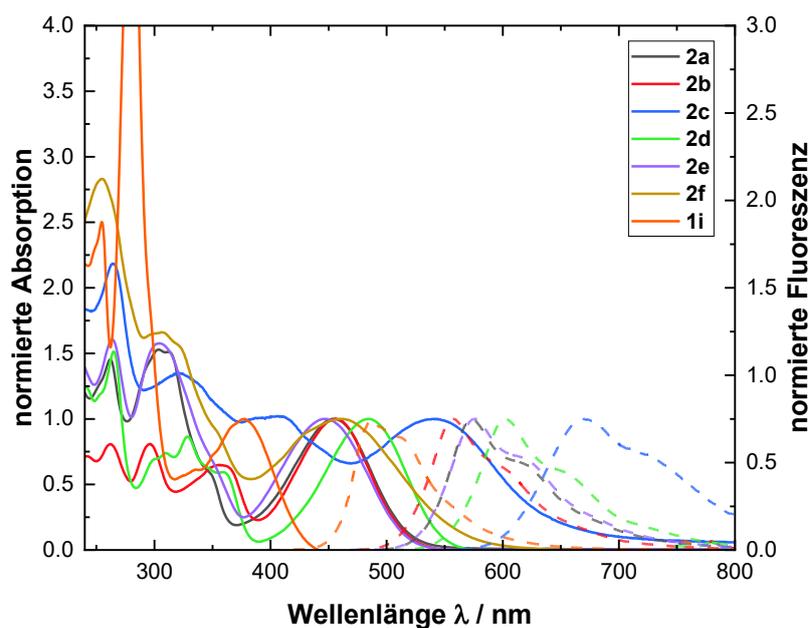


Abbildung 36: Normierte UV/Vis- (durchgezogene Linien) und Fluoreszenzspektren (gestrichelte Linien) ($c(\mathbf{8})=10^{-5}$ M) der Monomere **1i** und **2a-f** aufgenommen in Cyclohexan bei $T = 293$ K.

Die photophysikalischen Eigenschaften der Polymere **8a-f** wurden zum Vergleich mit den entsprechenden Monomeren ebenfalls in Cyclohexan untersucht. Allgemein entspricht die Form der detektierten Absorptions- und Emissionsspektren der Polymere den jeweiligen Monomeren. Dies untermauert nochmals den dominierenden Einfluss des Phenothiazin-Chromophors auf die Fluoreszenzeigenschaften. Entsprechend zeigen auch die Polymere Absorptionsmaxima im UV-Bereich, sowie ein Absorptionsmaximum im sichtbaren Bereich zwischen 490-560 nm, abhängig vom jeweiligen Acceptor. Allerdings erfahren die längstwelligen Absorptionsmaxima der Polymere im Vergleich zu den entsprechenden Monomeren eine bathochrome Verschiebung (Abbildung 37). Mit der Erkenntnis, dass sich die Absorption des Polyen-Rückgrats bei literaturbekannten Polyacetylenen stets in Form einer breiten Schulter bei ca. bei 530 nm äußert, wurde auch im Falle der synthetisierten Polymere **8a-f** ein ähnlicher Verlauf der Spektren erwartet. Die Identifizierung der zusätzlichen Schulter in den Absorptionsspektren der Polymere wird durch die Absorption des eingeführten Phenothiazinyl-Merocyanin-Chromophors im ähnlichen Bereich erschwert, sodass beide Banden überlagern und zu einem neuen bathochrom verschobenen Maximum verschmelzen. Bezüglich der Emissionseigenschaften lässt sich ein vergleichbarer Trend feststellen, sodass die Emissionsmaxima der Polymere **8a-f** im Vergleich zu den entsprechenden Monomeren ebenfalls bathochrom verschoben sind. Eine Zunahme der Acceptorstärke des eingeführten Merocyanins führt analog zu den Monomeren zu einer Rotverschiebung der Emission. Die Emissionsmaxima erstrecken sich über den Bereich von 570-714 nm, wobei für das Indandion-

substituierte Derivat **8d** das am weitesten bathochrom verschobene Emissionsmaximum innerhalb der Serie detektiert werden konnte. Erwartungsgemäß weisen die Polymere verglichen mit den Monomeren deutlich niedrigere Fluoreszenzquantenausbeuten von bis zu 0.11 in Cyclohexan auf. Die Fluoreszenzquantenausbeuten der Polymere liegen in Cyclohexan eine Größenordnung höher als in Dichlormethan.

Bei der Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Emission der Polymere in den außerhalb des Analysefensters liegenden IR-Bereich ragt, wodurch die ermittelten Werte unterschätzt werden.

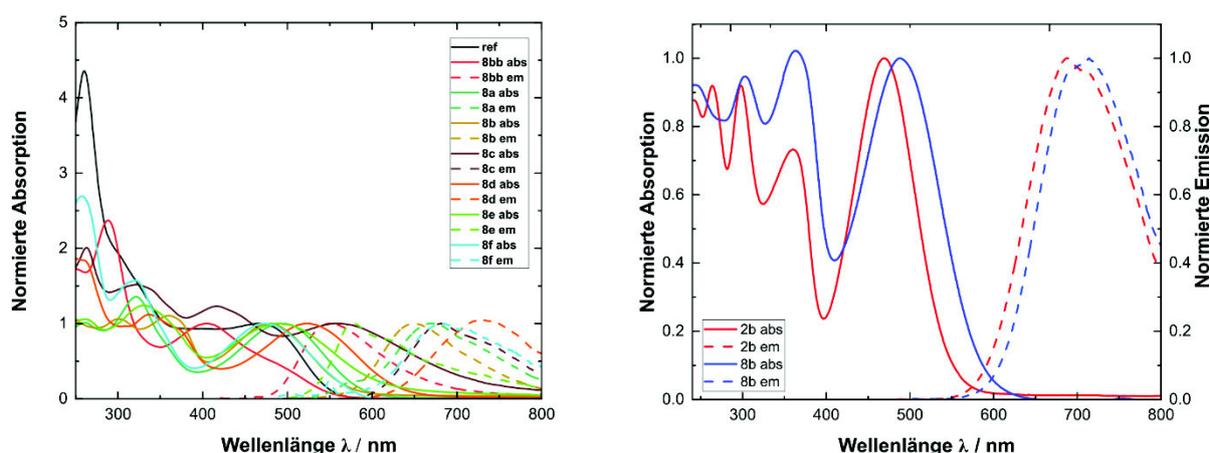


Abbildung 37: Normierte UV/Vis- (durchgezogene Linien) und Fluoreszenzspektren (gestrichelte Linien) ($c(\mathbf{8})=10^{-5}$ M) der Polymere **8a-f** aufgenommen in Cyclohexan bei T = 293 K (links) sowie die normierten Absorptions- und Emissionsspektren von Monomer **2b** und Polymer **8b** im Vergleich (rechts) ebenfalls aufgenommen in Cyclohexan bei 293 K.

Tabelle 4: Photophysikalische Daten der Monomere **1i** und **2a-f** sowie der Polymere **8a-f** aufgenommen in Dichlormethan (CH_2Cl_2) und Cyclohexan (Cy), ($c = 10^{-5}$ M) bei T = 293 K.

Solvens		$\lambda_{\text{max,abs}}$ [nm] (ϵ [$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$])	$\lambda_{\text{max,em}}$ [nm]	Φ_{F}	$\langle \tau \rangle_{\text{F}}$ [ns]	Stokes-Shift $\Delta \tilde{\nu}$ [cm^{-1}] ^[a]
1i	CH_2Cl_2	390 (7300), 284 (30000), 257 (16000)	545	0.52	9.24	7300
1i	Cy	377 (5600), 281 (34000)	488	0.41	9.75	6000
2a	CH_2Cl_2	470 (13000), 305 (17000), 264 (17000)	675	0.15	1.93	6500
2a	Cy	454 (16000), 348 (9200), 312 (24000), 304 (24000), 262 (2300)	573	0.46	7.88	4600
2b	CH_2Cl_2	470 (26000), 361 (19000), 298 (33000), 264 (23000)	689	0.16	2.52	6800
2b	Cy	456 (16000), 356 (11000), 296 (14000), 262 (14000)	557	0.13	4.62	4000

2c	CH ₂ Cl ₂	562 (13000), 411 (12000), 323 (13000), 263 (21000)	– [b]	– [b]	– [b]	– [b]
2c	Cy	541 (5200), 407 (52000), 389 (5100), 321 (6900), 265 (11000)	670	0.30	2.56	3600
2d	CH ₂ Cl ₂	500 (31000), 333 (26000), 311 (23000), 267 (48000)	730	0.06	0.76	6300
2d	Cy	485 (26000), 359 (15000), 329 (22000), 310 (19000), 265 (39000)	602	0.06	4.21	4000
2e	CH ₂ Cl ₂	460 (21000), 321 (25000), 266 (25000)	– [b]	– [b]	– [b]	– [b]
2e	Cy	448 (16000), 304 (26000), 264 (26000)	511	0.32	3.81	5000
2f	CH ₂ Cl ₂	477 (17000), 308 (23000), 260 (38000)	– [b]	– [b]	– [b]	– [b]
2f	Cy	463 (9500), 306 (16000), 255 (27000)	– [b]	– [b]	– [b]	– [b]
8bb	CH ₂ Cl ₂	406 (3200000), 289 (7600000)	550	0.01	6.33	5800
8bb	Cy	400 (530000), 287 (1300000)	499	< 0.01	5.81	5000
8a	CH ₂ Cl ₂	495 (290000), 322 (380000) 258 (280000)	686	0.02	1.13	5600
8a	Cy	493 (4900000), 322 (6600000) 261 (4900000)	672	0.10	1.82	5400
8b	CH ₂ Cl ₂	488(3100000), 363 (3200000), 303 (2900000)	714	0.02	1.56	6500
8b	Cy	480 (3200000), 360 (3500000) 300 (3400000)	649	0.06	2.08	5500
8c	CH ₂ Cl ₂	568 (76000), 415 (88000), 323 (110000), 262 (150000)	– [b]	– [b]	– [b]	– [b]
8c	Cy	560 (65000), 417 (79000), 326 (98000), 263 (130000)	682	0.11	2.47	3200
8d	CH ₂ Cl ₂	526 (2300000), 377 (1800000), 340 (2300000), 260 (3800000)	750	< 0.01	– [b]	5700
8d	Cy	525 (3500000), 375 (3200000), 337 (4000000), 259 (6500000)	714	0.06	1.82	5000
8e	CH ₂ Cl ₂	486 (8000000), 330 (9800000), 261 (7500000)	731	< 0.01	2.06 ^[c]	6900

8e	Cy	487 (3900000), 332 (4600000) 260 (4000000)	572	0.02	3.77	3200
8f	CH ₂ Cl ₂	487 (7000000), 321 (10000000), 256 (16000000)	731	< 0.01	2.02*	6900
8f	Cy	474 (5200000), 320 (8300000), 257 (14000000)	684	0.01	1.54 ^[c]	6500

^[a] $\Delta\tilde{\nu} = 1/\lambda_{\text{max,abs}} - 1/\lambda_{\text{max,em}}$ [cm⁻¹]. ^[b] Nicht detektiert. ^[c] Eine durchschnittliche Lebensdauer wurde berechnet. Die Komponente unterhalb der Auflösungsgrenze (<0.2 ns) wurde nicht berücksichtigt.

Wie bereits erwähnt hat die Lösungsmittelpolarität einen entscheidenden Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften der Polymere **8a-f**. Dies wird nochmals durch die anhand von Polymer **8d** durchgeführte Solvatochromiestudie deutlich (Abbildung 38). Die aufgenommenen Emissionsspektren zeigen eine bathochrome Verschiebung der Emissionsmaxima mit zunehmender Solvenspolarität, was einer positiven Emissionssolvatochromie entspricht. Das Emissionsmaximum verschiebt von 650 nm in *n*-Hexan bis hin zu 750 nm in Dichlormethan unter erheblicher Vergrößerung der Stokes-Shifts. Auffällig ist zudem, dass Polymer **8d** in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Hexan ein zusätzliches Emissionsmaximum bei ca. 600 nm aufweist. Auch für die Fluoreszenzlebensdauern zeigte sich ein Lösungsmittelleffekt, sodass eine Zunahme der Solvenspolarität zu einer Verringerung der Fluoreszenzlebensdauern und Quantenausbeuten führt (Tabelle 5) Die höchste Fluoreszenzquantenausbeute von 0.23 konnte für Polymer **8d** in Toluol detektiert werden.

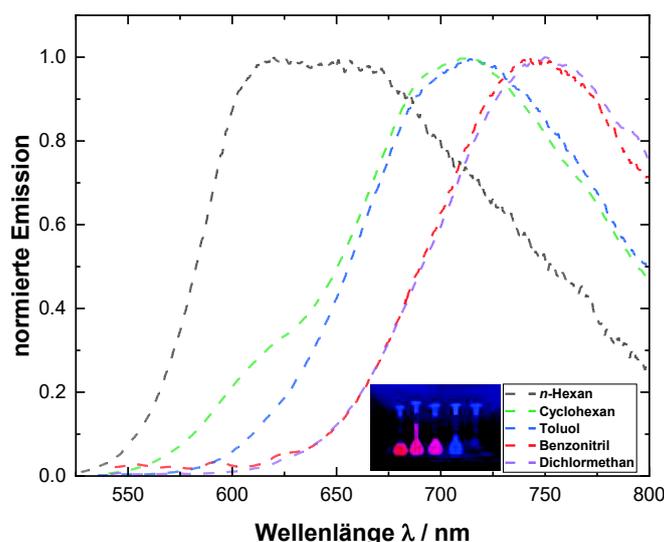


Abbildung 38: Normierte Emissionsspektren von Polymer **8d** aufgenommen in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polaritäten. (c(**8f**) = 10⁻⁵ M, T = 293 K).

Tabelle 5: Vergleich der photophysikalischen Daten von Polymer **8d** in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polaritäten.

Solvens	$\lambda_{\max,em}$ [nm]	Stokes-Shift $\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] ^[a]	Φ_F	$\langle\tau\rangle_F$ [ns]	k_r ^[c] [ns ⁻¹]	k_{nr} [ns ⁻¹]
<i>n</i> -Hexan	650	3300	0.12	4.02	0.029	0.219
Cyclohexan	714	5000	0.06	1.82	0.033	0.516
Toluol	718	5200	0.23	1.51	0.152	0.510
Benzonitril	746	5700	0.10	0.64	0.156	1.406
CH ₂ Cl ₂	750	5700	<0.01	– ^[b]	– ^[b]	– ^[b]

[a] $\Delta\tilde{\nu} = 1/\lambda_{\max,abs} - 1/\lambda_{\max,em}$ [cm⁻¹]. [b] Nicht detektiert. [c] $k_r = 1/\langle\tau\rangle_F$

Neben einer ausgeprägten Emission in Lösung zeigen die Polymere **8a** und **8b** zusätzlich eine Festkörperemission (Abbildung 39). Entsprechend wurden die detektierten Absorptions- und Emissionsspektren im Festkörper mit den Daten in Lösung verglichen (Tabelle 6). Bezüglich der Absorptionseigenschaften konnte eine starke Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums von ca. 490 nm in Lösung nach 596 nm im Festkörper beobachtet werden. Die Emissionsmaxima von den Polymeren **8a** und **8b** liegen jedoch sowohl im Festkörper als auch in Lösung im ähnlichen Bereich. Folglich weisen beide Polymere kleinere Stokes-Shifts von 2200⁻¹ und 2800 cm⁻¹ auf. Auch bei den Fluoreszenzquantenausbeuten konnte keine bedeutende Änderung beim Wechsel von der Lösung zum Festkörper festgestellt werden. Diese liegen bei 0.04 bzw. 0.03.

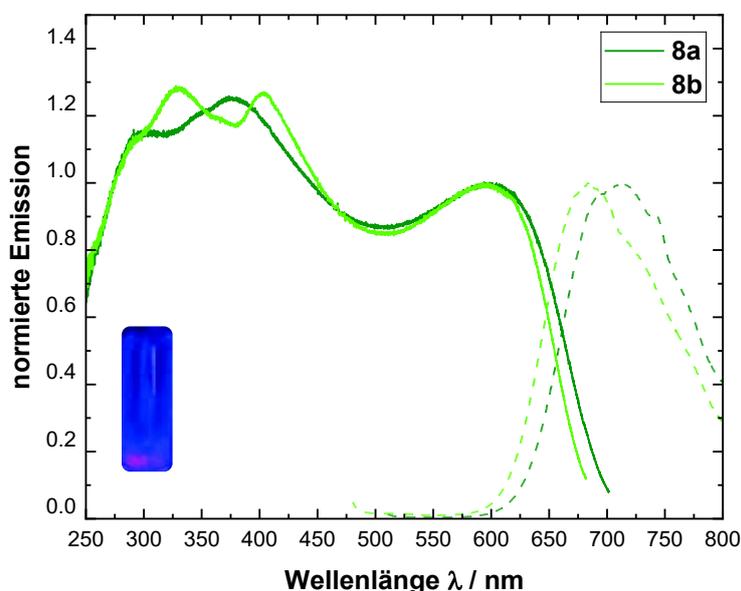


Abbildung 39: Normierte Absorptions- und Emissionsspektren der Polymere **8a** und **8b** aufgenommen im Festkörper ($\lambda_{exc} = 450$ nm).

Tabelle 6: Vergleich der photophysikalischen Daten der Polymere **8a** und **8b** in Cyclohexan, Dichlormethan und im Festkörper.

	Medium	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ [nm]	$\lambda_{\max, \text{em}}$ [nm]	Φ_F	$\langle \tau \rangle_F$ [ns]	Stokes-Shift $\Delta \tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] ^[a]
8a	Cyclohexan	493	672	0.10	1.82	5400
	CH ₂ Cl ₂	495	686	0.02	1.13	5600
	Festkörper	596	714	0.04	1.63	2800
8b	Cyclohexan	480	649	0.06	2.08	5500
	CH ₂ Cl ₂	488	714	0.02	1.56	6500
	Festkörper	596	684	0.03	1.81	2200

[a] $\Delta \tilde{\nu} = 1/\lambda_{\max, \text{abs}} - 1/\lambda_{\max, \text{em}}$ [cm⁻¹].

Der Einfluss des Polymerisationsgrads der Polymere **8a-f** auf die photophysikalischen Eigenschaften wurde exemplarisch anhand von Derivat **8a** untersucht. Hierfür wurden Polymere unterschiedlicher Molekulargewichte durch die Variation des Monomer/Katalysator-Verhältnisses synthetisiert und jeweils UV/Vis- und fluoreszenzspektroskopisch untersucht. Dabei konnte erwartungsgemäß ein linearer Zusammenhang zwischen dem Polymerisationsgrad und dem molaren Absorptionskoeffizienten am längstwelligsten Absorptionsmaximum festgestellt werden. Ferner konnte der Polymerisationsgrad mit der Lage der Emissionsmaxima korreliert werden. Es zeigte sich tendenziell eine bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums mit zunehmendem Polymerisationsgrad des Polymers. Ein analoger Trend konnte bei Betrachtung der Stokes-Shifts beobachtet werden (Abbildung 40).

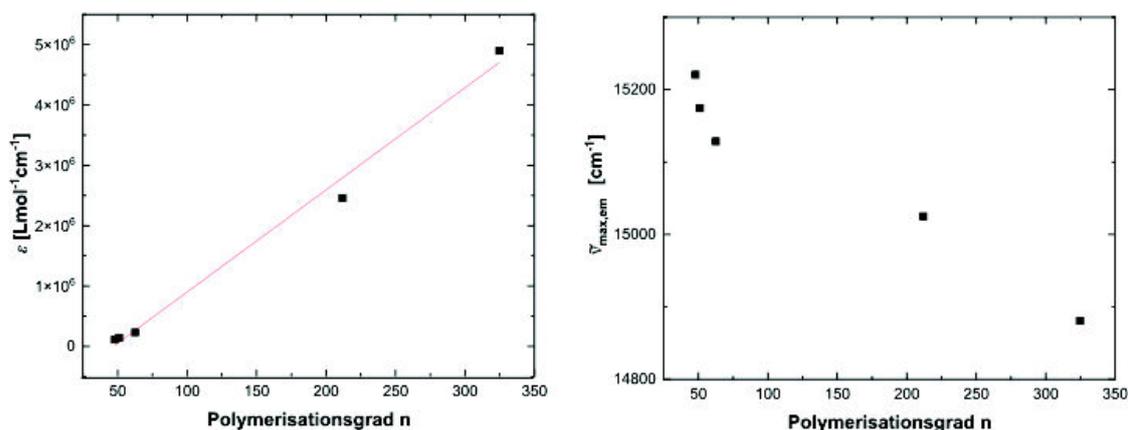


Abbildung 40: Auftragung des molaren Absorptionskoeffizienten (links) bzw. der Emissionsmaxima (rechts) von Polymer **8a** gegen den Polymerisationsgrad.

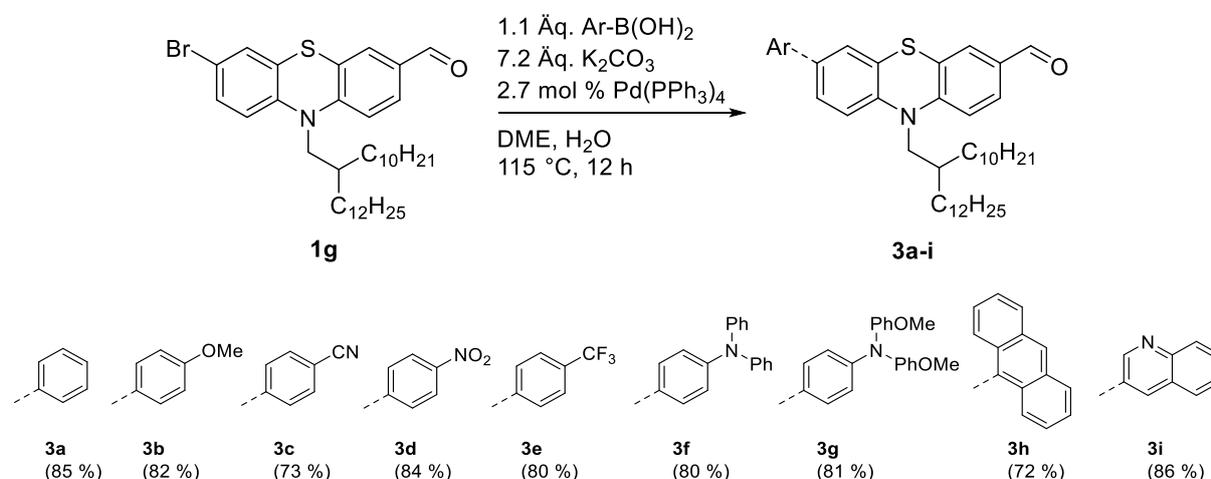
4.5.1.4 Fazit

Mit der erfolgreichen Synthese der Ethinyl-Phenothiazinyl-Merocyanine und deren Polymerisation zu den entsprechenden Phenothiazinyl-Merocyanin-substituierten Polyacetylenen **8a-f** konnte eine Serie neuartiger löslicher lumineszenter Polyacetylene etabliert werden. Trotz der Verwendung einer modernen kontrollierten rhodiumkatalysierten Polymerisationsmethode zeigen die Polymere eine breite Molekulargewichtsverteilung mit Polydispersitäten zwischen 1.19-2.71. Die Variation der mittels *Knoevenagel*-Kondensation eingeführten Acceptoren erlaubt die Einstellung der photophysikalischen Eigenschaften der Materialien. Zuletzt konnte der Polymerisationsgrad mit der Lage der Emissionsmaxima korreliert werden. Dabei führt ein höherer Polymerisationsgrad zu einer bathochromen Verschiebung. Im Gegensatz zu den typischerweise als nicht emissiv geltenden monosubstituierten Polyacetylenen zeigen die dargestellten Polymere für Phenothiazinyl-Merocyanine typische optische Eigenschaften. Die Fluoreszenzquantenausbeuten in unpolaren Lösungsmitteln wie Cyclohexan erreichen innerhalb der Serie für die Derivate **8a** (0.10) und **8c** (0.11) die höchsten Werte und liegen dabei deutlich unterhalb der jeweiligen Monomere. Daneben zeigen beide Derivate **8a** und **8b** eine Emission im Festkörper mit Fluoreszenzquantenausbeuten von bis zu 0.06. Die positive Emissionssolvatochromie der Polymere konnte anhand von Verbindung **8d** nachvollzogen werden. Die berechneten optischen Bandlücken der Polymere liegen zwischen 1.92 - 2.14 eV und somit in der Größenordnung potenzieller *Wide-Bandgap*-Halbleiter.

4.5.2 Aryl-Phenothiazinyl-substituierte Polyacetylene 8g-o

4.5.2.1 Monomersynthese und Polymerisation

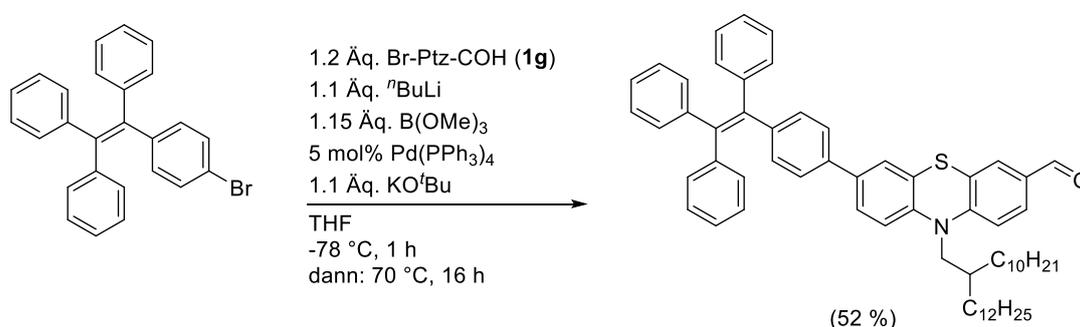
Die Synthese der alkylierten Aryl-Phenothiazin Monomere **7a-i** erfolgte ebenfalls ausgehend vom unsymmetrischen Phenothiazin **1g** über eine zweistufige Sequenz. Im Gegensatz zu der in Kapitel 4.5.1 vorgestellten Monomersynthese der Merocyanine **2a-f** wurde die Derivatisierung über das Bromid und die Alkylierung über eine direkte Aldehyd-Alkin-Transformation mittels *Ohira-Bestmann*-Reaktion durchgeführt. Als effiziente Methode zur Arylierung von Phenothiazinen in 3-Position eignet sich die *Suzuki*-Kupplung. In Anlehnung an die Arbeiten von *Hauck* und *Sailer* wurden die kommerziell erwerblichen Arylboronsäuren in Gegenwart von Tetrakis(triphenylphosphan)palladium und Kaliumcarbonat in einem DME-Wasser-Gemisch zu den jeweiligen Phenothiazinyl-Aldehyden **3a-i** umgesetzt (Schema 38).^[30, 218] Die Präkursoren **3a-i** konnten sowohl mit elektronenziehenden als auch elektronenschiebenden Arylen in Ausbeuten oberhalb von 73 % erhalten werden. Für das mit dem sterisch anspruchsvollen 9-Anthracenyl-Liganden substituierte Derivat **3h** wurde die geringste Ausbeute festgestellt. Alle Produkte konnten in Form von gelben hochviskosen Ölen elementaranalysenrein isoliert werden.



Schema 38: Synthese der Aryl-substituierten Präkursoren **3a-i** via *Suzuki*-Kupplung.

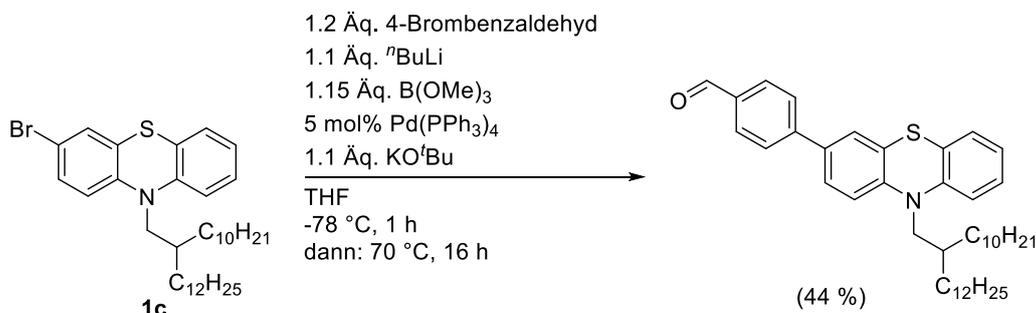
Für ein umfassenderes Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen wurde ein weiterer Präkursor mit einem AlEgenen Tetraphenylethen-Substituenten dargestellt. Aufgrund der eingeschränkten kommerziellen Verfügbarkeit der jeweiligen Boronsäure wurde auf eine BLEBS-Sequenz zurückgegriffen, wodurch die Boronsäure aus dem Arylbromid *in situ* generiert werden konnte.^[28] Entscheidend für eine erfolgreiche Reaktionsführung war die korrekte Reihenfolge der zugegebenen Reagenzien. Zunächst wurde das Arylhalogenid bei -78 °C mit ⁿBuLi einem Halogen-Lithium-Austausch unterworfen. Durch die anschließende

Zugabe von 1.3 Äquivalenten Trimethylborat konnte der entsprechende Boronsäureester generiert werden und gleichzeitig überschüssiges $n\text{BuLi}$ aus der Reaktionslösung entfernt werden. Der im finalen Schritt zugesetzte Präkursor **1g** konnte in Gegenwart von Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) und Kaliumcarbonat mittels *Suzuki*-Kupplung zum Aldehyd umgesetzt werden (Schema 39). Alternativ konnte das Produkt auch über eine MBSK-Sequenz zugänglich gemacht werden. Im Gegensatz zu den demonstrierten Aldehyden **3a-i** konnte nach mehreren Tagen eine Kristallisation des Präkursors zu einem gelblichen Feststoff beobachtet werden. Da die Polymerisation des nach erfolgter *Ohira-Bestmann*-Reaktion erhaltenen Monomers scheiterte, wird der Präkursor nicht weiter behandelt und nicht im experimentellen Teil aufgeführt.



Schema 39: BLEBS-Sequenz zur Darstellung des Tetraphenylethen-substituierten Präkursors.

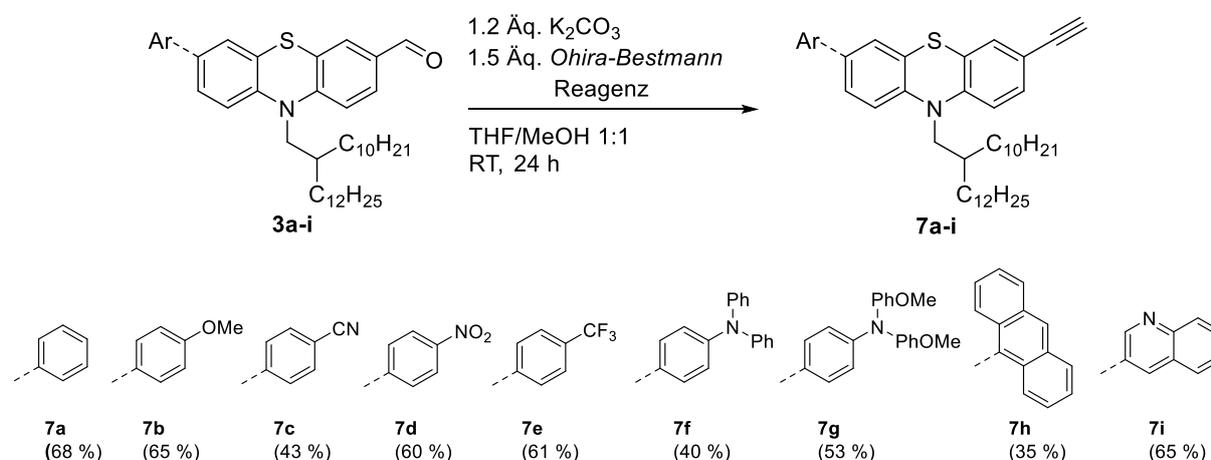
Die BLEBS-Sequenz konnte ferner zur Darstellung eines um eine *p*-Phenyl-Einheit erweiterten Präkursors genutzt werden (Schema 40). Das dafür erforderliche monobromierte Phenothiazin **1c** konnte nach literaturbekannter Vorschrift über eine mehrstufige Reaktionssequenz mittels *Smiles*-Umlagerung ausgehend von 2-Aminothiophenol und 2,5-Dibromnitrobenzol erhalten werden (vgl. Kapitel 4.1.2). Wie im oberen Fall lagen die Ausbeuten der BLEBS-Sequenz bei ca. 50 %. Maßgebend dafür war ein unvollständiger Reaktionsumsatz, welcher auch nach längeren Reaktionszeiten und höheren Temperaturen nicht gesteigert werden konnte.



Schema 40: BLEBS-Sequenz zur Darstellung des Phenyl-verbrückten Präkursors.

Analog zum oben beschriebenen Präkursor scheiterte die Polymerisation nach der Finalisierung der Monomersynthese, sodass auch dieser Präkursor im experimentellen Teil nicht weiter aufgeführt wird.

Die Umsetzung der Präkursoren **3a-i** zu den jeweiligen Ethinyl-Phenothiazin Monomeren **7a-i** erfolgte mittels direkter Aldehyd-Alkin-Transformation. Als Methode diente die bereits von *Krämer* zur Darstellung 3-alkinylierter Phenothiazine erfolgreich eingesetzte *Ohira-Bestmann-Reaktion*.^[219] Das kommerziell erhältliche Dimethyl-(1-diazo-2-oxopropyl)phosphonat (*Ohira-Bestmann-Reagenz*) wurde direkt in der Reaktionssequenz verwendet. Die Reaktion erfolgte unter milden Bedingungen in Gegenwart von wasserfreiem Kaliumcarbonat. Die üblicherweise in reinem Methanol bzw. von *Krämer* in einem Methanol-Acetonitril-Gemisch durchgeführte Reaktion erfolgte aufgrund der schlechten Löslichkeit der Präkursoren in einem Methanol-THF-Gemisch. Durch die Einführung der Alkynyl-Gruppe zeigten die Monomere ein deutlich verändertes Polaritätsverhalten, sodass der Reaktionsumsatz mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt werden konnte. Des Weiteren konnte für die erhaltenen Monomere im Gegensatz zu den gelblich fluoreszenten Präkursoren **3a-i** eine charakteristische blaue Fluoreszenz in Lösung festgestellt werden. Die Monomere **7a-i** konnten in moderaten Ausbeuten zwischen 35 - 68 % in Form von gelben Ölen isoliert werden (Schema 41).

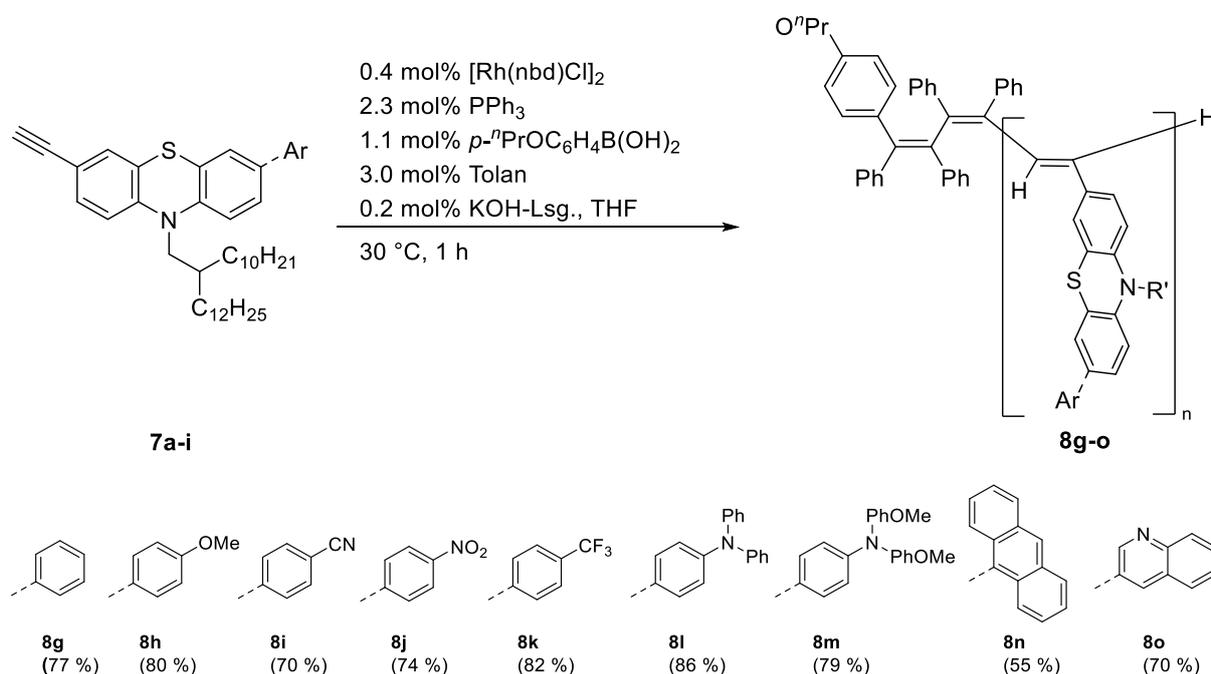


Schema 41: Synthese der Aryl-substituierten Monomere **7a-i** via *Ohira-Bestmann*-Reaktion.

Die moderaten Ausbeuten decken sich mit der Tatsache, dass selbst nach einer Reaktionszeit von 24 h unabhängig vom elektronischen Charakter des jeweiligen Substituenten kein vollständiger Reaktionsumsatz beobachtet wurde. Tendenziell zeigte sich, dass die Ausbeuten der *Ohira-Bestmann*-Reaktion sowohl durch die mesomeren bzw. induktiven Effekte als auch durch den sterischen Anspruch der Aryl-Substituenten beeinflusst werden, sodass das 9-Anthracenyl-substituierte Derivat **7h** innerhalb der Serie die geringste Ausbeute zeigte. Ferner kann die schlechte Ausbeute durch den Polaritätseffekt, bedingt durch die schlechte Löslichkeit des Präkursors begründet werden.

Zur potenziellen Verbesserung der Ausbeute der *Ohira-Bestmann*-Reaktion wurde eine Optimierungsstudie durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die Ausbeuten weder durch längere Reaktionszeiten noch durch Temperaturerhöhung gesteigert werden konnten.

Im finalen Schritt wurden die Monomere **7a-i** erneut einer rhodiumkatalysierten Polymerisation unterworfen. Die entsprechenden Aryl-Phenothiazinyl-substituierten Polyacetylene **8g-o** konnten mit Ausbeuten von 70 - 85 % in Form von orangen Feststoffen erhalten werden (Schema 42). Im Vergleich zu den in Kapitel 4.5.1 thematisierten Phenothiazinyl-Merocyanin-substituierten Polyacetylenen **8a-f** zeigten die Polymere **8g-o** stets eine homogene Morphologie und stellten feine Pulver dar. Eine Ausnahme bildete lediglich das 9-Anthracenyl-substituierte Derivat **8n**, welches innerhalb der Serie durch eine niedrigere Ausbeute von 55 % heraussticht. Auffälligkeiten beim angesprochenen Derivat waren bereits während der durchgeführten Polymerisation offenkundig, sodass schon vor der Zugabe von Essigsäure das Präzipitieren eines glasartigen spröden Feststoffes beobachtet wurde. Dieser war trotz des eingeführten löslichkeitsvermittelnden Schwabenschwanzes unlöslich. Eine möglichen Erklärungsansatz liefert die Tatsache, dass der planare 9-Anthracenyl-Substituent die Bildung von unlöslichen Aggregaten durch π -Stacking fördern kann.



Schema 42: Rhodiumkatalysierte Polymerisation der Aryl-Alkynyl-substituierten Phenothiazine **7a-i** zu den Phenothiazinyl-substituierten Polyacetylenen **8g-o**.

4.5.2.2 Strukturaufklärung

Die Struktur und Reinheit der in Form von hochviskosen Ölen erhaltenen Monomerbausteine **7a-i** konnte eindeutig mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse belegt werden. Exemplarisch für die Serie der Aryl-substituierten Monomere **7a-i** erfolgt nachfolgend die Strukturaufklärung anhand des *p*-Nitrophenyl-substituierten Derivats **7d**. Da die Signale in den entsprechenden NMR-Spektren nicht überlagern, können diese unproblematisch den jeweiligen Protonen bzw. Kohlenstoff-Kernen zugeordnet werden.

Analog zur bereits in Kapitel 4.5.1.2 aufgeklärten Struktur des Monomers **2b** handelt es sich beim betrachteten Derivat um ein *N*-alkyliertes unsymmetrisch substituiertes Phenothiazin, sodass sich erneut die typischen Aufspaltungsmuster im ^1H -NMR-Spektrum wiederfinden (Abbildung 41). Die Signale im aliphatischen Bereich lassen sich analog zu Verbindung **2b** den Schwabenschwanz-Protonen 1, 2, 3 und 4 zuordnen und treten in Form von drei Multipletts bei δ 0.86 - 0.89, δ 1.22 - 1.41 und δ 2.02 - 2.05 auf, wobei letzteres auf die Kopplung des diastereotopen Protons 6 zurückgeführt werden kann. Das charakteristische Dublett bei δ 3.93 - 3.95 lässt sich den Methylen-Protonen 5 des Schwabenschwanzes zuordnen und dient als Referenz für die Integration aller Peaks im ^1H -NMR Spektrum. Das Signal des acetylenischen Protons 6 erscheint als Singulett bei δ 3.62. Die Signale im aromatischen Bereich lassen sich den Protonen des Phenothiazins und des *p*-Nitrophenyl-Substituenten zuordnen. Letztere spalten aufgrund einer inneren Spiegelebene zu zwei Dubletts bei δ 7.92 - 7.95 und δ 8.28 - 8.31 mit einer ^3J -Kopplung von je 8.9 Hz auf. Bedingt durch die elektronenziehende Nitrogruppe lassen sich die benachbarten Protonen 14 dem tieffeldverschobenerem Dublett zuordnen. Das durch die beiden Protonen 13 verursachte Dublett ist entsprechend relativ dazu hochfeldverschoben. Die Protonen 7, 12, 9 und 10 des Phenothiazin-Gerüsts spalten analog zu Verbindung **2b** zu je zwei Dubletts mit einer großen Kopplungskonstante, zwei weiteren Dubletts mit einer kleinen Kopplungskonstante und zwei Dubletts vom Dublett 8 und 12 auf. Dabei sind die Signale der Protonen des *p*-Nitrophenyl-substituierten Benzolring jeweils tieffeldverschoben.

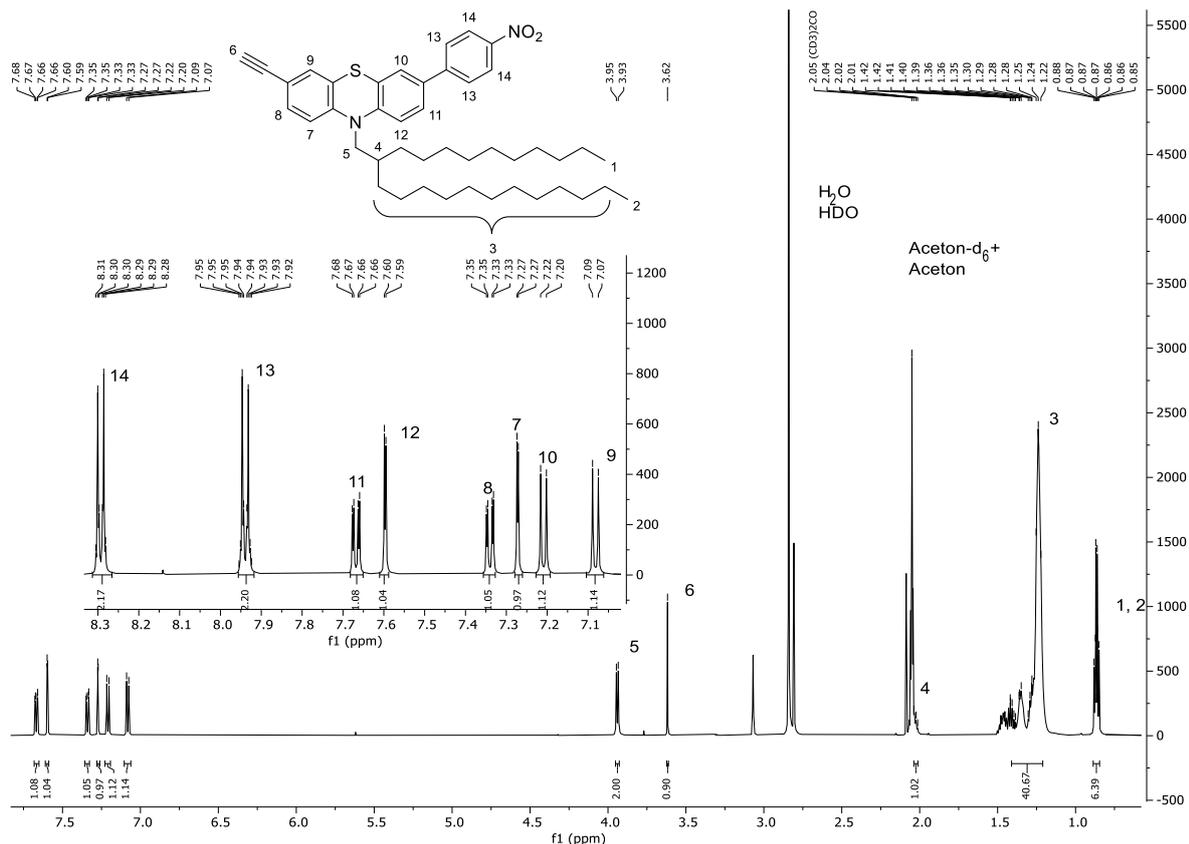


Abbildung 41: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **7d** (aufgenommen in Aceton-d₆ bei 298 K, 300 MHz) mit vergrößertem aromatischen Bereich und zugehörigem Lokantensatz.

Die Zuordnung der Kohlenstoffkerne erfolgte mittels kombinierter ¹³C-NMR- und DEPT135-Spektroskopie (Abbildung 42). Allerdings konnten nicht aus allen DEPT135-Spektren die quartären acetylenischen Kohlenstoffkerne eindeutig zugeordnet werden. Die durch die Kohlenstoffkerne des Schwabenschwanzes verursachten Signale 1-8 lassen sich analog zur Verbindung **2b** den Peaks im aliphatischen Bereich von δ 0.8 - 2.2 zuordnen. Im Vergleich zum *N*-Methylrhodanin-substituierten Monomer **2b** stellt der *p*-Nitrophenyl-Substituent einen stärkeren Acceptor dar, sodass die überlagerten Signale im aliphatischen Bereich sich nun in Form von einzelnen Peaks wiederfinden. Die Signale der Kohlenstoffkerne des terminalen Alkins 15 und 16 treten bei δ 79.1 und δ 83.4 auf, wobei letzteres mittels DEPT135-Spektroskopie dem quartären Kohlenstoffkern zugeordnet werden kann. Die Zuordnung der Signale im aromatischen Bereich erfolgte mittels Inkrementrechnungen. Die vier Peaks im tieffeldverschobenen Bereich stellen jeweils die quartäre Kohlenstoffkerne 9, 22, 23 und 26 in unmittelbarer Nähe zum entschirmenden Stickstoffatom dar. Die verbleibende quartären Kohlenstoffkerne 19, 14, 17 und 12 treten bei δ 133.9, δ 126.0, δ 124.9 und δ 117.3 auf. Bedingt durch die innere Spiegelebene entsprechen die beiden Signale mit hohen Intensitäten bei δ 128.0 und δ 124.9 den Kohlenstoffkernen 24 und 25 des *p*-Nitrophenyl-Substituenten. Die Zuordnung der sechs verbleibenden Kohlenstoffkerne gelingt über Inkrementrechnungen und den Abgleich mit bereits literaturbekannten strukturverwandten Verbindungen.

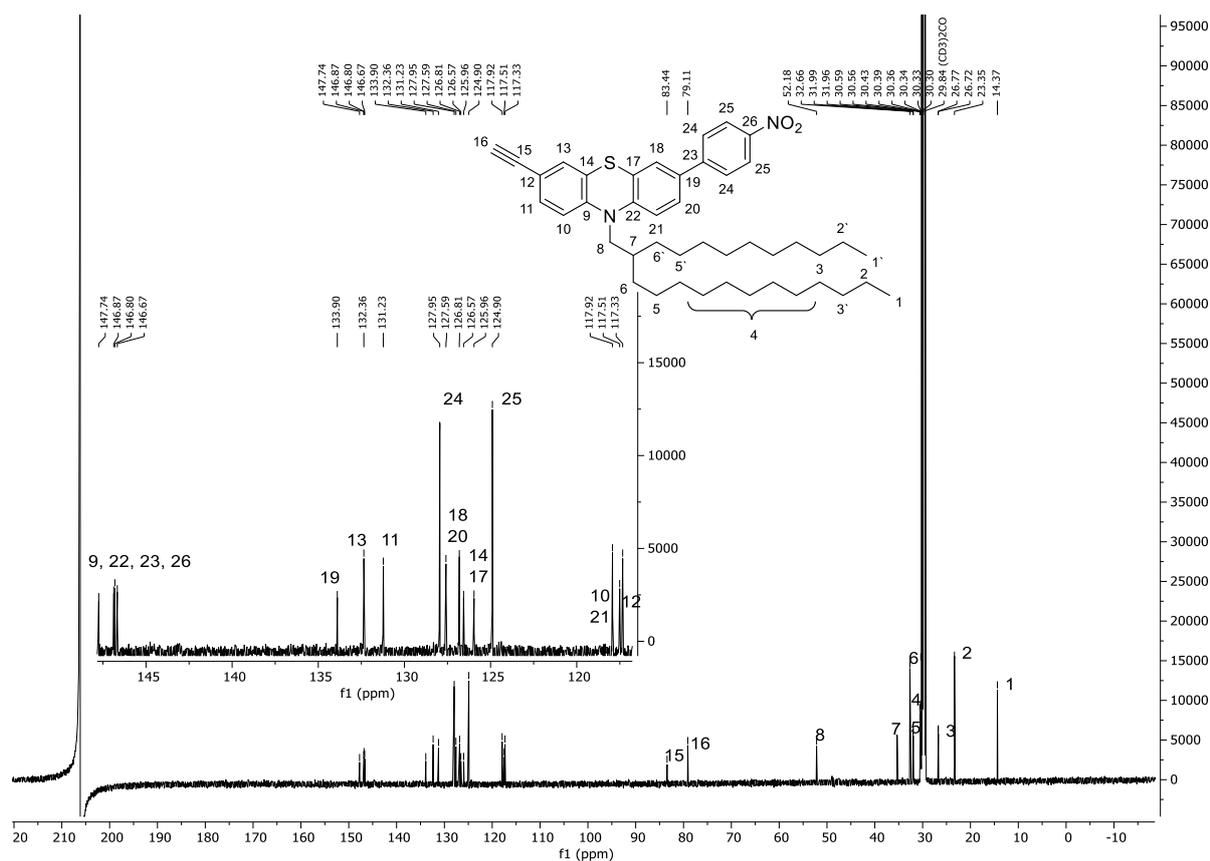


Abbildung 42: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **7d** (aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 300 MHz) mit vergrößertem aromatischen Bereich und zugehörigem Lokantensatz.

Wie bereits in Kapitel 4.5.1.2 für die Phenothiazinyl-Merocyanin-substituierten Polyacetylene erwähnt, erfolgte die Strukturaufklärung der Polymere **8g-o** mittels GPC und IR-Spektroskopie. Eine NMR-spektroskopische Charakterisierung scheiterte aufgrund von stark verbreiterten Signalen. Ein Vergleich der IR-Spektren der Monomere und der jeweiligen Polymere offenbarte ein Verschwinden der acetylenischen *C-H*-Streckschwingung, wodurch die Umsetzung der Monomere nachgewiesen werden konnte (vgl. Kapitel 4.5.1.2).

Die Aufnahme der GPC-Elugramme erfolgte erneut in THF und zeigte für die Polymere **8g-o** insbesondere im Vergleich zu den in Kapitel 4.5.1 untersuchten Polymeren enge Molekulargewichtsverteilungen. Die ermittelten Polydispersitäten liegen zwischen 1.04-1.11, woraus auf eine gute Kontrolle der rhodiumkatalysierten Polymerisation geschlossen werden kann (Tabelle 7). Lediglich für das *p*-Nitrophenyl-substituierte Derivat **8j** liegt die Polydispersität bei 1.43. Die hohen Molekulargewichte oberhalb von 100 kDa deuten ebenfalls auf einen guten Umsatz der durchgeführten Polymerisation hin. Auffällig ist, dass die für Polymer **8j** ermittelten Molekulargewichte deutlich oberhalb der weiteren betrachteten Polymere liegen. Auch übersteigt der Polymerisationsgrad von Polymer **8j** den theoretisch über das Monomer-Katalysator-Verhältnis festgelegten Polymerisationsgrad von ca. 125. Für Polymer **8n** war die GPC-Messung aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht möglich.

Tabelle 7: Molekulargewichtsverteilungen der Polymere **8g-o** entnommen aus den GPC-Elugrammen (aufgenommen in THF, Flussrate 1 mL/min, T = 293 K).

Polymer	M_w [kDa]	M_n [kDa]	\bar{D}_M
8g	205	188	1.11
8h	106	103	1.06
8i	138	133	1.04
8j	1227	859	1.43
8k	140	135	1.04
8l	311	294	1.05
8m	107	97.1	1.11
8n	-	-	-
8o	285	263	1.08

4.5.2.3 Photophysikalische Eigenschaften

Die photophysikalischen Eigenschaften der im Rahmen von Kapitel 4.5.2 vorgestellten Verbindungen wurden UV/Vis- und fluoreszenzspektroskopisch in Dichlormethan untersucht. Daneben wurden die Fluoreszenzquantenausbeuten der Monomere **7a-i** und Polymere **8g-o** bestimmt und verglichen.

Die optischen Eigenschaften der Präkursoren **3a-i** entsprechen allgemein den Erwartungen und decken sich mit den literaturbekannten strukturverwandten Verbindungen (Abbildung 43). Die in Form von gelben Ölen erhaltenen Aldehyde **3a-i** weisen ähnliche photophysikalische Eigenschaften auf. Dabei treten die langwelligeren Absorptionsmaxima stets im Bereich zwischen 390-410 nm auf. Eine Ausnahme stellt Verbindung **3h** dar, deren Absorptionsmaximum deutlich hypsochrom verschoben bei 352 nm liegt. Die Absorption äußert sich abhängig vom Aryl-Substituenten in Form mehrerer Maxima zwischen 260-300 nm. Alle Verbindungen absorbieren im für Phenothiazine typischen UV-Bereich ($\pi-\pi^*$ -Übergang). Die berechneten molaren Absorptionskoeffizienten liegen im Bereich von 10000-15000 L mol⁻¹ cm⁻¹. Auch in diesem Fall weist Verbindung **3h** ein abweichendes Verhalten auf. Die Emissionsmaxima aller Präkursoren **3a-i** liegen im Bereich von 540-570 nm, wobei das Nitro-substituierte Derivat **3e** erwartungsgemäß keine detektierbare Lumineszenz zeigt. Die

berechneten Stokes-Shifts der Verbindungen liegen zwischen 7000-8000 cm^{-1} und für das 9-Anthracenyl-substituierte Derivat bei 9900 cm^{-1} (Tabelle 8). Auf eine Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten der Präkursoren wurde nach einem exemplarischen Vergleich zu den literaturbekannten Verbindungen verzichtet. Die Substanzen weisen lediglich einen abweichenden Alkylsubstituenten auf, welcher keinen signifikanten Einfluss auf die optischen Eigenschaften mit sich brachte.

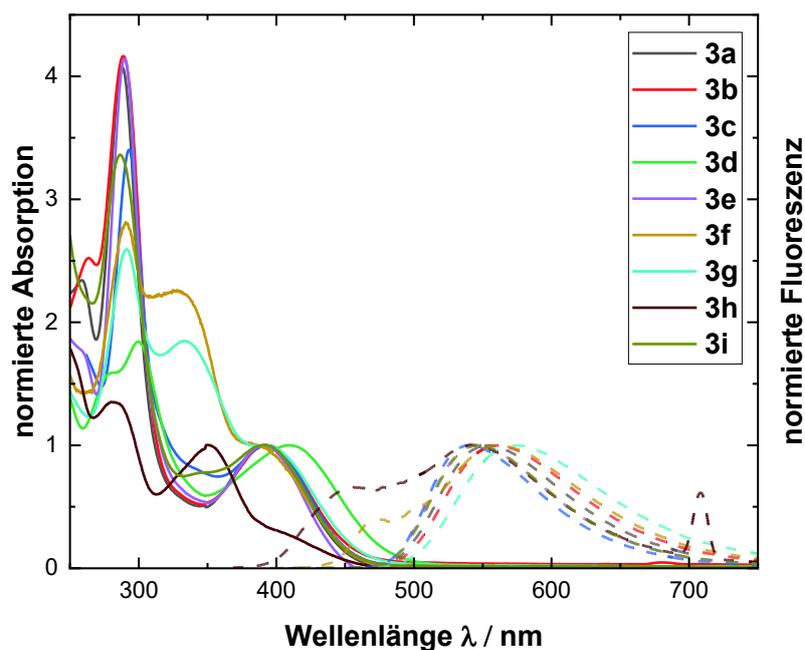


Abbildung 43: Normierte UV/Vis- (durchgezogene Linien) und Fluoreszenzspektren (gestrichelte Linien) ($c(\mathbf{3})=10^{-5}$ M) der Aldehyde **3a-i** aufgenommen in Dichlormethan bei $T = 293$ K.

Tabelle 8: Photophysikalische Daten der Aldehyde **3a-i** aufgenommen in Dichlormethan bei $T = 293$ K ($c = 10^{-5}$ M).

	$\lambda_{\text{max,abs}}$ [nm] (ϵ [$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$])	$\lambda_{\text{max,em}}$ [nm]	Stokes-Shift $\Delta\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] ^[a]
3a	393 (9800), 288 (39700), 259 (22800)	541	6700
3b	394 (10900), 289 (45100), 264 (27300)	562	7600
3c	392 (14600), 293 (49300)	541	7000
3d	408 (11730), 300 (21603), 280 (18556)	-	-
3e	391 (9200), 290 (38900)	547	7300
3f	391 (12300), 328 (28100), 291 (34900)	561, 472	7800
3g	392 (15100), 333 (27800), 291 (39000)	572	8000
3h	352 (4300), 280 (25700)	540, 446	9900
3i	393 (10400), 343 (8100), 287 (34800)	546	7300

^[a] $\Delta\tilde{\nu} = 1/\lambda_{\text{max,abs}} - 1/\lambda_{\text{max,em}}$ [cm^{-1}].

Die Monomere **7a-i** zeigen im Vergleich zu den Aldehyden **3a-i** ein abweichendes Absorptionsverhalten (Abbildung 44). Die längstwelligen Absorptionsmaxima der Monomere liegen im Bereich zwischen 328-409 nm. Es zeigt sich eine Abhängigkeit der Lage der Absorptionsmaxima von der Acceptorstärke der an 7-Position des Phenothiazins eingeführten Aryl-Substituenten, sodass eine zunehmende Acceptorstärke zu einer bathochromen Verschiebung der längstwelligen Absorptionsmaxima führt. Entsprechend absorbiert das *p*-Nitrophenyl-substituierte Derivat **7d** innerhalb der Serie am stärksten rotverschoben bei 409 nm, während die Absorptionsmaxima der Triarylamin-substituierten Monomere im hypsochrom verschobenen Bereich bei 330 nm auftreten. Bedingt durch den 9-Anthracenyl-Substituenten weist Monomer **7h** abweichend zu den Monomeren der Serie weitere Maxima im UV-Bereich auf. Für die Emissionseigenschaften der Monomere **7a-i** ergibt sich ein vergleichbarer Trend, sodass das Cyano-substituierte Derivat **7c** im stark bathochrom verschobenen Bereich bei 525 nm emittiert. Für das Nitro-substituierte Monomer **7d** konnte analog zum Präkursor **3d** keine Emission detektiert werden. Denselben Trends unterliegen die ermittelten Fluoreszenzquantenausbeuten der Monomere **7a-i**, welche allgemein zwischen 0.35-0.76 liegen (Tabelle 9). Für die Acceptor-substituierten Derivate konnte die höchste Fluoreszenzquantenausbeute ($\phi_f = 0.76$) detektiert werden. Diese Beobachtung entspricht insofern den Erwartungen, als dass die entsprechenden Monomere durch den leicht donierenden Effekt der Alkin-Gruppe ein Donor-Acceptor-System darstellen. Ferner liegen die Stokes-Shifts der untersuchten Monomere im typischen Bereich für Phenothiazine und erreichen bis zu 9600 cm^{-1} .

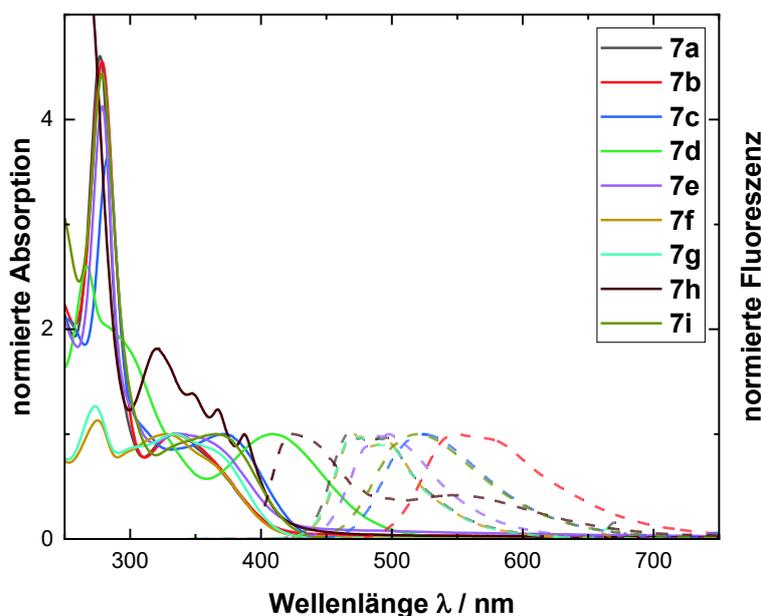


Abbildung 44: Normierte UV/Vis- (durchgezogene Linien) und Fluoreszenzspektren (gestrichelte Linien) ($c(\mathbf{7})=10^{-5}\text{ M}$) der Monomere **7a-i** aufgenommen in Dichlormethan bei $T = 293\text{ K}$.

Tabelle 9: Photophysikalische Daten der Monomere **7a-i** aufgenommen in Dichlormethan bei T = 293 K (c = 10⁻⁵ M).

	$\lambda_{\text{max,abs}}$ [nm] (ϵ [L mol ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{\text{max,em}}$ [nm]	Φ_F	Stokes-Shift $\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] ^[a]
7a	334 (8200), 277 (39900)	466	0.66	8500
7b	338 (10000), 279 (36500), 245 (19000)	465	0.48	8100
7c	372 (11800), 283 (42900), 249 (24700)	525	0.76	7800
7d	409 (9800), 293 (18800), 267 (25600)	-	-	-
7e	342 (10400), 279 (42900)	497	0.69	9100
7f	328 (43500), 275 (46600)	471	0.47	9600
7g	332 (26700), 308 (23600), 273 (33800)	471	0.41	8900
7h	387 (6300), 367 (7900), 348 (8800), 320 (11600), 256 (59800)	425	0.35	2300
7i	370 (6700), 279 (29900)	520	0.50	7800

^[a] $\Delta\tilde{\nu} = 1/\lambda_{\text{max,abs}} - 1/\lambda_{\text{max,em}}$ [cm⁻¹].

Wie bei den Monomeren **7a-i** werden die Absorptionseigenschaften der jeweiligen Polymere **8g-o** maßgebend durch den Phenothiazinyl-Substituenten bestimmt, sodass die Absorptionsmaxima der Polymere im Vergleich zu den Monomeren im UV-Bereich nur geringen Abweichungen unterliegen. Bedingt durch die Absorption des Polyen-Rückgrats zeigen die Polymere eine zusätzliche breite Schulter im Bereich von ca. 490 nm, welche nun im Vergleich zu den beschriebenen Polymeren **8a-f** eindeutig identifiziert werden kann (Abbildung 45). Große Unterschiede werden bei der Betrachtung der Emissionseigenschaften der Polymere deutlich, welche im Gegensatz zu den stark fluoreszenten Monomeren nur schwach emittieren. Dieses Verhalten entspricht allgemein literaturbekannten monosubstituierten Polyacetylenen.^[155] Die Emissionsmaxima der Polymere sind im Vergleich zu den jeweiligen Monomeren stets bathochrom verschoben (Abbildung 45, Tabelle 10). Erwähnenswert ist, dass zur Detektion der schwachen Emission der Polymere die Anregung nicht wie üblich am längstwelligen Absorptionsmaximum erfolgte, sondern am nächst hypsochrom verschobenen Absorptionsmaximum der Monomere. Eine Anregung an der längstwelligen Bande führte nicht zu einer detektierbaren Fluoreszenz. Entsprechend wurden diese Anregungsmaxima für die Berechnung der Stokes-Shifts berücksichtigt.

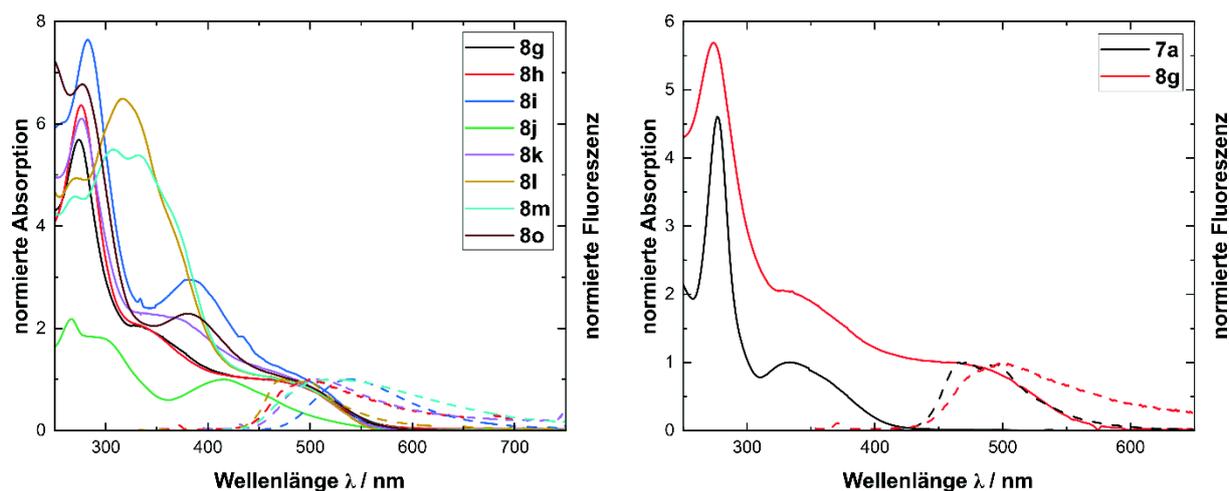


Abbildung 45: Normierte UV/Vis- (durchgezogene Linien) und Fluoreszenzspektren (gestrichelte Linien) der Polymere **8g-o** aufgenommen in Dichlormethan ($c(\mathbf{8})=10^{-5}\text{M}$) bei $T = 293\text{ K}$ (links) sowie die normierten Absorptions- und Emissionsspektren von Monomer **7a** und Polymer **8g** im Vergleich (rechts).

Tabelle 10: Photophysikalische Daten der Polymere **8g-o** aufgenommen in Dichlormethan ($c = 10^{-5}\text{ M}$).

	$\lambda_{\text{max,abs}}$ [nm] ($\epsilon [\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]$)	$\lambda_{\text{max,em}}$ [nm]	$\Phi_{\text{F}}^{[b]}$	Stokes-Shift $\Delta\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]^{[a]}$
8g	464 (645500), 327 (1348300), 273 (3719600)	499	-	10500
8h	495 (535500), 288 (1266700)	552	-	6600
8i	497 (508300), 322 (640200), 260 (431000)	686	-	5500
8j	500 (720300), 338 (1834000), 276 (5767200)	-	-	-
8k	490 (912400), 362 (2107500), 276 (5653700)	550	-	7600
8l	491 (1129500), 317 (9028700), 270 (6859400)	471	-	10300
8m	500 (517300), 333 (3418900), 309 (3493900), 270 (2909100)	519	-	10700
8n	-	-	-	-
8o	500 (2326000), 380 (6182000), 278 (18317000), 247 (19690800)	-	-	-

^[a] $\Delta\tilde{\nu} = 1/\lambda_{\text{max,abs}} - 1/\lambda_{\text{max,em}} [\text{cm}^{-1}]$. ^[b] $\Phi_{\text{F}} < 0.01$.

4.5.2.4 Fazit

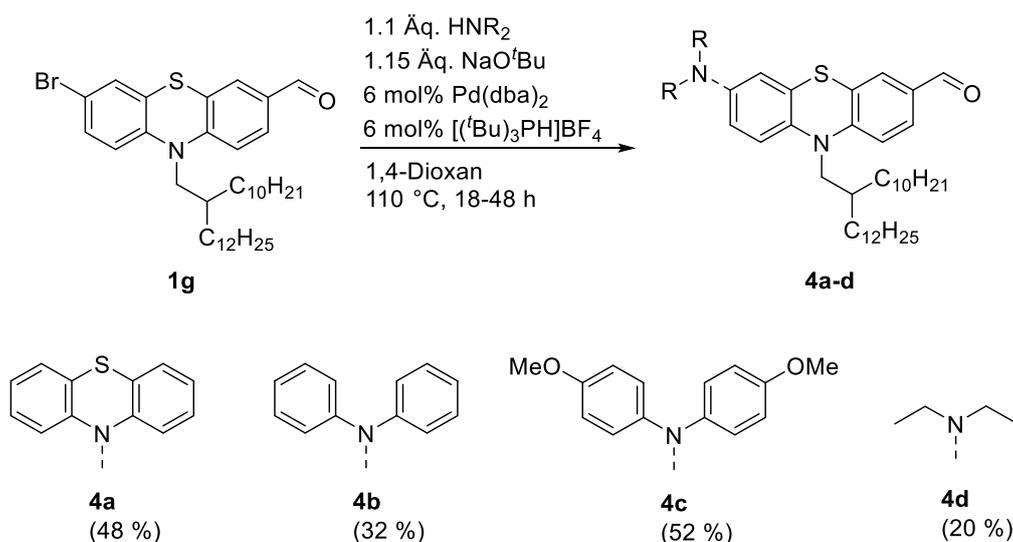
Die Kombination aus der *Suzuki*-Kupplung und der *Ohira-Bestmann*-Reaktion erlaubte einen effizienten Aufbau einer Substanzbibliothek 3-arylierter Phenothiazin-Monomere. Wie bei den unsubstituierten Polymeren der ersten Generation lieferte die rhodiumkatalysierte Polymerisation mit Ausnahme des 9-Anthracenyl-Derivats lösliche Polymere mit niedrigen Polydispersitäten von 1.04-1.13 und engen Molekulargewichtsverteilungen. Die Molekulargewichte der Polymere erreichen Werte von über 100 kDa und liegen somit teilweise oberhalb des theoretisch über das Monomer-Katalysator-Verhältnis eingestellten Polymerisationsgrads. Bezüglich der optischen Eigenschaften zeigt sich, dass die Transformation der lumineszenten Monomere zu den entsprechenden monosubstituierten Polyacetylenen zu einer bathochromen Verschiebung der längswelligen Absorptionsmaxima und Emissionsmaxima führt. Ferner geht die Polymerisation mit einer signifikanten Erniedrigung der Fluoreszenzquantenausbeute einher.

4.5.3 *N*-Aryl-Phenothiazinyl-substituierte Polyacetylene 8p-u

4.5.3.1 Monomersynthese und Polymerisation

Zur Fortführung der systematischen Betrachtung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Phenothiazinyl-substituierten Polyacetylene erfolgte die Funktionalisierung des Phenothiazins in 3-Position mit sekundären Aminen. Die Knüpfung der C-N-Bindung ausgehend vom bifunktionellen Phenothiazin **1g** konnte bereits von Meyer durchgeführt werden und erwies sich aufgrund schlechter Reaktivitäten der 3-bromierten Phenothiazine als problematisch, sodass die Produkte nur in niedrigen Ausbeuten erhalten werden konnten.^[72] Des Weiteren zeigte sich, dass abhängig vom eingesetzten sekundären Amin eine Variation der Reaktionsbedingungen für eine erfolgreiche Synthese erforderlich war. Während elektronenreiche sekundäre Amine mittels *Buchwald-Hartwig-Arylaminierung* zu den entsprechenden Arylaminen umgesetzt werden konnten, erwies sich die bei drastischeren Bedingungen verlaufende *Ullmann-Kupplung* bei elektronenarmen sekundären Aminen und aliphatischen Aminen als geeignete Methode.

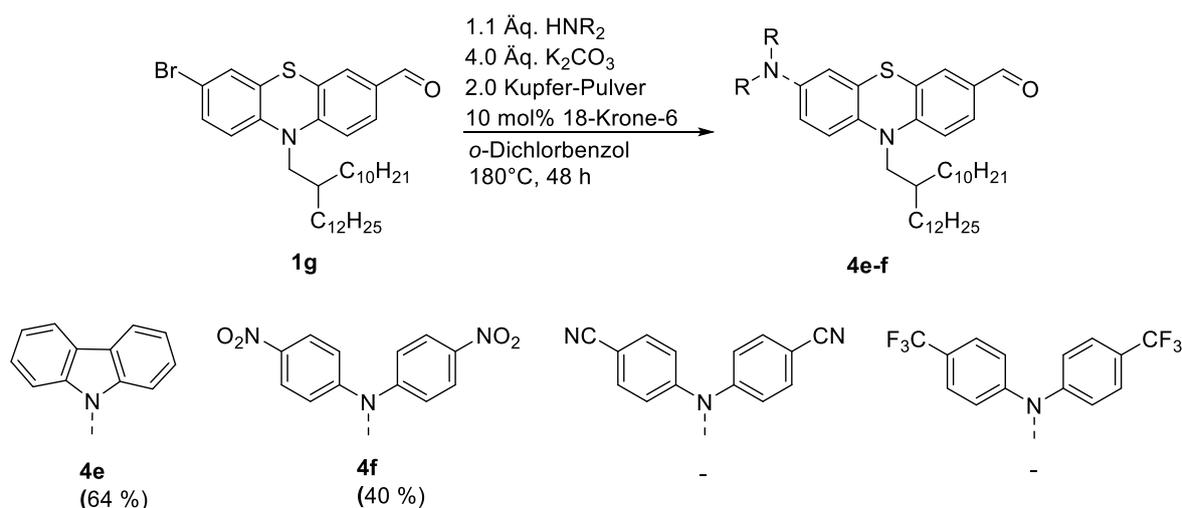
Die *Buchwald-Hartwig-Arylaminierung* erfolgte nach den Reaktionsbedingungen von Meyer in Gegenwart von Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0), trockenem Natrium-*tert*-butanolat und des *Fu*-Salzes und lieferte die Präkursoren **4a-d** nach Reaktionszeiten von 18 - 48 h in moderaten Ausbeuten von 32 - 52 % (Schema 43). Auf die Verwendung alternativer Basen wurde aufgrund der bekannten Problematik bezüglich bevorzugt ablaufender intermolekularer Nebenreaktionen verzichtet.^[220] Bei der Verwendung des aliphatischen Diethylamins zeigte sich eine deutliche Erniedrigung der Ausbeute auf 20 %. Der schlechte Reaktionsumsatz konnte auch nach längerem Rühren nicht verbessert werden.



Schema 43: Synthese der *N*-Aryl-substituierten Präkursoren **4a-d** via *Buchwald-Hartwig-Arylaminierung*.

Im Falle des nach analogen Bedingungen von Meyer bereits gekuppelten 9*H*-Carbazols konnte das gewünschte Produkt **4e** nur in Spuren isoliert werden, sodass nachfolgend auf alternative Reaktionsbedingungen zurückgegriffen wurde.

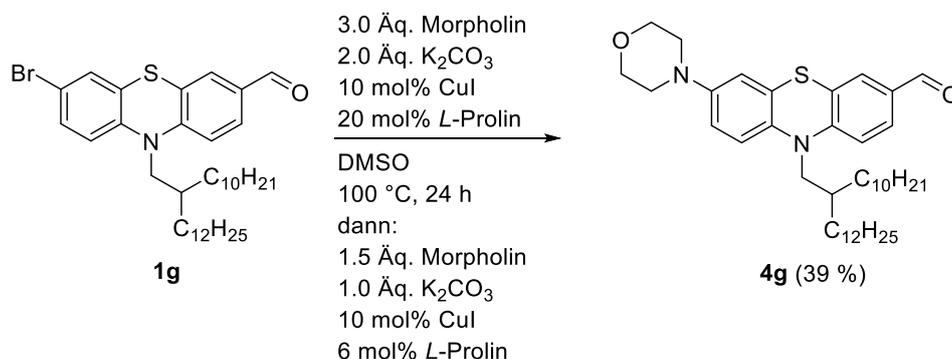
Zur Erweiterung der Substanzbibliothek sollten ebenfalls elektronenarme sekundäre Amine eingesetzt werden. In Gegenwart von Cyano- und Trifluormethyl-substituierten Diphenylaminen konnte jedoch kein Umsatz beobachtet werden. Auch die Verwendung alternativer Katalysatorsysteme mit unterschiedlichen stickstoffbasierten Liganden führte zu keinen Verbesserungen. Als Alternative bot sich die unter drastischeren Bedingungen verlaufende *Ullmann*-Kupplung an, sodass elektronenarme sekundäre Amine sowie das 9*H*-Carbazol mit Präkursor **1g** in Gegenwart des im Überschuss eingesetzten Kupferpulvers unter basischen Bedingungen umgesetzt wurden. Die Verwendung von hochsiedendem *o*-Dichlorbenzol erlaubte eine Reaktionsführung bei 180 °C. Eine gute Löslichkeit aller Komponenten konnte durch das mittels 18-Krone-6 erzeugte Zweiphasensystem gewährleistet werden. Die Arylamine konnten nach Reaktionszeiten von 48 h in moderaten Ausbeuten von 40 - 64 % erhalten werden (Schema 44). Erneut zeigte sich ein unvollständiger Umsatz der durchgeführten Reaktion. Die Isolierung der bereits erwähnten Cyano- und Trifluormethyl-substituierten Diphenylamin-Kupplungsprodukte scheiterte jedoch auch in diesem Fall. Aufgrund identischer Polaritäten des bifunktionellen Phenothiazins **1g** und der Produkte war eine säulenchromatographische Trennung beider Komponenten nicht möglich. Denkbare alternative Reinigungsmethoden wie die Umkristallisation scheiterten ebenfalls, da die Kristallisation der Produkte durch den eingeführten löslichkeitsvermittelnden Schwalbenschwanz inhibiert wurde.



Schema 44: Synthese der *N*-Aryl-substituierten Phenothiazine **4e-f** via *Ullmann*-Kupplung.

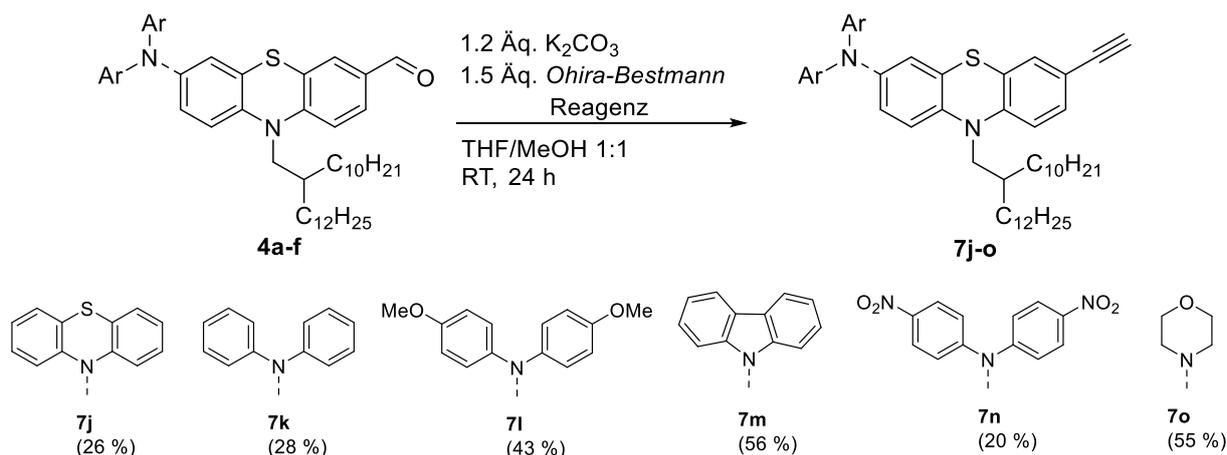
Die Substanzbibliothek der *N*-Aryl-Phenothiazine wurde durch die Kupplung mit dem aliphatischen Morpholin finalisiert. Da die Synthese über die beschriebenen Reaktionspfade

scheiterte, wurde auf eine *L*-Prolin co-katalysierte *Ullmann*-Kupplung nach *Meyer* zurückgegriffen.^[72] Die Umsetzung erfolgte in Gegenwart von Kupferiodid und Kaliumcarbonat in siedendem Dimethylsulfoxid. Nach einer Reaktionszeit von 24 h wurde die Reaktionslösung erneut mit den Reaktanden versetzt, bevor die Reaktionslösung für weitere 24 h gerührt wurde (Schema 45).



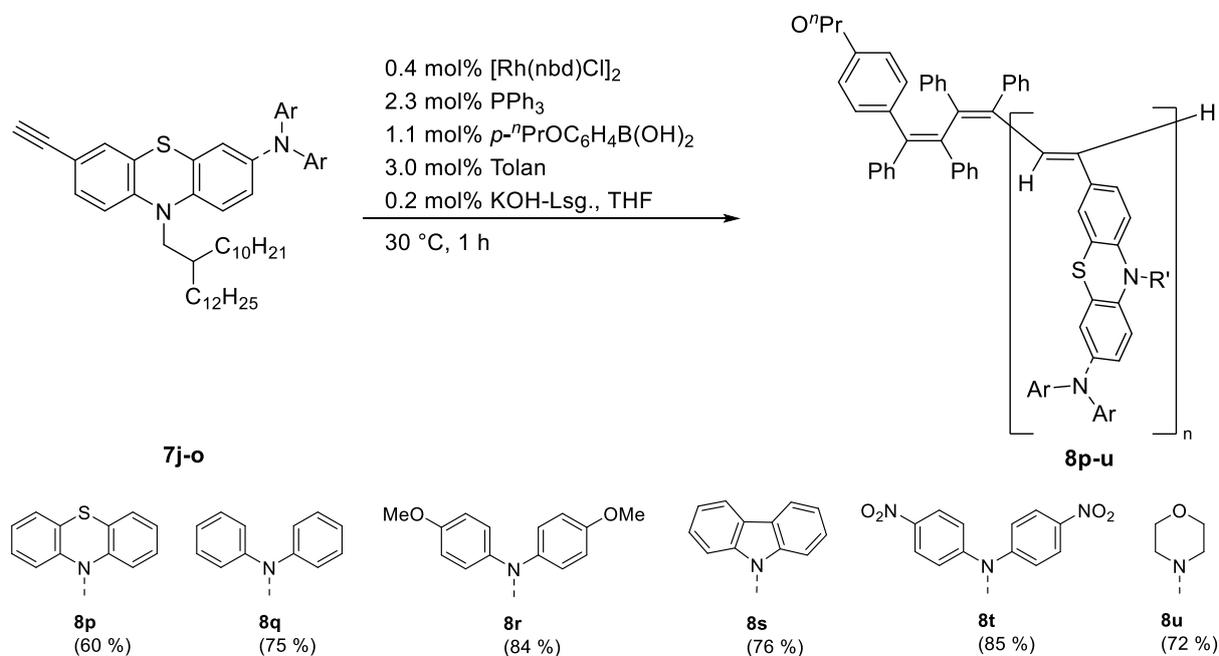
Schema 45: Synthese des Morpholin-substituierten Phenothiazins **4g** via *L*-Prolin co-katalysierter *Ullmann*-Kupplung.

Die Präkursoren **4a-g** wurden im nachfolgenden Schritt erneut mittels direkter Aldehyd-Alkin-Transformation zu den jeweiligen Monomeren **7j-o** transformiert. Die *Ohira-Bestmann*-Reaktion erfolgte nach den in Kapitel 4.5.2.1 vorgestellten Bedingungen. Verglichen mit den Aryl-Phenothiazinyl-substituierten Monomeren **7a-i** zeigten die Diarylamin-substituierten Analoga schlechtere Reaktivitäten, sodass die Monomere in moderaten Ausbeuten von 20 - 50 % in Form von gelben hochviskosen Ölen erhalten wurden (Schema 46). Daneben gestaltete sich die säulenchromatographische Reinigung ausgewählter Derivate herausfordernd, da eine teilweise Oxidation des Alkins auf dem Kieselgel beobachtet wurde. Bei Verwendung von Eduktmengen im Bereich oberhalb eines Millimols verstärkte sich die Problematik dahingehend, dass noch größere Anteile des Produkts bei der säulenchromatographischen Reinigung am Säulenmaterial oxidierten und trotz Erhöhung der Polarität des Eluentengemisches nicht von der Säule gespült werden konnten. Es zeigte sich eine Abhängigkeit der Ausbeuten von der Donorstärke der sekundären Amine, sodass innerhalb der Serie für das Methoxy-Derivat **7i** die höchsten Ausbeuten festgestellt wurden. Überraschenderweise scheiterte die *Ohira-Bestmann*-Reaktion für das aliphatisch-substituierte Diethylamino-Derivat **7k**. Da für das Morpholin-Derivat **7o** sogar die höchste Ausbeute beobachtet werden konnte, war die aliphatische Natur des sekundären Amins nicht ursächlich für das Scheitern der *Ohira-Bestmann*-Reaktion.



Schema 46: Synthese der *N*-Aryl-verbrückten-Monomere **7j-o** via *Ohira-Bestmann*-Reaktion.

Die Monomere **7j-o** konnten mittels etablierter rhodiumkatalysierter Polymerisation zu den entsprechenden Phenothiazinyl-substituierten Polyacetylenen **8p-u** umgesetzt werden (Schema 47). Trotz des sterischen Anspruchs der eingeführten Diarylamino-Substituenten zeigten die in Form von orangen Feststoffen erhaltenen Polymere im Gegensatz zum in Kapitel 4.5.2.1 vorgestellten unlöslichen 9-Anthracenyl-substituierten Polymer **8n** eine gute Löslichkeit in diversen organischen Lösungsmitteln. Eine mögliche Ursache liegt in der bedingt durch die nicht-planare Natur des Phenothiazins und Carbazols, wodurch die Bildung von unlöslichen Aggregaten via π -Stacking erschwert wird.



Schema 47: Rhodiumkatalysierte Polymerisation der *N*-Aryl-Alkynyl-substituierten Phenothiazine **7j-o** zu den Phenothiazinyl-substituierten Polyacetylenen **8p-u**.

4.5.3.2 Strukturaufklärung

Die Strukturaufklärung der in Form von gelben viskosen Ölen erhaltenen Monomere **7j-o** erfolgte analog zu den in den vorherigen Kapiteln demonstrierten Monomeren mittels ^1H - und ^{13}C -NMR Spektroskopie, Massenspektrometrie, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse. Exemplarisch für die Serie der *N*-Aryl-Phenothiazinyl-substituierten Monomere wird nachfolgend die Struktur von Derivat **7i** aufgeklärt (Abbildung 46).

Analog zu den in den vorherigen Kapiteln vorgestellten Monomeren werden die Signale im aliphatischen Bereich ^1H -NMR-Spektrums von den Protonen des Schwalbenschwanzes dominiert. So lassen sich die vier Multipletts bei δ 0.86 - 0.89, δ 1.22 - 1.41 und δ 2.02 - 2.05 den aliphatischen Protonengruppen 1-4 zuordnen. Auffällig ist, dass die chemische Verschiebung der Signale nur geringfügig durch die elektronische Natur und das Ligationsmuster des an 7-Position des Phenothiazins eingeführten Substituenten beeinflusst wird. Für das charakteristische Dublett bei δ 3.81 mit einer Kopplungskonstante von $^3J = 7.2$ Hz, dass durch die Kopplung der Protonen der Methylenbrücke 5 mit dem diastereotopen Proton 4 bedingt ist, kann hingegen eine Hochfeldverschiebung bei zunehmender Donorstärke des 7-Substituenten beobachtet werden (vgl. Kapitel 4.5.2.2). Die beiden Singulets im aliphatischen Bereich lassen sich dem acetylenischen Proton 6 sowie den beiden Methoxygruppen 15 zuordnen. Letztere spalten aufgrund der Symmetrie des Diarylamin-Substituenten zu einem Singulett mit einem Integral von 6 auf. Im aromatischen Bereich lassen sich zunächst die Signale der Protonen 13 und 14 des Diarylamins den beiden Dubletts bei δ 6.87 und δ 6.94 zuordnen. Beide Signale zeigen eine für *p*-Anisyl-Substituenten typische Form inklusive eines Dacheffekts. Aufgrund der räumlichen Nähe zum entschirmenden Stickstoffatom tritt das Dublett 13 tieffeldverschoben auf. Die verbleibenden sechs Signale im aromatischen Bereich lassen sich dem Phenothiazin zuordnen und zeigen erwartungsgemäß ein für unsymmetrisch 3,7-disubstituierte Phenothiazine typisches Aufspaltungsmuster bestehend aus je zwei Dubletts vom Dublett, zwei Dubletts mit einer großen 3J -Kopplung und zwei Dubletts mit einer kleinen 4J -Kopplung. Die beiden Protonen 8 und 11 spalten jeweils zu einem Dublett vom Dublett bei δ 6.77 und δ 7.30 auf. Letzteres erfährt durch die direkte Bindung des Phenylrings mit dem Diarylamin eine Tieffeldverschiebung. Der Einfluss des elektronendonierenden Diarylamins spiegelt sich ebenfalls im Falle des durch die Kopplung des Protons 12 verursachten Dubletts im tieffeldverschobenen Bereich bei δ 7.19 wider. Die beiden verbleibenden Dubletts mit großer Kopplungskonstante lassen sich den beiden Protonen 9 und 10 zuordnen, wobei letzteres durch die räumliche Nähe zum Stickstoffatom tieffeldverschoben auftritt.

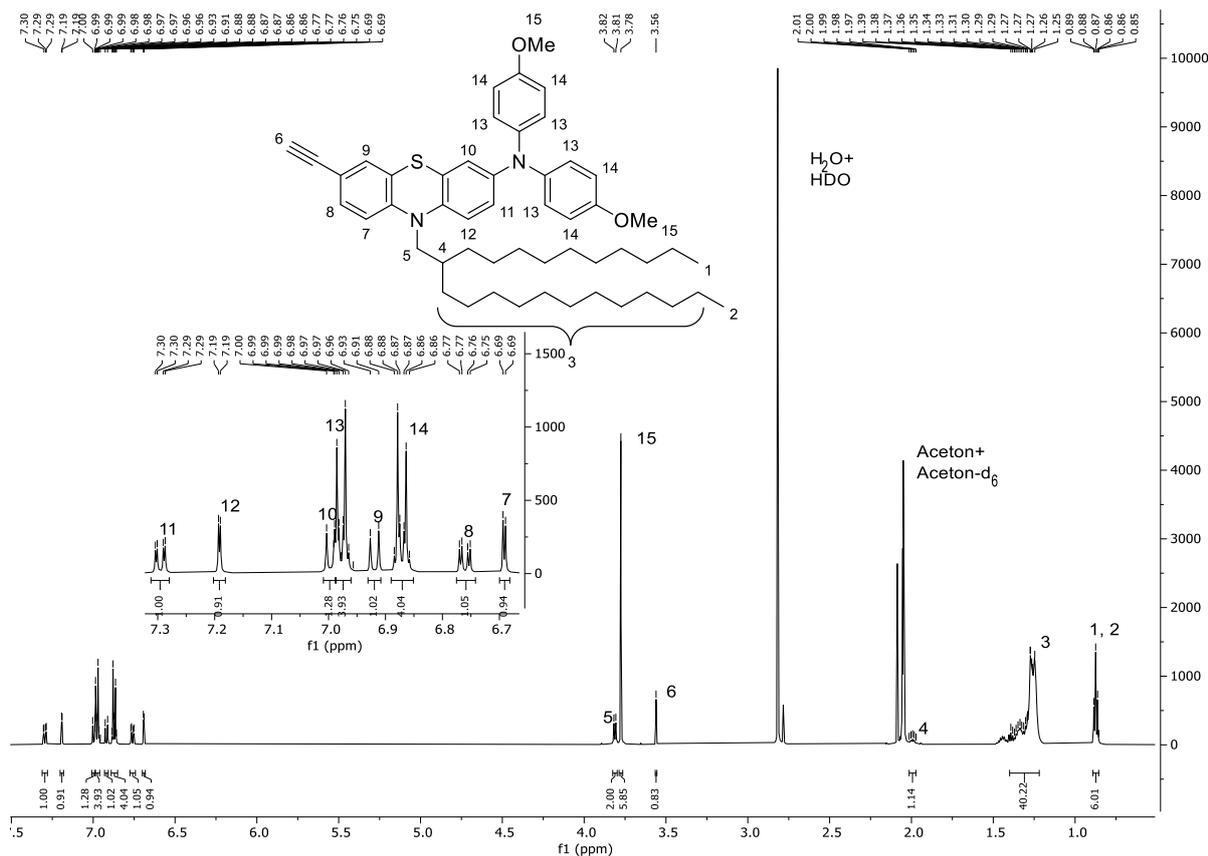


Abbildung 46: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **7I** (aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 300 MHz) mit vergrößertem aromatischen Bereich und zugehörigem Lokantensatz.

Ferner können die Kohlenstoffkerne von Monomer **7I** mittels $^{13}\text{C-NMR}$ - und DEPT135-Spektroskopie zugeordnet werden (Abbildung 47). Die Signale 1-8 im aliphatischen Bereich lassen sich analog zu den vorangegangenen Kapiteln aufgeklärten Strukturen den Kohlenstoffkernen des Schwabenschwanzes zuordnen. Die Kohlenstoffkerne der beiden Methoxygruppen 27 äußern sich in Form eines Signals hoher Intensität bei δ 55.7. Die beiden Signale bei δ 78.7 und δ 83.7 lassen sich analog zu den betrachteten Monomeren den acetylenischen Kohlenstoffkernen 15 und 16 zuordnen. Im aromatischen Bereich erlaubt die Berücksichtigung der Signalintensität die Zuordnung der Kohlenstoffkerne des symmetrischen Diarylamins. Entsprechend finden sich die Signale der vier Kohlenstoffkerne 24 und 25 bei δ 115.6 und δ 126.8 wieder. Die verbleibenden quartären Kohlenstoffkerne des Diarylamins 23 und 26 lassen sich den beiden Signalen höherer Intensitäten bei δ 156.8 und δ 141.9 zuordnen. Die zwölf Kohlenstoffkerne des Phenothiazins beinhalten sechs quartäre Kohlenstoffkerne und konnten über Inkrementrechnungen bzw. DEPT135-Experimente zugeordnet werden.

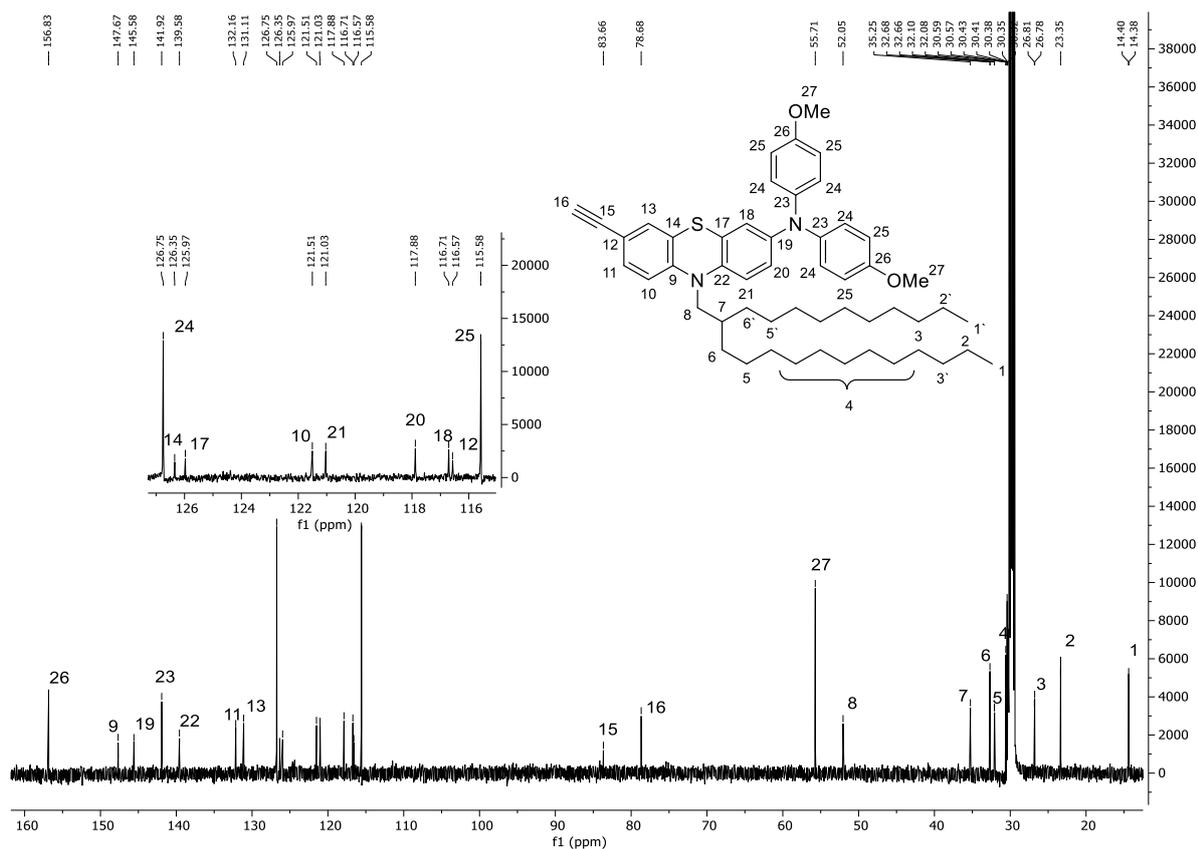


Abbildung 47: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **71** (aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 300 MHz) mit vergrößertem aromatischen Bereich und zugehörigem Lokantensatz.

Die Strukturaufklärung der Polymere **8p-u** erfolgte mittels GPC und IR-Spektroskopie. Analog zu den vorgestellten Polymeren scheiterte eine NMR-spektroskopische Charakterisierung aufgrund von stark verbreiterten Signalen. Ebenfalls war ein Strukturbeweis über massenspektrometrische Analysen aufgrund der beobachteten Fragmentierung nicht möglich. Anhand von IR-Spektren konnte erneut ein Verschwinden der acetylenischen $C-H$ -Streckschwingung festgestellt werden, wodurch die Umsetzung der Monomere unter Bildung des Polyen-Rückgrats nachgewiesen werden konnte (vgl. Kapitel 4.5.1.2). Die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilungen und Polydispersitäten der Polymere **8p-u** erfolgte mittels GPC in THF (Tabelle 11).

Bei Betrachtung der GPC-Daten wird deutlich, dass die erhaltenen Polymere analog zu den Aryl-substituierten Derivaten geringe Polydispersitäten im Bereich von 1.04-1.13 zeigen. Erneut wurde innerhalb der Serie für das Nitro-substituierte Derivat **8t** eine deutlich höhere Polydispersität von 1.31 ermittelt. Auffällig ist, dass die Molekulargewichte der Polymere **8p-u** trotz enger Molekulargewichtsverteilungen unterhalb des aus dem Monomer/Katalysator-Verhältnis festgelegten theoretischen Polymerisationsgrades von 125 liegen, woraus auf einen schlechteren Reaktionsumsatz geschlossen werden kann. Verglichen mit den arylierten Derivaten **8g-o** liegen die Polymerisationsgrade im niedrigeren Bereich von ca. 20 bei Molekulargewichten von 10-35 kDa (vgl. Kapitel 4.5.2.2). Auch in diesem Fall fällt das Nitro-

Derivat **8t** mit einem Molekulargewicht von 92 kDa aus der Reihe. Entsprechend handelt sich bei den Polymeren **8p-u** lediglich um niedermolekulare Oligomere.

Tabelle 11: Molekulargewichtsverteilungen der Polymere **8p-u** entnommen aus den GPC-Eluogrammen (aufgenommen in THF, Flussrate 1 mL/min, T = 293 K).

Polymer	M_w [kDa]	M_n [kDa]	\bar{D}_M
8p	17.4	16.7	1.04
8q	12.3	11.2	1.13
8r	25.9	23.8	1.09
8s	9.82	8.28	1.08
8t	92.3	70.2	1.31
8u	34.9	32.7	1.06

4.5.3.3 Photophysikalische Eigenschaften

Die photophysikalischen Eigenschaften der im Rahmen von Kapitel 4.5.3 vorgestellten literaturunbekannten Verbindungen wurden UV/Vis- und fluoreszenzspektroskopisch in Dichlormethan untersucht. Daneben wurden für die emissiven Monomere **7j-o** die Fluoreszenzquantenausbeuten bestimmt und verglichen. Für die Präkursoren **4a** und **4e** auf die Arbeit von *Meyer* verwiesen.

Die optischen Eigenschaften der Präkursoren **4b-g** entsprechen allgemein den Erwartungen und decken sich mit den bereits in Kapitel 4.5.2 diskutierten strukturverwandten Verbindungen **3a-i** (Abbildung 48). Die mit Ausnahme von Derivat **4f** in Form von gelben viskosen Ölen erhaltenen Aldehyde **3a-i** weisen stets Absorptionsmaxima im für Phenothiazine typischen UV-Bereich auf. Die längstwelligsten Absorptionsmaxima treten hingegen im Bereich zwischen 401-411 nm auf und sind im Vergleich zu den arylierten Analoga **3a-i** tendenziell bathochrom verschoben, was mit dem stärkeren Donorcharakter der an 3-Position des Phenothiazins eingeführten *N*-Aryl-Substituenten begründet werden kann. Bezüglich der molaren Absorptionskoeffizienten der untersuchten Proben wurden keine Gesetzmäßigkeiten gefunden. Jedoch liegen die molaren Absorptionskoeffizienten für das innerhalb der Serie einzige aliphatisch-substituierte Derivat **4g** im UV-Bereich deutlich am höheren. Mit Ausnahme des Nitro-substituierten Präkursors **4f** weisen alle Aldehyde Emissionsmaxima von 604-624 nm auf, welche erneut verglichen mit den arylierten Analoga bathochrom verschoben sind. Die

berechneten Stokes-Shifts der Verbindungen liegen um 8500 cm^{-1} (Abbildung 48, Tabelle 12). Auf eine Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten aller Präkursoren wurde erneut nach einem exemplarischen Vergleich zu den literaturbekannten Verbindungen verzichtet, allerdings zeigt sich eine augenscheinliche Abnahme der Fluoreszenz verglichen mit den arylierten Analoga.

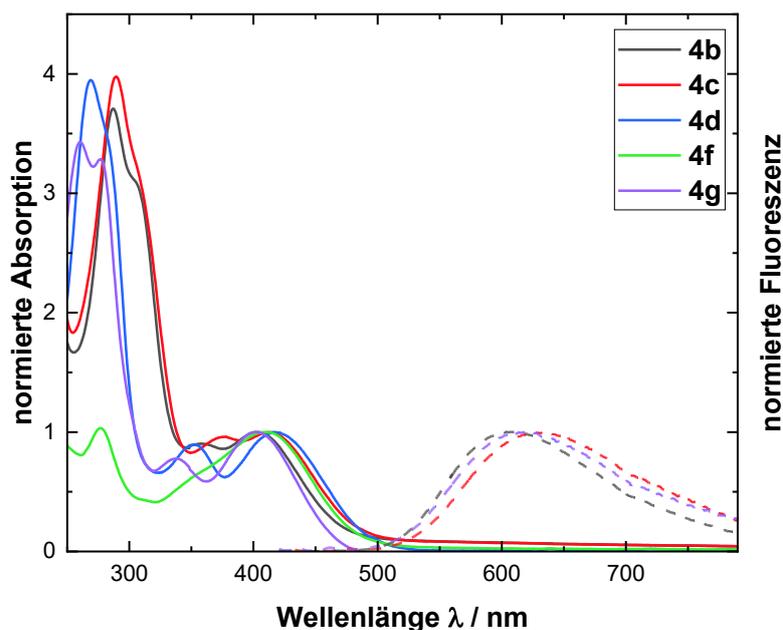


Abbildung 48: Normierte UV/Vis- (durchgezogene Linien) und Fluoreszenzspektren (gestrichelte Linien) ($c(\mathbf{4})=10^{-5}\text{ M}$) der Aldehyde **4b-g** aufgenommen in Dichlormethan bei $T = 293\text{ K}$.

Tabelle 12: Photophysikalische Daten der Aldehyde **4b-g** aufgenommen in Dichlormethan bei $T = 293\text{ K}$ ($c = 10^{-5}\text{ M}$).

	$\lambda_{\text{max,abs}}$ [nm] (ϵ [$\text{L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$])	$\lambda_{\text{max,em}}$ [nm]	Stokes-Shift $\Delta\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]
4b	401 (9700), 357 (8600), 306 (30500), 287 (36700)	604	8400
4c	412 (9200), 375 (9000), 310 (26600), 289 (34500)	629	8400
4f	411 (25400), 276 (25700)	-	-
4g	403 (7200), 338 (19800), 277 (87300), 260 (90700)	617	8600

Die Monomere **7j-o** zeigen ein für alkylierte Phenothiazine typisches Absorptionsverhalten (Abbildung 49). Die längstwelligen Absorptionsmaxima der Monomere liegen im Bereich von 327-355 nm und sind vergleichbar mit den Monomeren **7a-i**. Lediglich das Nitro-substituierte Derivat **7n** weist ein deutlich bathochrom verschobenes längstwelliges Absorptionsmaximum

von 406 nm auf (Tabelle 13). Es zeigt sich somit, dass sich die Absorptionseigenschaften der Monomere innerhalb der Serie nur geringfügig vom *N*-Aryl-Substituenten beeinflusst werden und maßgeblich vom Phenothiazin-Chromophor dominiert werden. Ein vergleichbares Verhalten wurde für die Emissionseigenschaften der Monomere beobachtet. Die Emissionsmaxima treten bei 487-499 nm auf und somit im Bereich der arylierten Analoga **7a-i**, wobei das Nitro-substituierte Monomer **7n** erneut keine detektierbare Emission zeigt. Die Stokes-Shifts liegen ebenfalls im für 3-substituierte Phenothiazine typischen Bereich von ca. 9000 cm⁻¹.

Die Fluoreszenzquantenausbeuten der Monomere offenbaren hingegen signifikante Unterschiede. Die Fluoreszenzquantenausbeuten der *N*-arylierten Monomere **7j-o** liegen zwischen 0.24-0.39 und somit deutlich unterhalb der Aryl-substituierten Analoga **7a-i** (0.35-0.76) (Tabelle 13). Die Schwächung der Fluoreszenz kann mit der Schwächung des Donor-Acceptor-Systems durch die stark donierenden Diarylamine begründet werden.

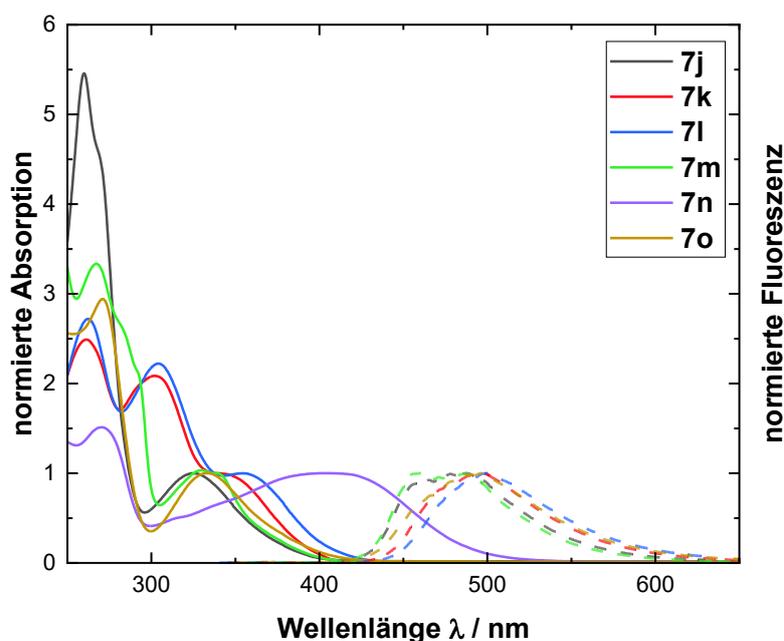


Abbildung 49: Normierte UV/Vis- (durchgezogene Linien) und Fluoreszenzspektren (gestrichelte Linien) der Monomere **7j-o** aufgenommen in Dichlormethan bei T = 293 K. ($c(\mathbf{7})=10^{-5}$ M).

Tabelle 13: Photophysikalische Daten der Monomere **7j-o** aufgenommen in Dichlormethan bei T = 293 K ($c = 10^{-5}$ M).

	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ [nm] (ϵ [$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$])	$\lambda_{\max, \text{em}}$ [nm]	Φ_{F}	Stokes-Shift $\Delta\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]
7j	327 (13300), 269 (62500), 260 (75300)	487	0.26	10000
7k	343 (13000), 301 (27600), 261 (32700)	497	0.37	9000

7l	355 (10700), 304 (24000), 262 (29000)	499	0.38	8100
7m	340 (14200), 330 (14700), 268 (46000)	486	0.39	8800
7n	406 (21700), 273 (32400), 249 (29500)	-	-	-
7o	334 (14500), 271 (42200), 252 (36700)	497	0.24	9800

Die Absorptionseigenschaften der Polymere **8p-u** werden analog zu den jeweiligen Monomeren **7j-o** maßgebend durch den Phenothiazinyl-Substituenten bestimmt. Folglich zeigen auch die Polymere Absorptionsmaxima im UV-Bereich. Wie bereits anhand der Aryl-substituierten Derivate **8g-o** geschildert, weisen die Polymere bedingt durch die Absorption des Polyen-Rückgrats eine zusätzliche breite Schulter im Bereich von ca. 490 nm auf. Im Gegensatz zu den moderat lumineszenten Monomeren konnte für die Polymere **8p-u** keine Emission detektiert werden (Abbildung 50, Tabelle 14). Dieses Verhalten entspricht allgemein literaturbekannten monosubstituierten Polyacetylenen.

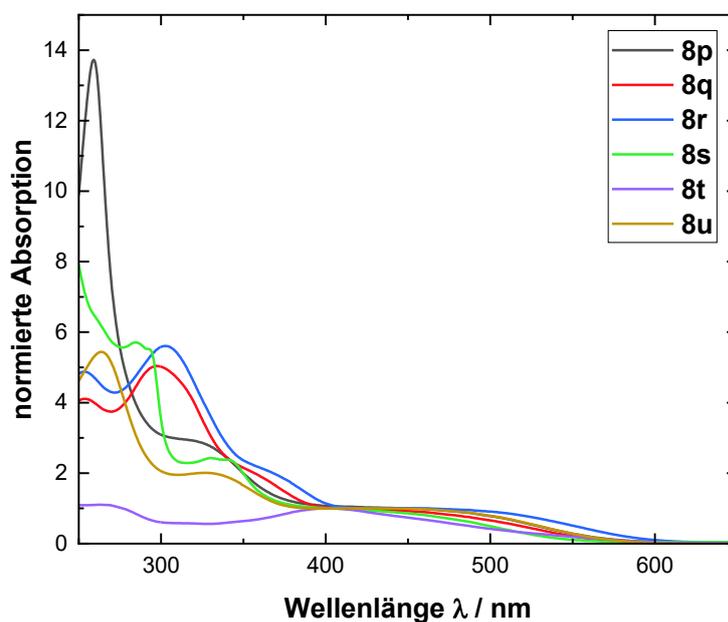


Abbildung 50: Normierte UV/Vis-Spektren ($c(\mathbf{8})=10^{-5}$ M) der Polymere **8j-u** aufgenommen in Dichlormethan bei $T = 293$ K.

Tabelle 14: Photophysikalische Daten der Polymere **8p-u** aufgenommen in Dichlormethan bei T = 293 K (c = 10⁻⁵ M).

	$\lambda_{\text{max,abs}}$ [nm] (ϵ [L mol ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{\text{max,em}}$ [nm]	Φ_{F}	Stokes-Shift $\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] ^[a]
8p	480 (89100), 324 (284700), 259 (1366400)	-	-	-
8q	463 (54000), 358 (118200), 297 (293200), 254 (245400)	-	-	-
8r	480 (171300), 365 (364600), 303 (989500), 253 (859600)	-	-	-
8s	423 (86700), 339 (211300), 330 (214000), 284 (487800),	-	-	-
8t	401 (11629500), 267 (12731300)	-	-	-
8u	489 (471400), 326 (1083800), 264 (2885300)	-	-	-

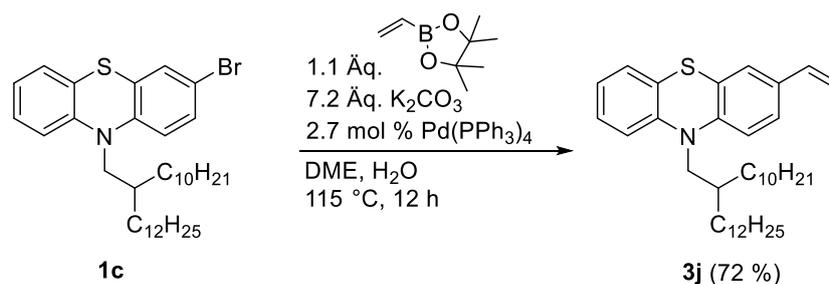
4.5.3.4 Fazit

Die Erweiterung der Substanzbibliothek der *N*-Aryl-verbrückten Monomerbausteine wird durch die eingeschränkte Reaktivität des Phenothiazins in 3-Position bezüglich der *Buchwald-Hartwig*- und *Ullmann*-Kupplung erheblich erschwert. Die rhodiumkatalysierte Polymerisation liefert mit Ausnahme des Nitro-substituierten Derivats Phenothiazinyl-substituierte Polyacetylene mit moderaten Polydispersitäten von 1.04-1.13. Jedoch liegen die Molekulargewichte der Polymere im niedrigen Bereich von 11-30 kDa und somit deutlich unterhalb des über das Monomer-Katalysator-Verhältnis eingestellten Polymerisationsgrads, sodass keinesfalls von einer lebenden Polymerisation gesprochen werden kann. Bezüglich der optischen Eigenschaften bestätigte sich der Trend, dass eine Erhöhung der Donorstärke in 7-Position des Phenothiazins trotz der ausgeprägten Fluoreszenz der Monomere zu nicht lumineszenten Phenothiazinyl-substituierten Polyacetylenen führt.

4.5.4 Vinyl-Phenothiazinyl-substituierte Polyacetylene 8v-ab

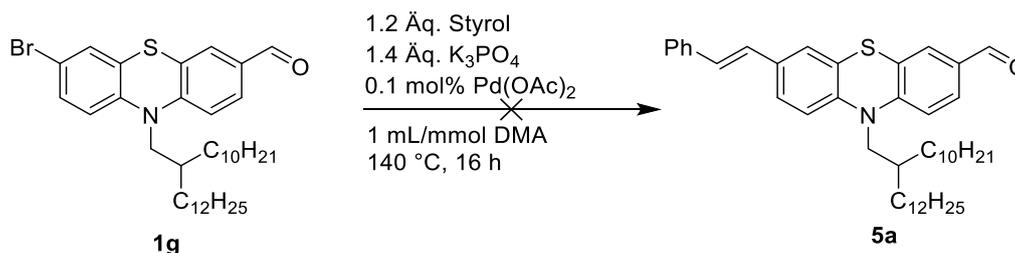
4.5.4.1 Monomersynthese und Polymerisation

Die Darstellung der Monomerbausteine mit erweitertem π -System erfolgte über eine zweistufige Reaktionssequenz ausgehend vom bifunktionellen Phenothiazin **1g** mittels *Heck*-Kupplung und anschließender *Ohira-Bestmann*-Reaktion. Die hierfür erforderlichen Styrol-Derivate konnten größtenteils kommerziell erworben werden. Im Falle des Phenothiazinyl-substituierten Derivats erfolgte die Olefinierung ausgehend vom entsprechenden monobromierten Phenothiazin **1c** mittels *Suzuki*-Kupplung mit Vinylboronsäurepinakolester nach den in Kapitel 4.5.2 durchgeführten Bedingungen (Schema 48). Das gewünschte Produkt konnte im Vergleich zu den demonstrierten arylierten Phenothiazinen **3a-i** jedoch nur in niedrigeren Ausbeuten von 72 % als farbloses Öl erhalten werden. Ursächlich hierfür war die als Konkurrenzreaktion zur *Suzuki*-Kupplung ablaufende *Heck*-Kupplung mit dem bifunktionellen Vinylboronsäurepinakolester.



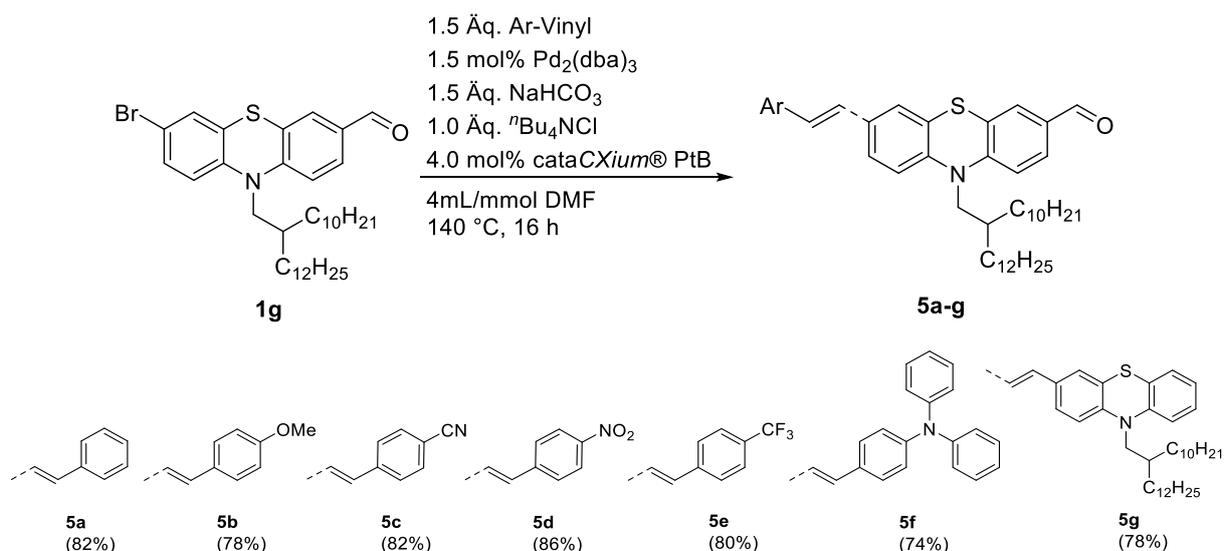
Schema 48: Synthese des vinylierten Präkursors **3j** mittels *Suzuki*-Kupplung ausgehend vom monobromierten Phenothiazin **1c**.

Für die *Heck*-Kupplung wurde zunächst versucht Präkursor **1g** im Rahmen einer ligandenfreien Variante mit Styrol umzusetzen (Schema 49). Als Katalysatorsystem fungierte dabei Palladiumacetat in Gegenwart von Kaliumphosphat in trockenem Dimethylacetamid. Obwohl ein vollständiger Reaktionsumsatz beobachtet werden konnte, handelte es sich beim isolierten Produkt nicht um den gewünschte Aldehyd **5a**. NMR-spektroskopische Untersuchungen offenbarten das Fehlen des charakteristischen Singuletts des Aldehyds im tieffeldverschobenen Bereich.



Schema 49: Gescheiterte ligandenfreie *Heck*-Kupplung zur Darstellung des Aldehyds **5a**.

Es zeigte sich allerdings, dass bei Verwendung von alternativen Lösungsmitteln wie Dimethylformamid unter Erhalt des Katalysatorsystems Aldehyd **5a** in geringen Ausbeuten unterhalb von 30 % erhalten werden konnte. Da die Ausbeute im Hinblick auf die lineare Syntheseführung unzureichend war, wurde nach alternativen Reaktionsbedingungen gesucht. Die *Heck*-Kupplung von 3-substituierten Phenothiazinen mit Acrolein wurde bereits von *Stephan* untersucht und optimiert.^[221] Aufgrund der strukturellen Verwandtschaft zu den Präkursoren **5a-g** wurden die Reaktionsbedingungen auf den bifunktionellen Baustein **1g** übertragen. Dabei wurde auf ein komplexeres Katalysatorsystem zurückgegriffen. Als Ligand diente *cataCXium*® PtB in Kombination mit Natriumhydrogencarbonat und Tetrabutylammoniumchlorid. Auf diesem Weg konnte die Ausbeute beginnend mit der Kupplung von Styrol signifikant gesteigert werden, sodass weitere Styrol-Derivate mit Ausbeuten von 74 - 80 % erhalten werden konnten (Schema 50). Im Gegensatz zu den in den Kapiteln 4.5.2 und 4.5.3 vorstellten Analoga konnte bei den anfänglich in Form von Ölen vorliegenden Präkursoren **5a-g** nach 24 h die Bildung von inhomogenen Feststoffen beobachtet werden.



Schema 50: Synthese der Aryl-substituierten Phenothiazine **5a-g** via *Heck*-Kupplung.

Neben den demonstrierten Beispielen konnten nach analogen Reaktionsbedingungen weitere vinylierte Präkursoren mit Tetraphenylethen-, Stilben- und 1,1-Diphenylethen-Substituenten isoliert werden (Abbildung 51). Dabei stellt letzteres Derivat eine Erweiterung der im Kapitel 4.5.1 vorgestellten Phenothiazinyl-Merocyanin-substituierten Polyacetylene dar. Da die Transformation der Derivate nach anschließender *Ohira-Bestmann*-Reaktion zu den entsprechenden Polyacetylenen scheiterte, werden die aufgelisteten Derivate nicht im experimentellen Teil aufgeführt und charakterisiert.

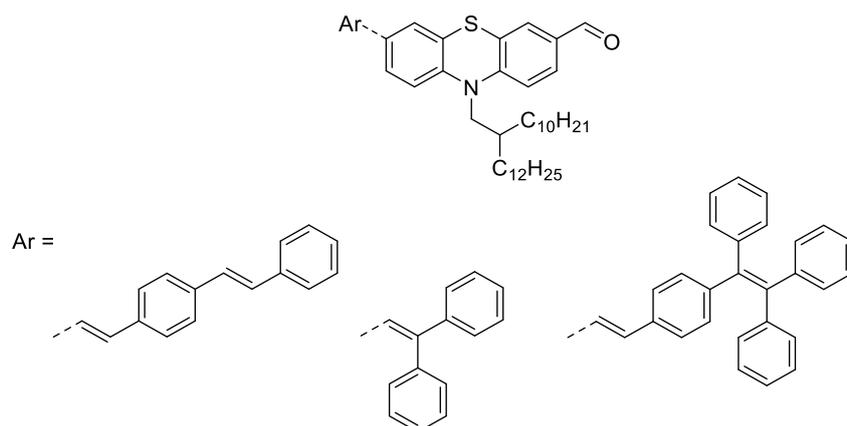
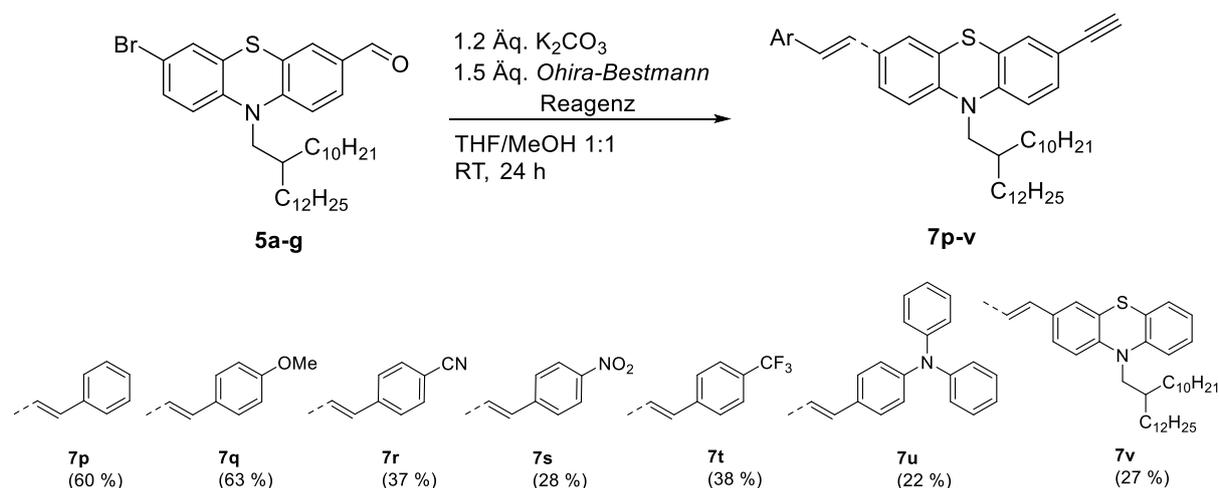


Abbildung 51: Übersicht über weitere via *Heck*-Kupplung synthetisierte Präkursoren mit elektronenreichen konjugierten π -Systemen.

Die Monomersynthese konnte durch die Transformation der Aldehyde **5a-g** zu den alkylierten Phenothiazinen **7p-v** finalisiert werden. Erneut wurde hierfür auf die *Ohira-Bestmann*-Reaktion zurückgegriffen (Schema 51). Aufgrund der bereits erwähnten Tendenz der Präkursoren **5a-g** zur Ausbildung von inhomogenen Harzen, insbesondere im Falle der mit sterisch anspruchsvollen Liganden substituierten Derivate, zeigte sich eine schlechtere Löslichkeit der Aldehyde im THF-Methanol-Gemisch. Folglich wurde in einer Lösung mit höherer Verdünnung und einem höheren THF-Anteil im Lösungsmittelgemisch gearbeitet. Die Monomere konnten in Ausbeuten von 22 - 60 % in Form von gelben Ölen isoliert werden, welchen nach kurzer Zeit inhomogene Harze bildeten.

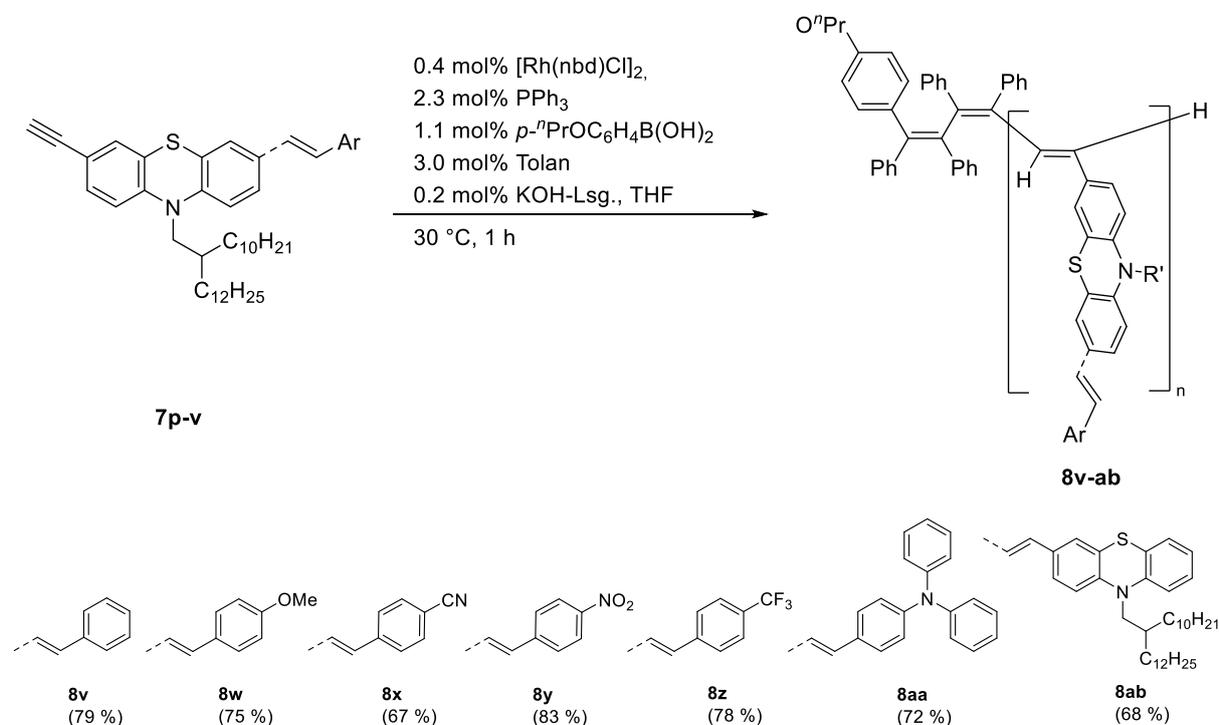


Schema 51: Synthese der Vinyl-Alkynyl-substituierten Phenothiazine **7p-v** via *Ohira-Bestmann*-Reaktion.

Innerhalb der Serie konnten für Derivate mit elektronenschiebenden Substituenten **7s** bzw. sterisch anspruchsvollen vinylierten Substituenten **7u** die geringsten Ausbeuten beobachtet werden. Eine Verbesserung des Reaktionsumsatzes konnte auch nicht nach Erhöhung der

Reaktionszeit und Temperatur beobachtet werden. Daneben ergab sich eine Problematik bezüglich der Stabilität der Monomere in Lösung. Erwartungsgemäß neigen die erhaltenen Monomere **7p-v** zur *cis-trans*-Isomerisierung. Diese konnte durch das Auftreten eines doppelten Signalsatzes im ¹H-NMR-Spektrum nachvollzogen werden. Der Isomerisierungsprozess konnte teilweise bereits bei Vorliegen der Monomere in Lösung bei RT innerhalb von 24 h beobachtet werden und verstärkte sich bei höheren Temperaturen. Im festen Zustand zeigten die Monomere hingegen eine hohe Stabilität bei Lagerung unter Lichtausschluss.

Die Monomere **7p-v** wurden schließlich mittels rhodiumkatalysierter Polymerisation nach etablierten Bedingungen zu den entsprechenden monosubstituierten Polyacetylenen **8v-ab** umgesetzt (Schema 52). Die Polymere konnten nach erfolgter Protodemetallierung mittels Essigsäure und anschließendem Präzipitieren in Methanol mit Ausbeuten von 68 - 79 % erhalten werden und stellten mit Ausnahme des dunkelroten Nitro-substituierten Derivats **8y** stets orange Pulver dar. Verglichen mit den in den Kapiteln 4.5.2 und 4.5.3 diskutierten strukturverwandten Polymeren, zeigten die vinylierten Polymere einen dunkleren Farbeindruck. Wie bei der Monomersynthese konnten innerhalb der Serie die schlechtesten Ausbeuten für die Triphenylamino-, Cyano- und Phenothiazinyl-Derivate **8x**, **8aa** und **8ab** beobachtet werden. In diesen Fällen wurde die Polymerisation durch ein vorzeitiges Präzipitieren der Polymere in Lösung ohne Methanol-Zugabe beendet.



Schema 52: Rhodiumkatalysierte Polymerisation der Vinyl-Alkynyl-substituierten Phenothiazine **7p-v** zu den Phenothiazinyl-substituierten Polyacetylenen **8v-ab**.

4.5.4.2 Strukturaufklärung

Die Struktur der in Form von hochviskosem Ölen und Harzen erhaltenen Präkursoren **5a-g** und der Monomerbausteine **7p-v** wurde eindeutig ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch, und IR-spektroskopisch belegt. Ferner konnte die Reinheit der Substanzen mittels Elementaranalyse belegt werden. Exemplarisch für die Serie der Styryl-substituierten Monomere **7p-v** erfolgt die Strukturaufklärung anhand des symmetrischen *p*-Cyanophenyl-substituierten Derivats **7r**. Eine eindeutige Zuordnung der Signale im NMR-Spektrum wird jedoch insbesondere durch die Überlagerung der Signale im aromatischen Bereich erschwert.

Im ^1H -NMR-Spektrum lassen sich zunächst die charakteristischen aliphatischen Protonen des Schwalbenschwanzes analog zu den bereits in den vorangegangenen Kapiteln demonstrierten Monomeren zuordnen (Abbildung 52). Dabei liegen die durch die Aufspaltungen der Methylgruppen 1 und 2 bzw. durch die Methylengruppen 3 verursachten Multipletts bei δ 0.84 - 0.89 bzw. bei δ 1.21 - 1.35 im Bereich der in 3-Position des Phenothiazins direkt arylierten Analoga. Das Multiplett in unmittelbarer Nähe zum Lösungsmittelpeak lässt sich dem diastereotopen Proton 4 zuordnen. Ferner äußert sich die Methylengruppe 5 in Form eines Dubletts bei δ 3.90. Entsprechend beeinflusst sowohl das Ligations- als auch das Substitutionsmuster nur geringfügig die Lage der aliphatischen Protonen im ^1H -NMR-Spektrum der alkylierten Phenothiazine. Ein ähnlicher Trend lässt sich bezüglich der Lage des Singulett des acetylenischen Protons 6 bei δ 3.60 feststellen. Im aromatischen Bereich treten neben den Protonen des Phenothiazin-Grundgerüsts ebenfalls die Protonen des *p*-Cyanostyrol-Substituenten auf. Dies betrifft auch die zur Elongation der Konjugation beitragenden vinylischen Protonen 13 und 14, welche jeweils zu einem Dublett bei δ 7.04 bzw. δ 7.08 mit einer 3J -Kopplung von 8.4 Hz aufspalten. Das Proton in unmittelbarer Nähe zum *p*-Cyanophenyl-Substituenten 14 tritt dabei im hochfeldverschobenen Bereich auf. Die Zuordnung der sechs Protonen des Phenothiazins wird durch die Überlagerung einzelner Signalgruppen erschwert, sodass sich nicht das charakteristische Aufspaltungsmuster für unsymmetrisch 3,7-disubstituierte Phenothiazine im ^1H -NMR-Spektrum wiederfindet (vgl. Kapitel 4.5.3.3). Dieser Trend zeigte sich für alle Monomere der Serie. Die in der Nähe des entschirmend wirkenden Stickstoffatoms auftretenden Protonen 7 und 12 spalten im Vergleich zu den verbleibenden Phenothiazin-Protonen 8-11 zu einem tieffeldverschobenen Multiplett bei δ 7.46 - 7.50 auf, während die Signale der Protonen 8-11 im Bereich von δ 7.21 - 7.29 auftreten. Bedingt durch den negativen mesomeren Effekt der Cyanogruppe spalten die Protonen des Aromaten 15 und 16 zu einem Multiplett bei δ 7.71 - 7.78 auf, wobei die erwarteten beiden Signalgruppen ebenfalls überlagern.

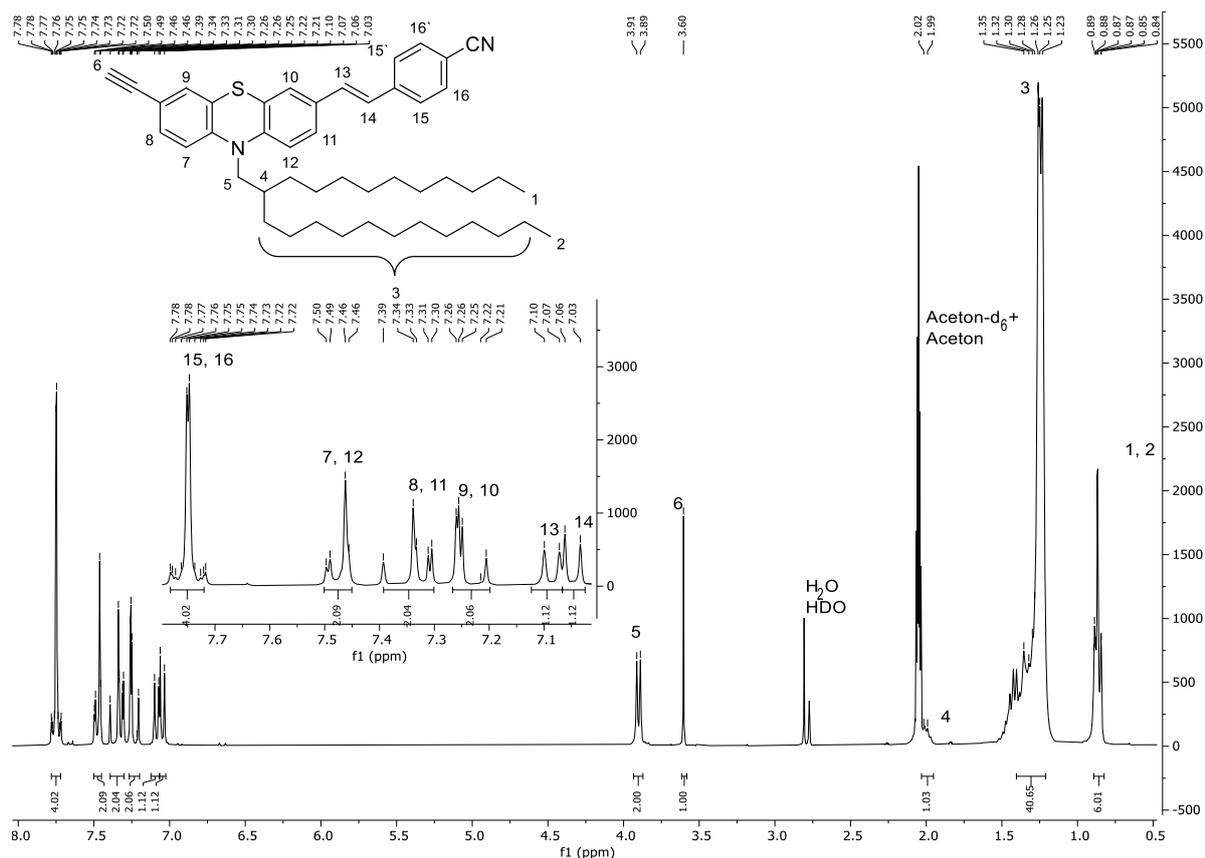


Abbildung 52: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **7r** (aufgenommen in Aceton-d₆ bei 298 K, 300 MHz) mit vergrößertem aromatischen Bereich und zugehörigem Lokantensatz.

Mittels ¹³C-NMR- und der DEPT135- Spektroskopie konnten die Kohlenstoffkerne des Monomers **7r** eindeutig zugeordnet werden (Abbildung 53). Bezüglich der Kohlenstoffkerne des Schwabenschwanzes zeigt sich eine Analogie zu den in den vorherigen Kapiteln bereits aufgeklärten Strukturen der Monomere. Dies betrifft die Signalgruppen 1-7, deren Lage nicht maßgebend durch die Substitutionsmuster des Phenothiazins beeinflusst wird. Die verbleibenden Peaks im aliphatischen Bereich lassen sich den beiden acetylenischen Kohlenstoff-Kernen 15 und 16 zuordnen, wobei eine Unterscheidung mittels DEPT135-Experimenten erfolgte. Im aromatischen Bereich finden sich erwartungsgemäß insgesamt 19 Signale wieder, worunter die Peaks von 9 quartären Kohlenstoffkernen fallen. Beginnend mit dem *p*-Cyanophenyl-Substituenten lassen sich aufgrund der Symmetrie fünf Signale zuordnen. Die quartären Kohlenstoffkerne 25, 28 und 29 treten bei δ 111.0, δ 119.6 und δ 143.2 auf, wobei ersteres durch die unmittelbare Nähe zur Cyanogruppe im Vergleich zu den anderen Peaks im aromatischen Bereich einer Hochfeldverschiebung unterliegt. Die Identifizierung der Peaks der vier Kohlenstoffkerne des Aromaten 26 und 27 wird durch die Signalintensität vereinfacht. Diese treten bei δ 127.8 bzw. δ 133.3 auf. Die in *ortho*-Position stehenden Kohlenstoffkerne 27 erfahren dabei eine Tieffeldverschiebung. Die verbleibenden Kohlenstoffkerne des Phenothiazins konnten unter Zuhilfenahme des Inkrementsystems zugeordnet werden. Die vier quartären Kohlenstoffkerne 9, 22, 14 und 17 äußern sich bei

δ 117.2, δ 126.1, δ 146.1 und 146.8, wobei sich die sich stark unterscheidenden chemischen Verschiebungen auf das entschirmende Stickstoff-Atom zurückführen lassen. Analog können die sechs verbleibenden Kohlenstoffkerne zugeordnet werden. In der Regel treten die Signale des an das Styrol verknüpften Aromaten hochfeldverschoben auf. Ferner können die beiden vinylichschen Kohlenstoffkerne 23 und 24 den Signalen bei δ 126.3 und δ 126.4 zugeordnet werden.

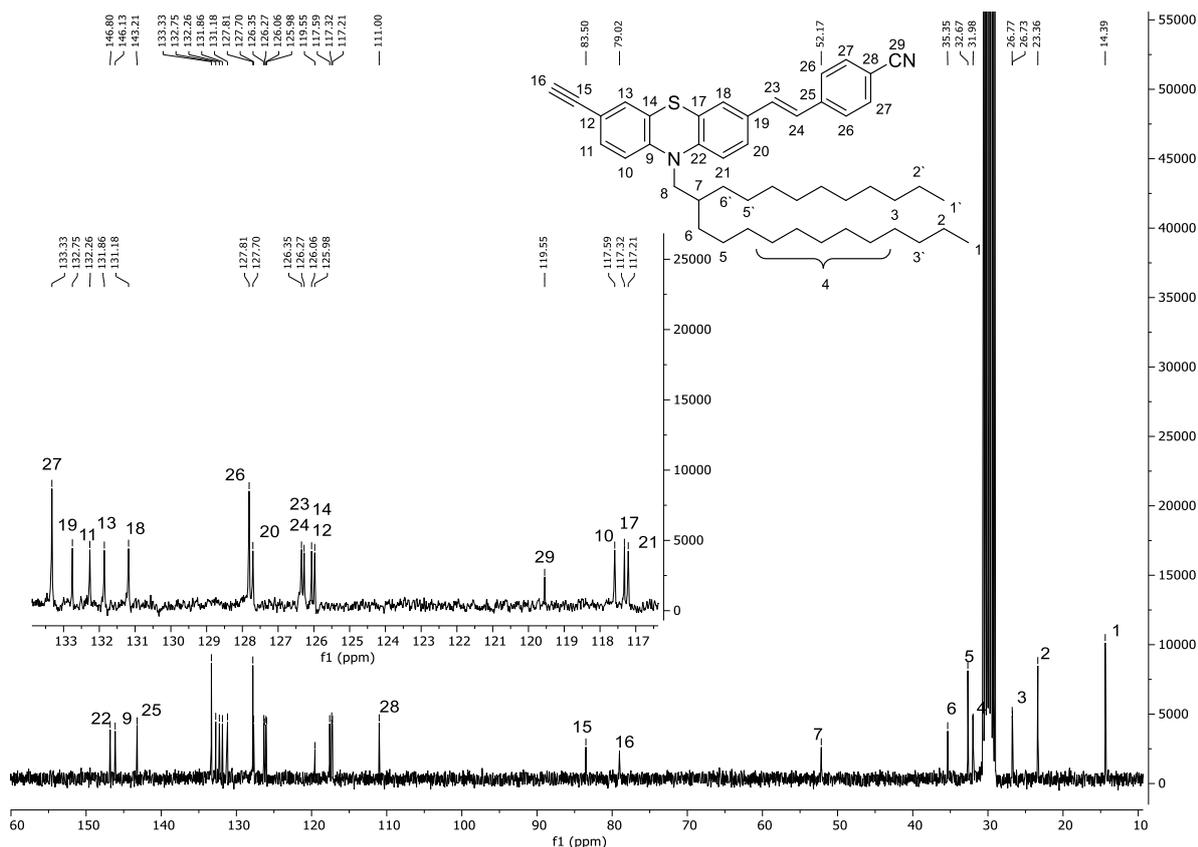


Abbildung 53: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **7r** (aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 300 MHz) mit vergrößertem aromatischen Bereich und zugehörigem Lokantensatz.

Die Strukturaufklärung der Polymere **8v-ab** erfolgte mittels GPC und IR-Spektroskopie. Wie anhand der vorherigen Derivate demonstriert scheiterte die NMR-spektroskopische Charakterisierung aufgrund von stark verbreiterten Signalen. Über das Verschwinden der acetylenischen $C-H$ -Streckschwingung in den IR-Spektren konnte die Polymerisation unter Bildung des Polyen-Rückgrats nachgewiesen werden.

Die GPC-Elugramme der Polymere wurden erneut in THF detektiert und zeigen für die Polymere **8g-o** sowohl bezüglich der Molekulargewichte als auch bezüglich der Polydispersitäten starke Abweichungen (Tabelle 15). Die ermittelten Polydispersitäten liegen mit Ausnahme des Nitro- substituierten Derivats **8y** im Bereich von 1.03-1.95 und somit meist oberhalb des für lebende Polymerisationen charakteristischen Bereichs. Ein Zusammenhang zwischen der Polydispersität und der elektronischen und sterischen Natur des Styrols-

Substituenten lässt sich dabei nicht feststellen. Auffällig ist, dass die Polydispersität des *p*-Nitrophenyl-substituierten Derivats **8y** mit 15.8 nicht nur innerhalb der Serie deutlich oberhalb des erwarteten Bereichs liegt, sondern generell die Polydispersitäten aller im Rahmen der Dissertation synthetisierten Polymere übersteigt. An dieser Stelle ist das Vorliegen von anderen Spezies durch mögliches π -Stacking möglich, was durch die auffällig hohen Molekulargewichte gestützt wird. Auch die Molekulargewichte der Polymere **8v-ab** unterliegen trotz identischer Polymerisationsbedingungen mit identischem Monomer-Katalysator-Verhältnis starken Schwankungen und erreichen für das Cyano-Derivat **8x** mit 400 kDa die höchsten Werte innerhalb der Serie und übersteigen weit den erwarteten Polymerisationsgrad. Auf der anderen Seite weist das Phenothiazinyl-Derivat **8ab** ein Molekulargewicht von lediglich 58 kDa auf. In Summe zeigt sich, dass die von *Taniguchi* etablierte Polymerisation nur teilweise auf die Styrol-substituierten Derivate **8v-ab** übertragen werden konnte, sodass die lebende Natur der Polymerisation widerlegt wurde.

Tabelle 15: Molekulargewichtsverteilungen der Polymere **8v-ab** entnommen aus den GPC-Eluogrammen (aufgenommen in THF, Flussrate 1 mL/min, T = 293 K).

Polymer	M_w [kDa]	M_n [kDa]	\bar{D}_M
8v	68.2	66.2	1.03
8w	300	156	1.92
8x	392	201	1.95
8y	187	11.8	15.8
8z	93.2	90.0	1.03
8aa	109	85.5	1.28
8ab	57.7	57.8	1.01

4.5.4.3 Photophysikalische Eigenschaften

Die photophysikalischen Eigenschaften der im Rahmen von Kapitel 4.5.4 vorgestellten Präkursoren **5a-g**, der Monomere **7p-v** und der Polymere **8v-ab** wurden UV/Vis- und fluoreszenzspektroskopisch in Dichlormethan untersucht und verglichen.

Die optischen Eigenschaften der Präkursoren **5a-g** entsprechen allgemein den Erwartungen und decken sich mit den in Kapitel 4.5.2.3 diskutierten arylierten Analoga **3ai-i**. Die

photophysikalischen Eigenschaften der untersuchten Präkursoren werden maßgebend vom Phenothiazinyl-Chromophor bestimmt und nur geringfügig vom elektronischen Charakter der an 7-Position eingeführten Styrole beeinflusst (Abbildung 54). Die bedingt durch den für Phenothiazine charakteristischen π - π^* -Übergang auftretenden Absorptionsmaxima finden sich für alle Aldehyde im UV-Bereich zwischen 301-272 nm wieder. Für ausgewählte Derivate konnte eine zusätzliche Schulter im Bereich von ca. 300 nm detektiert werden. Die längstwelligeren Absorptionsmaxima erstrecken sich über einen kurzen Bereich von 396-407 nm. Lediglich das Nitro-substituierte Derivat **5d** zeigt ein bathochrom verschobenes Absorptionsmaximum bei 430 nm. Auch die Emissionsmaxima der Präkursoren **5a-g** unterliegen nur geringfügigen Abweichungen und treten stets bei 550-566 nm. Es zeigt sich, dass sich die Emissionsmaxima mit zunehmender Acceptorstärke der 7-substituierten Styrole hypsochrom verschieben. Für das Nitro-substituierte Derivat **5d** konnte hingegen keine Fluoreszenz detektiert werden. Die Stokes-Shifts der Aldehyde betragen 6800-7400 cm^{-1} und erreichen innerhalb der Serie für die Donor-substituierten Methoxy- und Triphenylamin-Derivate **5b** und **5f** die niedrigsten Werte (Tabelle 16).

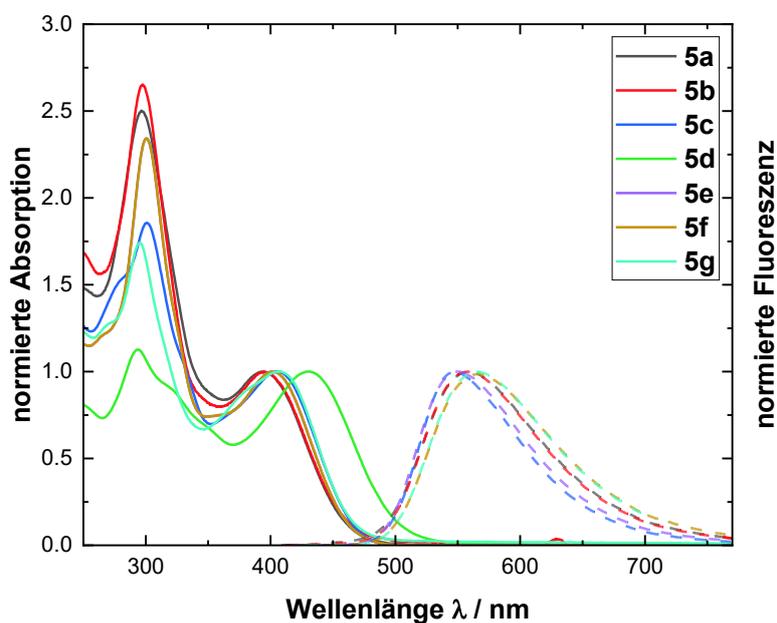


Abbildung 54: Normierte UV/Vis- (durchgezogene Linien) und Fluoreszenzspektren (gestrichelte Linien) ($c(\mathbf{5})=10^{-5}$ M) der Aldehyde **5a-g** aufgenommen in Dichlormethan bei $T = 293$ K.

Tabelle 16: Photophysikalische Daten der Aldehyde **5a-g** aufgenommen in Dichlormethan bei T = 293 K (c = 10⁻⁵ M).

	$\lambda_{\text{max,abs}}$ [nm] (ϵ [L mol ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{\text{max,em}}$ [nm]	Stokes-Shift $\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] ^[a]
5a	396 (5300), 297 (14400)	560	7400
5b	394 (5600), 296 (14100)	558	7500
5c	405 (21600), 301 (40600), 280 (33400)	547	6400
5d	430 (46100), 319 (41600), 294 (51400)	-	-
5e	403 (16300), 301 (38100)	550	6600
5f	405 (29800), 375 (32800), 294 (46400)	566	7000
5g	407 (24400), 295 (42500), 272 (31300)	564	6800

^[a] $\Delta\tilde{\nu} = 1/\lambda_{\text{max,abs}} - 1/\lambda_{\text{max,em}}$ [cm⁻¹]. ^[b] Nicht detektiert.

Das Absorptionsverhalten der Monomere **7p-v** wird im Gegensatz zu den Aldehyden **5a-g** erheblich durch den jeweiligen in 7-Position eingeführten Styrol-Substituenten beeinflusst. Neben der Absorption im UV-Bereich zeigen die Monomere längstwellige Absorptionsmaxima im Bereich von 374-397 nm (Abbildung 55). Erneut sticht das Nitro-substituierte Derivat **7s** durch ein stark bathochrom verschobenes Absorptionsmaximum bei 431 nm heraus. Innerhalb der Serie unterliegen die längstwelligen Absorptionsmaxima der mit elektronenziehenden Styrolen funktionalisierten Derivate einer bathochromen Verschiebung. Verglichen mit den arylierten Analoga **7a-i** sind die Absorptionsmaxima der vinylierten Monomere stets bathochrom verschoben (vgl. Kapitel 4.5.2). Der Einfluss des Styrol-Substituenten wird zudem bei Betrachtung des Emissionsverhaltens der Monomere **7p-v** deutlich. Mit Ausnahme des Nitro-substituierten Derivats **7s** emittieren die Monomere in einem Bereich von 497-500 nm in Dichlormethan, während für die Cyano- und Trifluormethyl-substituierten Monomere **7r** und **7t** deutlich bathochrom verschobene Emissionsmaxima von 570 nm bzw. 535 nm detektiert werden konnten. Letztere Derivate zeichnen sich zudem innerhalb der Serie durch auffällig hohe Fluoreszenzquantenausbeuten von 0.84 bzw. 0.87 aus. Für die verbliebenen Derivate liegen die Fluoreszenzquantenausbeuten zwischen 0.17-0.30. Die Stokes-Shifts der Monomere liegen im für Alkynyl-Phenothiazine typischen Bereich von 5200-7600 cm⁻¹. Die niedrigsten Stokes-Shifts konnten für die mit sterisch anspruchsvollen Triphenylamin- bzw. Phenothazin-Substituenten **7u** und **7v** ermittelt werden (Abbildung 55, Tabelle 17).

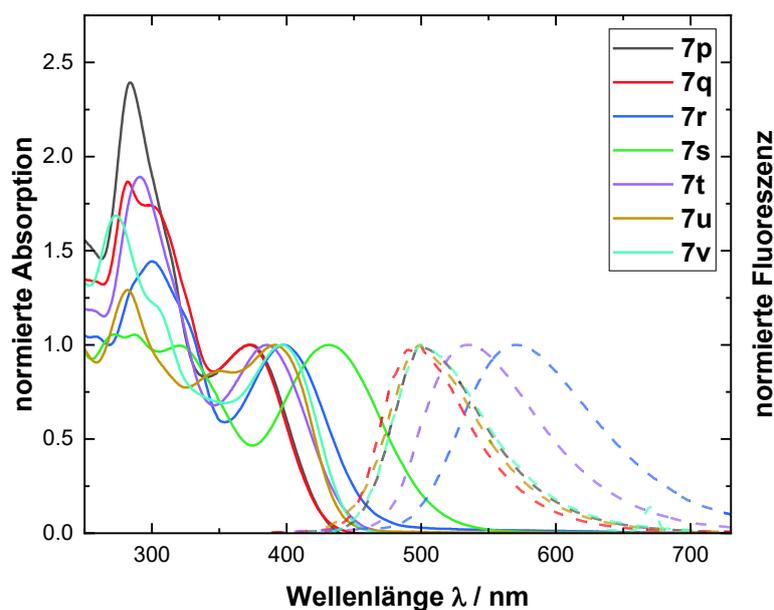


Abbildung 55: Normierte UV/Vis- (durchgezogene Linien) und Fluoreszenzspektren (gestrichelte Linien) ($c(\mathbf{7})=10^{-5}$ M) der Monomere **7p-v** aufgenommen in Dichlormethan bei $T = 293$ K.

Tabelle 17: Photophysikalische Daten der Monomere **7p-v** aufgenommen in Dichlormethan bei $T = 293$ K ($c = 10^{-5}$ M).

	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ [nm] (ϵ [$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$])	$\lambda_{\max, \text{em}}$ [nm]	Φ_{F}	Stokes-Shift $\Delta \tilde{\nu}$ [cm^{-1}] ^[a]
7p	374 (14300), 314 (21200), 283 (34900)	500	0.28	6700
7q	374 (15400), 302 (26900), 281 (29600)	499	0.17	6700
7r	397 (25100), 325 (28300), 301 (35900), 259 (24900)	570	0.87	7600
7s	431 (25800), 321 (25500), 287 (26900), 272 (26900)	-	-	-
7t	385 (18600), 292 (35500)	535	0.84	7300
7u	395 (28000), 350 (25000), 282 (37500)	499	0.29	5300
7v	397 (27000), 303 (32600), 273 (45500)	497	0.30	5200

^[a] $\Delta \tilde{\nu} = 1/\lambda_{\max, \text{abs}} - 1/\lambda_{\max, \text{em}}$ [cm^{-1}].

Wie bei den Monomeren **7p-v** werden die Absorptionseigenschaften der jeweiligen Polymere **8v-ab** maßgebend durch den Phenothiazinyl-Substituenten dominiert, sodass die die Form Absorptionsspektren der Polymere im Vergleich zu den Monomeren im UV/Vis-Bereich nur geringen Abweichungen unterliegt (Abbildung 56). Allgemein sind die längstwelligen Absorptionsmaxima der Polymere im Vergleich zu den jeweiligen Monomeren bathochrom verschoben. Wie bereits für die arylierten und *N*-arylierten Analoga gezeigt, äußert sich die

Absorption des Polyen-Rückgrats in Form einer zusätzlichen Schulter im Bereich von ca. 490 nm. Bezüglich der Emissionseigenschaften der Polymere **8v-ab** zeigt sich erneut ein von den Monomeren abweichendes Verhalten, sodass lediglich für das Cyano- und Trifluormethylsubstituierte Derivat **8x** und **8z** eine ausgeprägte Fluoreszenz mit Fluoreszenzquantenausbeuten von 0.05 detektiert werden konnte. Die Emissionsmaxima der Polymere sind im Vergleich zu den jeweiligen Monomeren, wie bei den arylierten Analoga stets bathochrom verschoben. Zur Detektion der Emission der Polymere erfolgte die Anregung erneut nicht wie üblich am längstwelligen Absorptionsmaximum, sondern am nächst hypsochrom verschobenen Maximum im längstwelligen Absorptionsbereich der Monomere. Entsprechend wurden diese Anregungsmaxima für die Berechnung der Stokes-Shifts berücksichtigt (Tabelle 18).

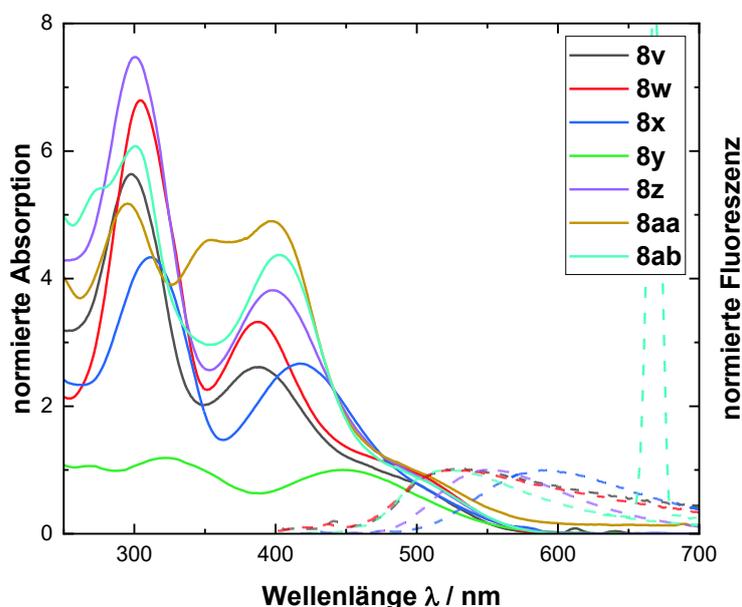


Abbildung 56: Normierte UV/Vis- und Fluoreszenzspektren ($c(\mathbf{8})=10^{-5} \text{ M}$) der Polymere **8v-ab** aufgenommen in Dichlormethan bei $T = 293 \text{ K}$

Tabelle 18: Photophysikalische Daten der Polymere **8v-ab** aufgenommen in Dichlormethan bei $T = 293 \text{ K}$ ($c = 10^{-5} \text{ M}$).

	$\lambda_{\text{max,abs}}$ [nm] ($\epsilon [\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$)	$\lambda_{\text{max,em}}$ [nm]	Φ_{F}	Stokes-Shift $\Delta\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]^{[a]}$
8v	495 (382600), 388 (1287200), 298 (2811500)	519	.. ^[b]	6500
8w	498 (989100), 384 (3511100), 303 (7204900)	529	.. ^[b]	7100
8x	514 (1820300), 417 (7593500), 311 (12271300)	589	0.05	7000

8y	449 (6906200), 322 (8179500), 268 (7324600)	-	_[b]	-
8z	500 (7041500), 399 (29152800), 301 (56996000)	551	0.06	6900
8aa	498 (2274800), 397 (11144800), 355 (10474700), 295 (11770800)	-	_[b]	-
8ab	494 (292600), 402 (1348200), 300 (1874800), 276 (1670000)	525	_[b]	5800

[a] $\Delta\tilde{\nu} = 1/\lambda_{\max, \text{abs}} - 1/\lambda_{\max, \text{em}}$ [cm^{-1}]. [b] Nicht detektiert.

Ferner konnte für die Polymere **8x** und **8z** eine Abhängigkeit des Emissionsverhaltens von der Lösungsmittelpolarität beobachtet werden, welche sich in einer bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximums bei zunehmender Solvenspolarität manifestierte. Exemplarisch wird die positive Solvatochromie anhand von Polymer **8z** demonstriert (Abbildung 57, Tabelle 19).

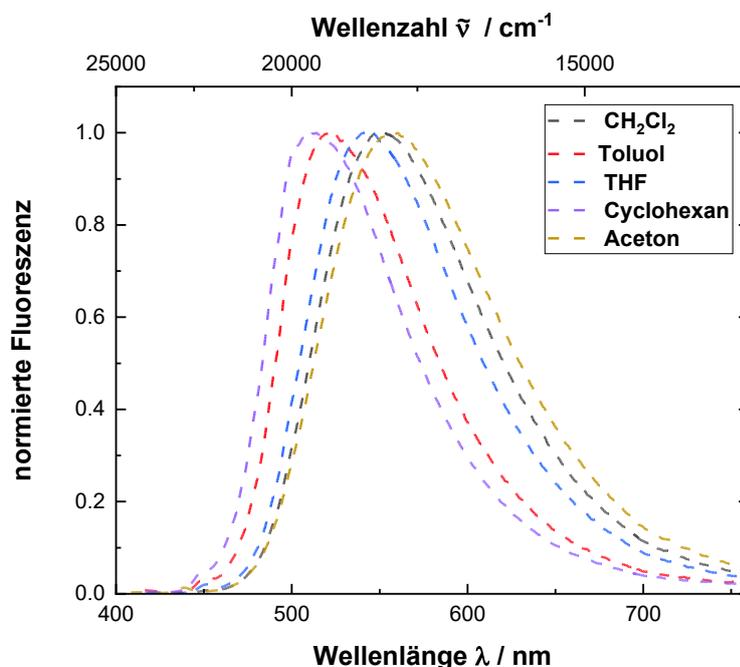


Abbildung 57: Normierte Emissionsspektren von Polymer **8z** aufgenommen in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polaritäten ($c(\mathbf{8z}) = 10^{-5}$ M, $T = 293$ K).

Tabelle 19: Vergleich der Emissionsmaxima und Stokes-Shifts von Polymer **8z** in unterschiedlichen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	$\lambda_{\max, \text{em}}$ [nm]	Stokes-Shift $\Delta\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]
Cyclohexan	514	5800
Toluol	522	6000
THF	543	6700

Dichlormethan	551	6900
Aceton	558	7700

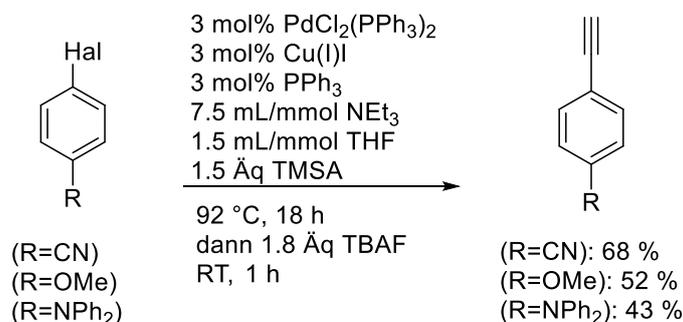
4.5.4.4 Fazit

Mittels *Heck*-Kupplung und anschließender *Ohira-Bestmann*-Reaktion wurde erfolgreich eine Substanzbibliothek 3-Vinyl-verbrückter Phenothiazin Monomere mit ausgedehntem π -System synthetisiert. Die mittels rhodiumkatalysierter Polymerisation zugänglichen monosubstituierten Polyacetylene zeigen schwankende Polydispersitäten von 1.01-1.92 mit Molekulargewichten im Bereich von 68-300 kDa. Auffällig ist dabei die hohe Polydispersität des Nitro-substituierten Derivats. Bei den optischen Eigenschaften zeigt sich, dass die Funktionalisierung mit elektronenziehenden Substituenten zu Erhöhung der Fluoreszenz mit Quantenausbeuten auf bis zu 0.86 bei den Monomeren führt. Im Falle der Polymere konnte lediglich für die Trifluormethyl- und Cyano-substituierten Derivate eine moderate Lumineszenz mit Quantenausbeuten von bis zu 0.06 in Dichlormethan detektiert werden. Ferner konnte für letztere Derivate eine ausgeprägte positive Solvatochromie bestätigt werden.

4.5.5 Alkynyl-verbrückte Phenothiazinyl-substituierte Polyacetylene 8ac-ai

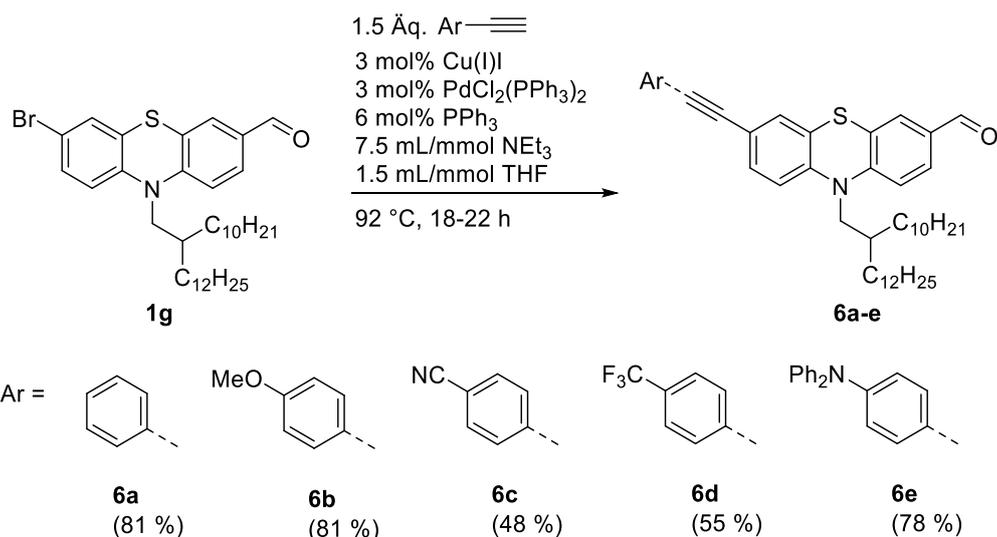
4.5.5.1 Monomersynthese und Polymerisation

Die Darstellung der Alkynyl-verbrückten Monomerbausteine erfolgte nach analoger Synthesestrategie gemäß den vorherigen Kapiteln über eine zweistufige Reaktionssequenz ausgehend vom unsymmetrischen Phenothiazin **1g** mittels Kreuzkupplung und anschließender *Ohira-Bestmann*-Reaktion. Zunächst wurde Präkursor **1g** im Rahmen einer *Sonogashira*-Kupplung mit terminalen Alkinen umgesetzt. Die als Kupplungspartner eingesetzten terminalen Alkine konnten größtenteils kommerziell erworben werden bzw. mittels einer *Sonogashira*-Kupplungs-Desilylierungs-Sequenz ausgehend von den entsprechenden Arylhalogeniden erhalten werden (Schema 53). Die Reaktion erfolgte nach den in Kapitel 4.5.1 etablierten Bedingungen.



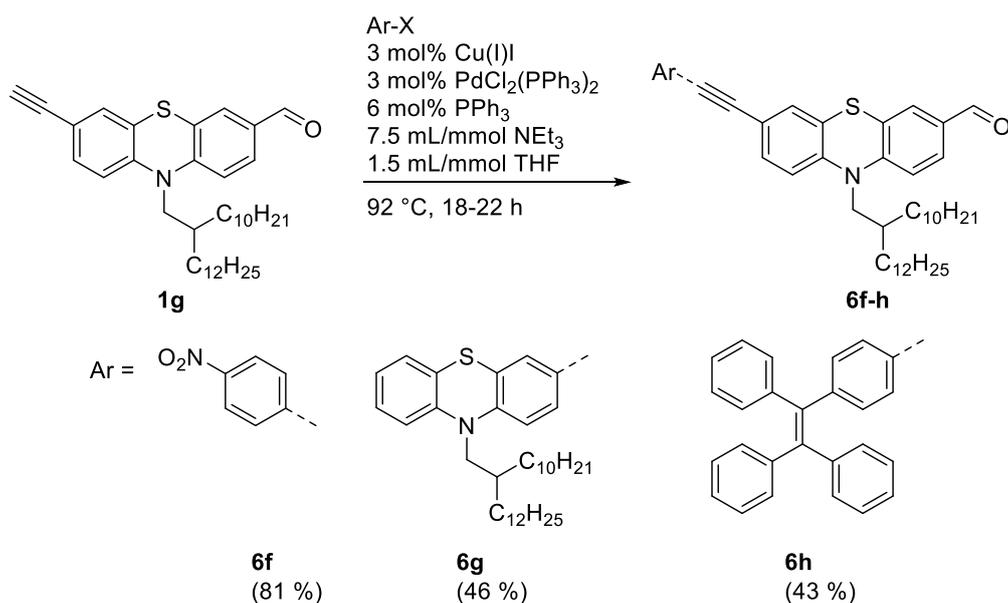
Schema 53: Darstellung ausgewählter terminaler Alkine via *Sonogashira*-Kupplungs-Desilylierungs-Sequenz.

Auch für die anschließende Kupplung der terminalen Alkine mit dem bifunktionellen Baustein **1g** fungierte die etablierte *Sonogashira*-Kupplungs-Desilylierungs-Sequenz als Grundlage, sodass lediglich auf den finalen Desilylierungsschritt verzichtet wurde. Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die im Rahmen der Arbeiten von *Krämer* optimierten Reaktionsbedingungen (Schema 54). Die Präkursoren konnten in Ausbeuten von 55 - 81 % in Form von gelblichen Ölen erhalten werden. Es zeigte sich jedoch, dass die Umsetzung elektronenarmer terminaler Alkine mit deutlich schlechteren Ausbeuten von ca. 50 % einherging. Für das Nitro-substituierte Derivat scheiterte die Reaktion auch nach längeren Reaktionszeiten gänzlich. Ursächlich dafür war die aufgrund der geringen Elektronendichte des terminalen Alkins abgesenkte Reaktivität, wodurch die Deprotonierung des terminalen Alkins unter Bildung des Kupferacetylids im Rahmen der *Sonogashira*-Kupplung erschwert wurde. Entsprechend wurde zur Finalisierung der Substanzbibliothek die Synthesestrategie unter Verwendung der *Sonogashira*-Kupplung angepasst.



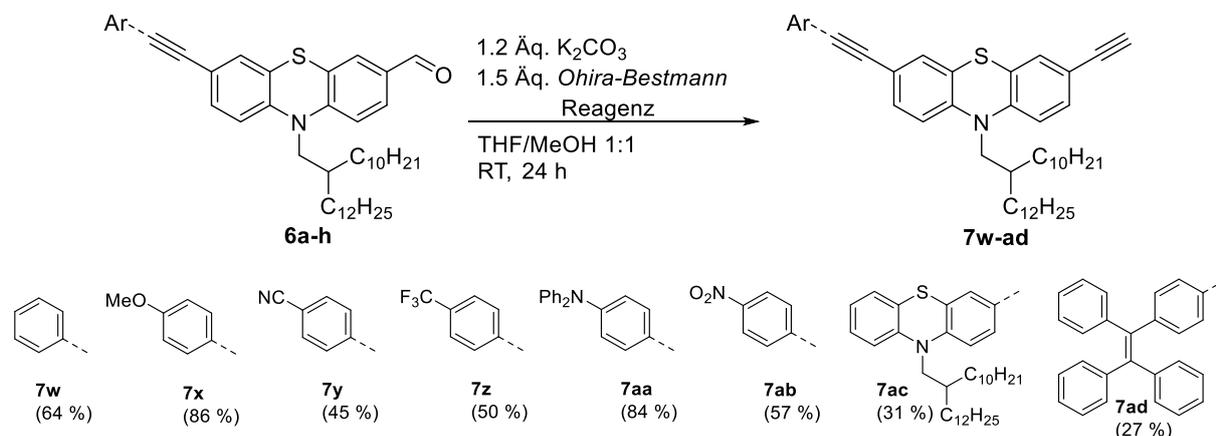
Schema 54: Darstellung der Präkursoren **6a-e** via *Sonogashira*-Kupplung.

Zur Erhöhung der Elektronendichte des terminalen Alkins wurde Verbindung **1g** erneut im Sinne einer *Sonogashira*-Kupplungs-Desilylierungs-Sequenz zum bereits zur Darstellung der Monomere **2a-f** verwendeten Derivat **1i** umgesetzt. Die Synthese des Nitro-substituierten Präkursors **6f** konnte schließlich mittels *Sonogashira*-Kupplung mit 4-Iodnitrobenzol mit Ausbeuten von 84 % realisiert werden. Ferner konnte die Synthesestrategie zur Umsetzung sterisch anspruchsvoller terminaler Alkine genutzt werden, sodass die Tetraphenylethen- und Phenothiazinyl-substituierte Präkursoren **6g** und **6h** in moderaten Ausbeuten erhalten werden konnten. Für das Tetraphenylethen-substituierte Derivat konnte trotz des eingeführten löslichkeitsvermittelnden Substituenten die Bildung eines amorphen Feststoffes beobachtet werden, welcher eine nur eingeschränkte Löslichkeit in THF zeigte (Schema 55).



Schema 55: Darstellung der Alkinyl-verbrückten Präkursoren **6f-h** mit elektronenarmen bzw. sterisch anspruchsvollen Substituenten via *Sonogashira*-Kupplung.

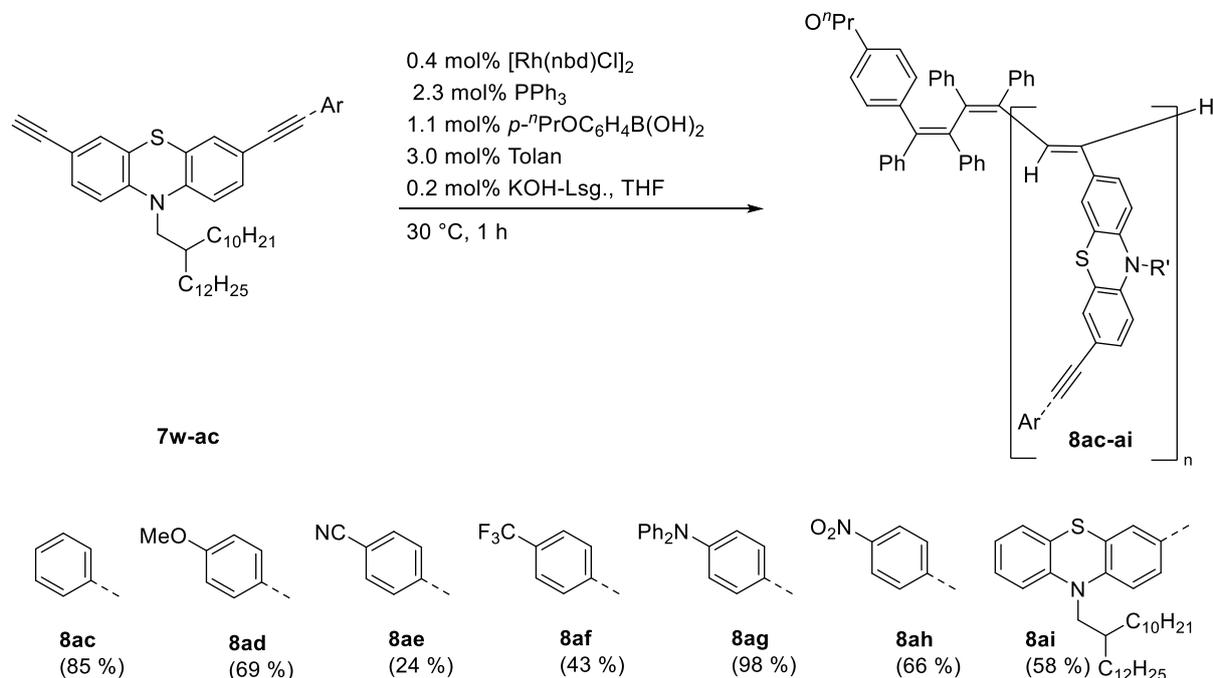
Die Monomersynthese konnte durch die Überführung der Präkursoren **6a-h** in die jeweiligen Alkine **7w-ad** mittels *Ohira-Bestmann*-Reaktion finalisiert werden (Schema 56). Dabei wurde erneut auf die in den vergangenen Kapiteln etablierten Reaktionsbedingungen zurückgegriffen. Verglichen mit den bereits demonstrierten verwandten Serien mit unterschiedlichen Ligationsmustern lagen für die *Ohira-Bestmann*-Reaktion lagen die Ausbeuten im allgemein im vergleichbaren Bereich von 27 - 86 % bei weiterhin schlechten Reaktionsumsätzen. Es zeigte sich, dass eine Erhöhung des sterischen Anspruchs des Alkynyl-Substituenten mit einer signifikanten Erniedrigung der Ausbeute einherging. Überraschend waren hingegen die erreichten Ausbeuten von über 80 % für die Donor-substituierten Derivate **7x** und **7aa**. Bezüglich der Morphologien der erhaltenen Monomere zeigte das Tetraphenylethen-substituierte Derivat **7ad** als einziges innerhalb der Serie die Tendenz zur Bildung eines inhomogenen Feststoffs aus dem zunächst erhaltenen Öl.



Schema 56: Synthese der Alkynyl-verbrückten-Monomere **7w-ad** via *Ohira-Bestmann*-Reaktion.

Die Monomere **7w-ad** konnten rhodiumkatalysiert nach etablierten Bedingungen zu den entsprechenden Phenothiazinyl-substituierten Polyacetylenen **8p-u** polymerisiert werden (Schema 57). Erneut konnten die in Form orangen Pulvern erhaltenen Materialien durch Präzipitieren in Methanol gesammelt werden. Es zeigte sich eine große Abhängigkeit der Ausbeute der Polymerisation von der elektronischen Natur des eingeführten Arylacetylen. Innerhalb der Serie konnten für die Donor-substituierten Derivate Ausbeuten von über 80 % erzielt werden, während das elektronarme *p*-Cyanophenyl-substituierte Derivat **8ae** mit einer Ausbeute von lediglich 24 % isoliert werden konnte. Für das Tetraphenylethen-substituierte Derivat **7ad** konnte, wie bereits in den vorherigen Kapiteln für die verwandten Serien mit alternierenden Ligationsmustern gezeigt keine erfolgreiche Polymerisation beobachtet werden. Das Scheitern der Polymerisation kristallisierte sich bereits im experimentellen Verlauf heraus. Zum einen konnte der bei Katalysatorzugabe charakteristische Farbumschwung der Monomerlösung ins Dunkelrote nicht beobachtet werden, zum anderen wurde die Zugabe von

Methanol nach der einstündigen Reaktionszeit nicht wie üblich vom Präzipitieren eines Feststoffes begleitet. Es konnte lediglich ein viskoser Bodensatz im Kolben gesammelt werden, dessen nicht-polymere Natur mittels GPC-Experimente bestätigt werden konnte.



Schema 57: Rhodiumkatalysierte Polymerisation der Alkynyl-verbrückten Phenothiazine **7w-ac** zu den Phenothiazinyl-substituierten Polyacetylenen **8ac-ai**.

4.5.5.2 Strukturaufklärung

Die Struktur und Reinheit der in Form von hochviskosen Ölen und Harzen erhaltenen Monomerbausteine **7w-ad** konnte mittels ¹H- und ¹³C-NMR Spektroskopie, Massenspektrometrie, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse belegt werden. Analog zu den bereits diskutierten Serien wird die Strukturaufklärung nachfolgend exemplarisch anhand des *p*-Cyanophenyl-substituierten Derivats **7y** demonstriert.

Allgemein entspricht die Form der ¹H-NMR-Spektren der Alkynyl-verbrückten Monomere den Spektren der strukturverwandten arylierten Monomere **7a-i** (Abbildung 58). Die Peaks im aliphatischen Bereich unterteilen sich in sechs Signalgruppen und lassen sich erneut auf die Protonen des Schwabenschwanzes zurückführen. Entsprechend spalten die Methylprotonen 1 und 2 zu einem Multiplett bei δ 0.85 - 0.89, dessen chemische Verschiebung nur geringfügig vom Substituenten beeinflusst wird. Auch die Position des breiten Multipletts bei δ 1.23 - 1.45 entspricht den Erwartungen und lässt sich auf die 40 Protonen der Methylengruppen des Schwabenschwanzes zurückführen. Ferner lässt sich das teilweise mit dem Lösungsmittelpeak überlagernde Multiplett des diastereotopen Protons 4 bei δ 1.98 - 2.05

wiederfinden. Das charakteristische Dublett 5 bei δ 3.91 erfährt durch die Nähe zum Stickstoffatom eine Tieffeldverschiebung. Das verbleibende Singulett tritt im bereits diskutierten typischen Bereich für acetylenische Protonen 6 auf. Die Lage des Signals wird ebenfalls nur marginal durch das Ligationsmuster in 7-Position des Phenothiazins beeinflusst. Im aromatischen tritt das für unsymmetrisch 3,7-disubstituierte Phenothiazine charakteristische Signalmuster aus jeweils zwei Dubletts mit großer und kleiner Kopplungskonstante und zwei Dubletts vom Dublett auf. Die in räumlicher Nähe zu den Alkinen liegenden Protonen 9 und 10 spalten zu hochfeldverschobenen Dubletts bei δ 7.07 bzw. δ 7.11 auf. Die Signale der vier verbleibenden Phenothiazin-Protonen 7, 8, 11 und 12 überlagern teilweise und treten im Bereich von δ 7.25 - 7.44 auf. Bedingt durch die innere Spiegelebene halbiert sich die Zahl der Signale der vier Protonen des *p*-Cyanophenyl-Substituenten 13 und 14. Diese spalten jeweils zu zwei Dubletts mit einem ausgeprägten Dacheffekt bei δ 7.68 und δ 7.82 mit einer 3J -Kopplungskonstante von 8.5 Hz auf. Der Einfluss des elektronenziehenden *p*-Cyanophenyl-Substituenten resultiert in einer starken Tieffeldverschiebung der Signale.

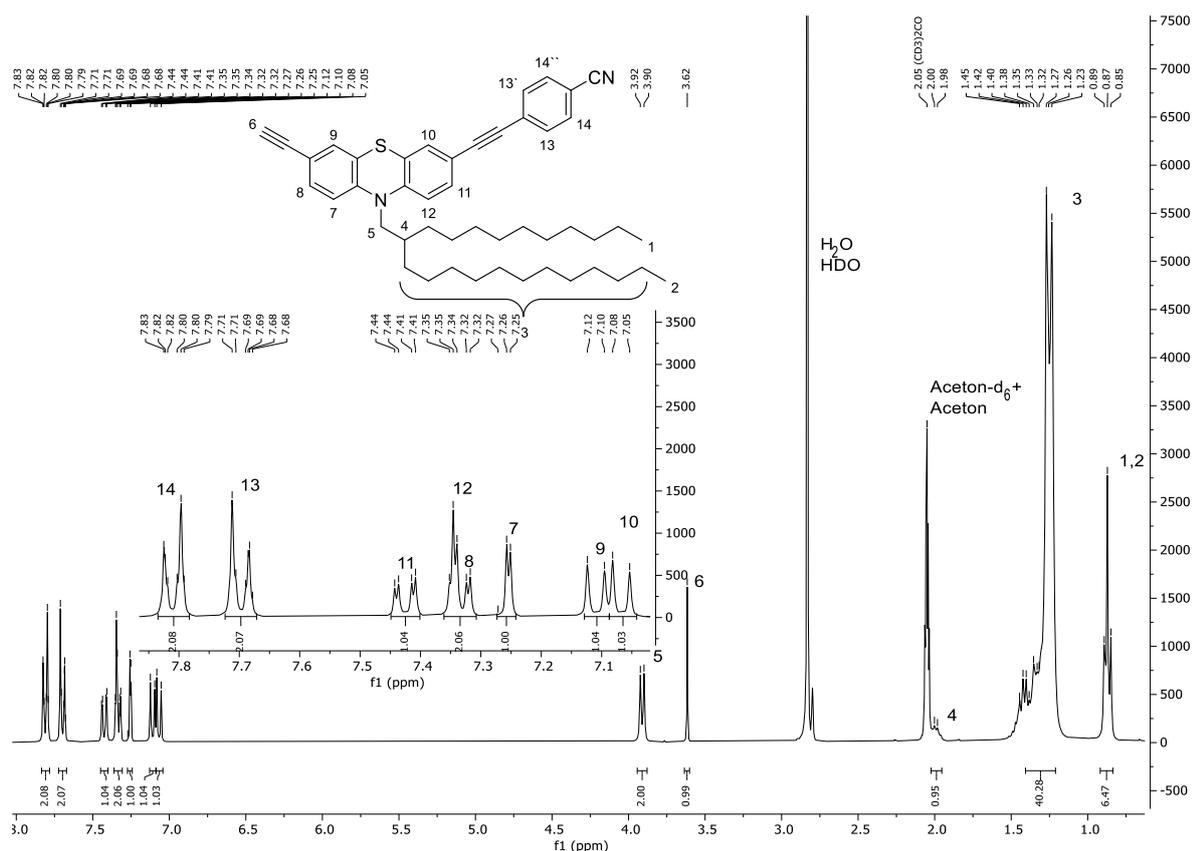


Abbildung 58: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **7y** (aufgenommen in Aceton-d_6 bei 298 K, 300 MHz) mit vergrößertem aromatischen Bereich und zugehörigem Lokantensatz.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Monomer **7y** findet sich die erwartete Anzahl der Signale wieder (Abbildung 59). Erneut wird der aliphatische Bereich von den Kohlenstoffkernen des Schwabenschwanzes dominiert. Einige Signale überlagern jedoch mit dem

Lösungsmittelpeak sodass insgesamt acht Signalgruppen auf den Schwalbenschwanz zurückgeführt werden können. Die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffkerne der Positionen 1-8 unterliegen verglichen mit den Strukturen der bereits aufgeklärten Verbindungen nur geringfügigen Abweichungen, welche hauptsächlich den Kohlenstoffkern 8 bei δ 52.2 in Stickstoffnähe betreffen. Die Signale der vier acetylenischen Kohlenstoffkerne 15, 16, 23 und 24 treten im charakteristischen Bereich bei δ 79.0, δ 83.4, δ 88.8 und δ 93.7 auf. Ersteres lässt sich mittels DEPT135-Experimenten dem tertiären Kohlenstoffkern 16 mit geringer Signalintensität zuordnen. Im aromatischen Bereich können zunächst die Kohlenstoffkerne des *p*-Cyanophenyl-Substituenten identifiziert werden. Bedingt durch die Symmetrie lassen sich die Signale der vier Kohlenstoffkerne 26 und 27 den Peaks bei δ 132.9 und δ 133.2 mit doppelter Signalintensität zuordnen. Die Wechselwirkung mit der elektronenziehenden Cyanogruppe resultiert in einer Tieffeldverschiebung der Signale. Die drei quartären Kohlenstoffkerne 25, 28 und 29 des *p*-Cyanophenyl-Substituenten treten bei δ 117.3, δ 112.3 und δ 129.0 auf. Die Signale der Phenothiazin-Kerne lassen sich jeweils den sechs tertiären und quartären Kohlenstoffkernen zuordnen. Die entschirmende Wirkung des Stickstoffatoms zeigt sich bei den Kohlenstoffkernen 9 und 22 in unmittelbarer Nähe. Diese treten im deutlich tieffeldverschobenen bei δ 146.4 und δ 147.0 auf. Dagegen äußern sich die Signale der quartären Kohlenstoffkerne 12 und 19 in der Nähe zum elektronendonierenden Acetylen bei δ 117.7 und δ 119.0 im hochfeldverschobenen Bereich. Ferner lassen sich die Peaks bei δ 125.8 und δ 126.0 den verbleibenden quartären Kohlenstoffkernen 14 und 17 zuordnen. Daneben können auch die restlichen sechs Kohlenstoffkerne des Phenothiazins dem ^{13}C -NMR-Spektrum entnommen werden.

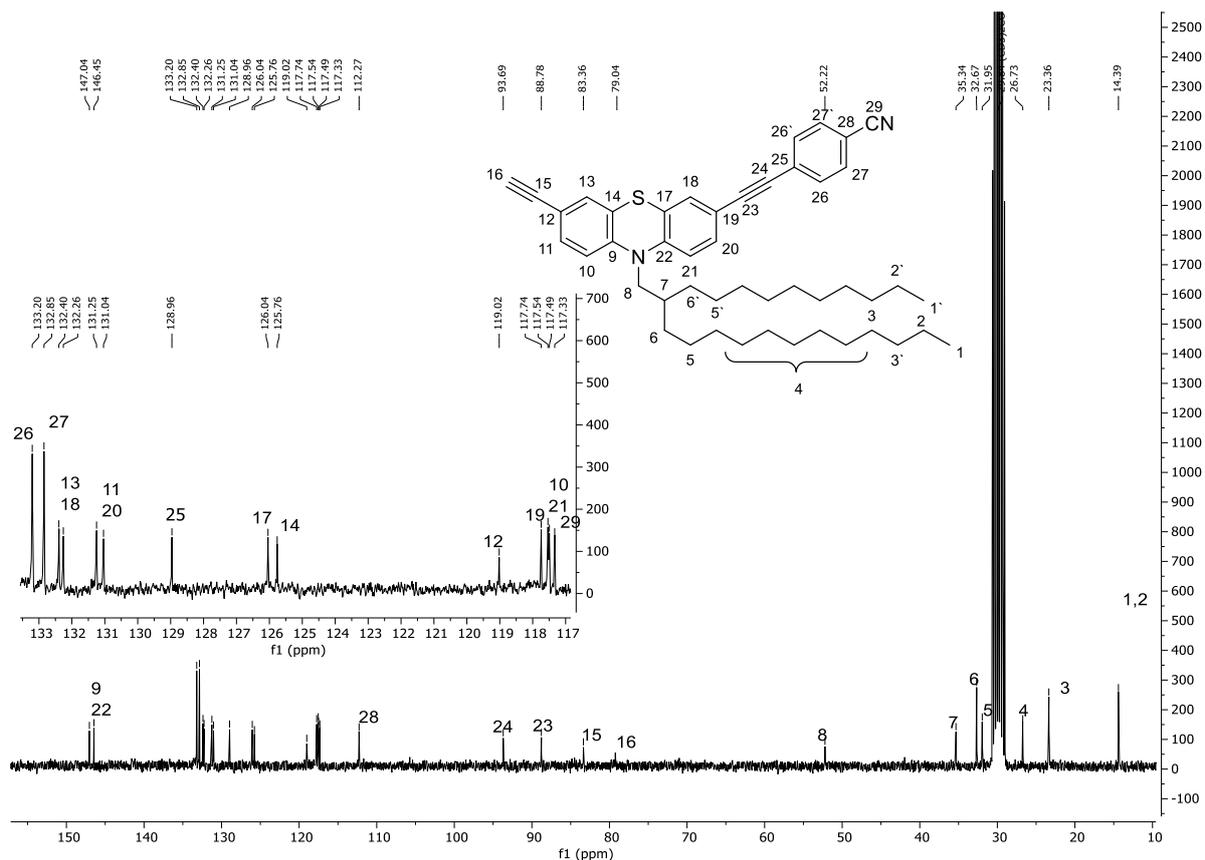


Abbildung 59: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **7y** (aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 300 MHz) mit vergrößertem aromatischen Bereich und zugehörigem Lokantensatz.

Die Strukturaufklärung der Polymere **8ac-ai** erfolgte wie bei den strukturverwandten Beispielen mittels GPC und IR-Spektroskopie. Die NMR-spektroskopische Charakterisierung scheiterte ebenfalls aufgrund von stark verbreiterten Signalen. Daneben konnte der Strukturbeweis mittels massenspektrometrischer Analyse aufgrund der Fragmentierung der Polymere nicht erfolgen. Unter Zuhilfenahme der IR-Spektren konnte erneut ein Verschwinden der acetylenischen $C-H$ -Streckschwingung lokalisiert werden, woraus auf eine Umsetzung der Monomere unter Bildung des Polyen-Rückgrats geschlossen werden konnte. Die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilungen und Polydispersitäten der Polymere **8ac-ai** erfolgte mittels GPC in THF.

Die GPC-Eluogramme der **8ac-ai** offenbaren das Auftreten mehrerer Fraktionen (Abbildung 60). Dabei zeigte sich dieser Trend für alle untersuchten Derivate der Serie. Dies war insofern überraschend, als dass die GPC-Eluogramme der bereits diskutierten Polymere stets einen diskreten Peak zeigten. So konnte bereits nach einem Eluationsvolumen von 8 mL ein Peak mit auffällig hoher Intensität detektiert werden, dessen Integration Molekulargewichte oberhalb von 1000 kDa lieferte. Diese Werte überstiegen deutlich die erwartete Größenordnung von rund 100 kDa (Tabelle 20). Ferner konnte neben der erwarteten Fraktion nach dem Eluationsvolumen von 10 mL eine weitere niedermolekulare Fraktion nach 11 mL detektiert werden. Das Vorliegen nicht vollständig ungesetzter Monomeranteile konnte ausgeschlossen

werden, da die nach Integration und Auswertung der Elugramme erhaltenen Molekulargewichte jeder Fraktion im Bereich von mindestens 15 kDa liegen.

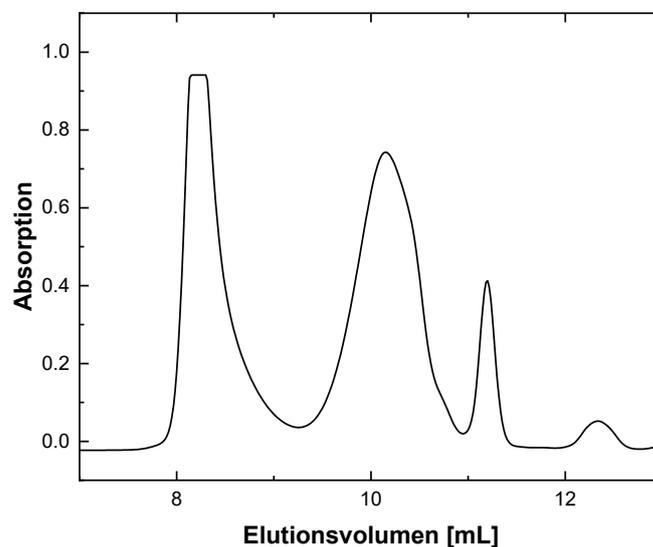


Abbildung 60: GPC-Elugramm von Polymer **8ac** vor erfolgter Integration (aufgenommen in THF, Flussrate 1 mL/min, T = 293 K).

Um die Molekulargewichte und die Polydispersitäten der Polymere **8ac-ai** vergleichen zu können, wurde der Fokus auf die nach einem Elutionsvolumen von 10 mL detektierte Fraktion gelegt. Diese lieferte Molekulargewichte in der Größenordnung der bereits untersuchten Polymere (Tabelle 20).

Ein Vergleich der GPC-Daten der erhaltenen Polymere **8ac-ai** zeigt, dass die Polydispersitäten stets im Bereich von 1.04-1.29 liegen. Im Gegensatz zu den bisher untersuchten strukturverwandten Derivaten, zeigt auch das Nitro-substituierte Derivat **8ah** eine enge Molekulargewichtsverteilung. Die Molekulargewichte der Polymere **8ac-ai** schwanken zwischen 81-314 kDa trotz identischer Monomer-Katalysator-Verhältnisse. Dieser Befund unterstreicht nochmals die schlechte Kontrolle der Polymerisation trotz Verwendung des von *Taniguchi* etablierten Katalysatorsystems.

Tabelle 20: Molekulargewichtsverteilungen der Polymere **8ac-ai** entnommen aus den GPC-Elugrammen (aufgenommen in THF, Flussrate 1 mL/min, T = 293 K).

Polymer	M_w [kDa]	M_n [kDa]	\bar{D}_M
8ac	314	256	1.21
8ad	158	136	1.16

8ae	220	170	1.29
8af	127	111	1.15
8ag	81.8	72.6	1.13
8ah	103	93.3	1.11
8ai	79.0	72.5	1.04

4.5.5.3 Photophysikalische Eigenschaften

Die photophysikalischen Eigenschaften der im Rahmen von Kapitel 4.5.5 vorgestellten Verbindungen wurden ebenfalls via UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie in Dichlormethan untersucht. Ferner wurden die Fluoreszenzquantenausbeuten der Monomere **7a-i** und der lumineszenten Polymere **8g-o** bestimmt.

Erwartungsgemäß decken sich die optischen Eigenschaften der Präkursoren **6a-h** mit den bereits untersuchten strukturverwandten Phenothiazin-Aldehyden (Abbildung 61, Tabelle 21). Das Absorptions- und Emissionsverhalten der Präkursoren wird maßgebend durch die in 3-Position eingeführte Aldehyd-Gruppe bestimmt, sodass die Lage der Maxima trotz Variation der Substituenten in 7-Position nicht beeinflusst wird. Die längstwelligsten Absorptionsmaxima treten stets im Bereich zwischen 386-398 nm auf. Erneut zeigt das Nitro-substituierte Derivat **6h** innerhalb der Serie ein hypsochrom verschobenes längstwelliges Absorptionsmaximum von 415 nm. Des Weiteren absorbieren alle Präkursoren im UV-Bereich von 260-320 nm bedingt durch den π - π^* -Übergang des Phenothiazins. Im Falle der Phenothiazin- und Triphenylamin-substituierten Derivate **6e** und **6h** konnten weitere Absorptionsmaxima bzw. Schultern im Bereich von 330-400 nm detektiert werden. Die molaren Absorptionskoeffizienten zeigen, dass die Absorption im UV-Bereich stets die höchste Intensität aufweist. Die Emissionsmaxima der Präkursoren treten stets im Bereich von 535-518 nm auf und werden ebenfalls nicht vom elektronischen Charakter des Substituenten beeinflusst. Für das Nitro-substituierte Derivat **6f** konnte erwartungsgemäß keine Emission detektiert werden. Bedingt durch das ähnliche Absorptions- und Emissionsverhalten liegen die Stokes-Shifts der Präkursoren im Bereich von 6400-7600 cm^{-1} , wobei das Cyano-substituierte Derivat **6c** einen niedrigeren Stokes-Shift aufweist.

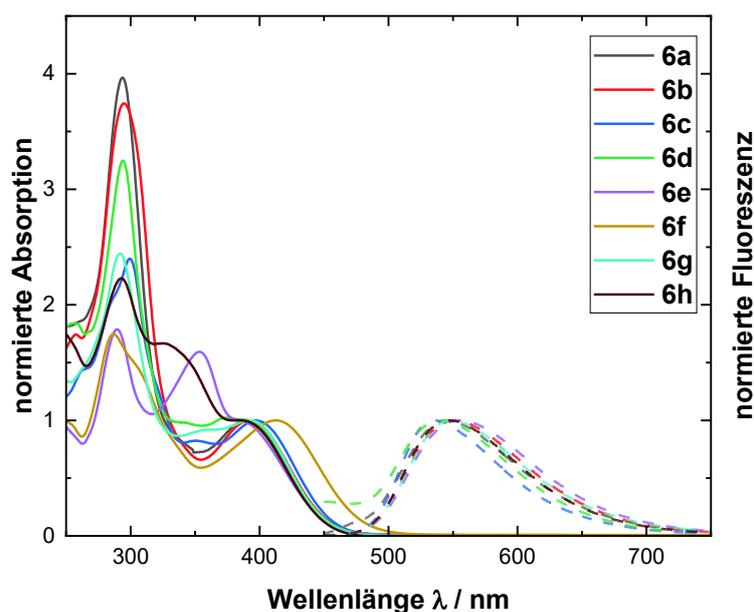


Abbildung 61: Normierte UV/Vis- (durchgezogene Linien) und Fluoreszenzspektren (gestrichelte Linien) ($c(\mathbf{6})=10^{-5}$ M) der Aldehyde **6a-h** aufgenommen in Dichlormethan bei $T = 293$ K.

Tabelle 21: Photophysikalische Daten der Aldehyde **6a-h** aufgenommen in Dichlormethan bei $T = 293$ K ($c = 10^{-5}$ M).

	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ [nm] (ϵ [L mol ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{\max, \text{em}}$ [nm]	Stokes-Shift $\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] ^[a]
6a	392 (11200), 293 (44700)	545	7200
6b	394 (23300), 297 (86100), 260 (40000)	551	7200
6c	398 (16400), 350 (13200), 299 (39100), 266 (24200)	535	6400
6d	388 (14100), 375 (14300), 340 (14000), 296 (46400), 258 (26200)	541	7300
6e	387 (25200), 355 (40100), 292 (45300)	555	7800
6f	415 (26300), 306 (39600), 289 (45200)	-	-
6g	394 (24200), 360 (22100), 291 (58700)	548	7100
6h	386 (35400), 326 (58500), 295 (78100)	547	7600

^[a] $\Delta\tilde{\nu} = 1/\lambda_{\max, \text{abs}} - 1/\lambda_{\max, \text{em}}$ [cm⁻¹]. ^[b] Nicht detektiert.

Die Monomere **7w-ad** zeigen im UV-Bereich ein zu den Präkursoren analoges Absorptionsverhalten, sodass nachfolgend der Fokus auf die längstwelligsten Absorptionsmaxima gelegt wird (Abbildung 62, Tabelle 22). Diese liegen im Bereich von 351-409 nm. Obwohl eine lineare Korrelation der Absorptionsmaxima und des in 7- Position eingeführten Arylsubstituenten nicht möglich ist, zeigt sich eine Tendenz zur bathochromen Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsmaxima bei zunehmender Acceptorstärke (vgl. Verbindungen **7y** und **7ab**). Mit Ausnahme des nicht-lumineszenten Nitro-substituierten

Derivats **7ab** emittieren die Monomere im Bereich von 497-499 nm. Das Cyano-substituierte Derivat **7ab** weist hingegen ein bathochrom verschobenes Emissionsmaximum von 535 nm auf. Ferner kann für ausgewählte Donor-substituierte Derivate innerhalb der Serie das Auftreten eines weiteren Emissionsmaximums beobachtet werden. Dies entspricht im Falle des Phenothiazinyl-substituierten Derivats **7ac** dem von Oligophenothiazinen bekannten Emissionsverhalten. Die Fluoreszenzquantenausbeuten der Monomere **7w-ad** liegen im Bereich von 0.17-0.81, wobei das Cyano-substituierte Derivat **7ab** die mit Abstand stärkste Emission zeigt. Generell zeigen die mit sterisch anspruchsvollen Liganden funktionalisierten Derivate **7aa**, **7ac** und **7ad** innerhalb der Serie die niedrigsten Fluoreszenzquantenausbeuten und Stokes-Shifts.

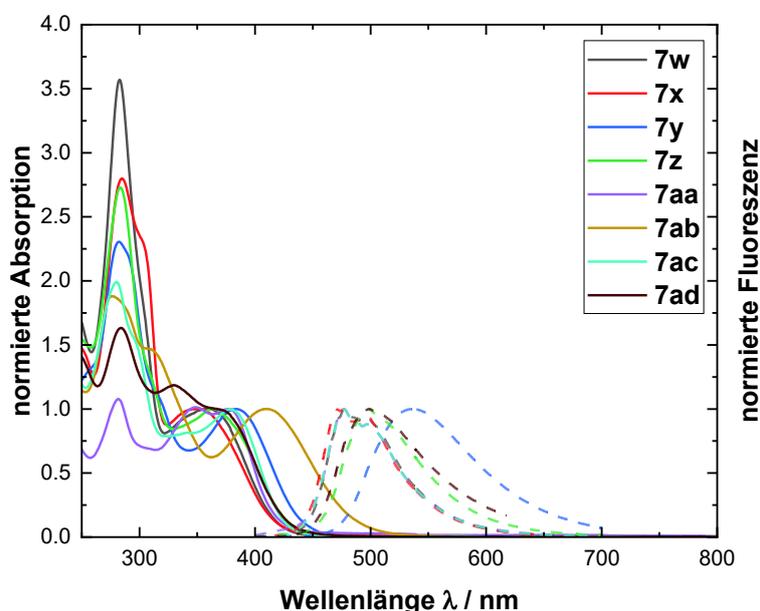


Abbildung 62: Normierte UV/Vis- (durchgezogene Linien) und Fluoreszenzspektren (gestrichelte Linien) ($c(\mathbf{7})=10^{-5}$ M) der Monomere **7w-ad** aufgenommen in Dichlormethan bei $T = 293$ K.

Tabelle 22: Photophysikalische Daten der Monomere **7w-ad** aufgenommen in Dichlormethan bei $T = 293$ K ($c = 10^{-5}$ M).

	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ [nm] (ϵ [L mol ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{\max, \text{em}}$ [nm]	Φ_{F}	Stokes-Shift $\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] ^[a]
7w	360 (11200), 283 (38500)	498	0.51	7700
7x	351 (15400), 302 (35200), 285 (42100), 247 (22200)	497	0.48	8400
7y	384 (22400), 314 (25800), 282 (52200)	535	0.81	7400
7z	363 (17600), 310 (22100), 283 (47500)	498	0.50	7500

7aa	377 (28200), 348 (28100), 281 (30800)	497	0.37	6400
7ab	409 (22500), 307 (32100) 278 (41600)	-	-	-
7ac	379 (29200), 341 (24400) 296 (45100), 280 (58600)	497	0.34	6300
7ad	371 (16300), 329 (20100) 284 (27800)	499	0.17	6900

^[a] $\Delta\tilde{\nu} = 1/\lambda_{\max,abs} - 1/\lambda_{\max,em}$ [cm^{-1}]. ^[b] Nicht detektiert.

Die Absorptionseigenschaften der Polymere **8ac-ai** decken sich mit den bereits charakterisierten strukturverwandten Derivaten (Abbildung 63, Tabelle 23). Entsprechend äußert sich die Absorption des Polyen-Rückgrats in Form einer bereiten Schulter im Bereich von ca. 490 nm. Im UV/Vis-Bereich kommt erneut der dominierende Charakter des Phenothiazinyl-Substituenten zutragen, sodass sich die Lage der Absorptionsmaxima der Polymere im Vergleich zu den Monomeren nur geringfügig unterscheidet. Ferner bestätigte sich nicht die bisherige Beobachtung, dass die Absorptions- und Emissionsmaxima der Polymere im sichtbaren Bereich verglichen mit den Monomeren einer bathochromen Verschiebung unterliegen. Die Emissionseigenschaften der Polymere unterscheiden sich signifikant von den bereits untersuchten Polymeren. Während die Emissionsmaxima der Polymere **8ac-ai** im Bereich der jeweiligen Monomere **7w-ad** auftreten, zeigen die Polymere auffällig hohe Fluoreszenzquantenausbeuten von bis zu 0.16 in Dichlormethan. Interessanterweise bestätigte sich auch nicht der auf bisherigen Beobachtungen beruhende Trend, dass sich die Fluoreszenzquantenausbeute mit zunehmender Acceptorstärke des an 7-Position eingeführten Substituenten erhöht wird. So zeigen innerhalb der Serie der Alkinverbrückten Polymere **8ac-ai** die Triphenylamin- und Phenothiazinyl-substituierten Derivate die stärkste Fluoreszenz. Allerdings liegen die Fluoreszenzquantenausbeuten der Acceptor-substituierten Derivate **8ae** und **8af** im ähnlichen Bereich, sodass offenkundig die Alkinyl-Verbrückung einen entscheidenden Beitrag zur Emission leistet. Dabei ist wichtig zu erwähnen, dass zur Detektion der Emission der Polymere die Anregung erneut nicht wie üblich am längstwelligen Absorptionsmaximum erfolgte, sondern am nächst hypsochrom verschobenen Maximum am längstwelligen Absorptionsmaximum der Monomere. Entsprechend wurden die Anregungsmaxima bei der Berechnung der Stokes-Shifts berücksichtigt.

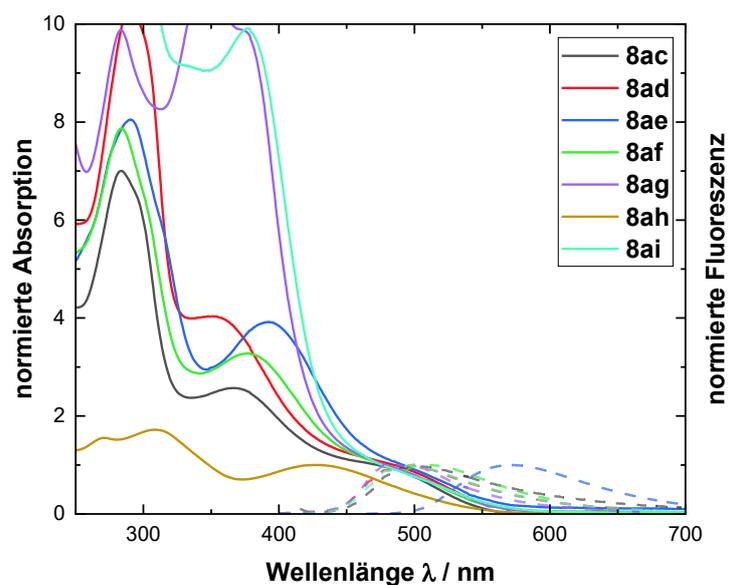


Abbildung 63: Normierte UV/Vis- (durchgezogene Linien) und Fluoreszenzspektren (gestrichelte Linien) ($c(7)=10^{-5}$ M) der Polymere **8ac-ai** aufgenommen in Dichlormethan bei $T = 293$ K.

Tabelle 23: Photophysikalische Daten der Polymere **8ac-ai** aufgenommen in Dichlormethan bei $T = 293$ K ($c = 10^{-5}$ M).

	$\lambda_{\max,abs}$ [nm] (ϵ [$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$])	$\lambda_{\max,em}$ [nm]	Φ_F	Stokes-Shift $\Delta\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] ^[a]
8ac	471 ($35300 \cdot 10^2$), 368 ($88600 \cdot 10^2$) 284 ($81100 \cdot 10^2$)	499	0.01	7100
8ad	484 ($93200 \cdot 10^1$), 351 ($37200 \cdot 10^2$), 290 ($95700 \cdot 10^2$)	498	0.01	8400
8ae	494 ($12400 \cdot 10^2$), 393 ($50100 \cdot 10^2$), 290 ($10300 \cdot 10^3$)	544	0.11	7100
8af	495 ($10200 \cdot 10^2$), 378 ($40300 \cdot 10^2$) 283 ($96100 \cdot 10^2$), 250 ($65800 \cdot 10^2$)	511	0.10	6900
8ag	478 ($10200 \cdot 10^3$), 374 ($10100 \cdot 10^3$), 346 ($11200 \cdot 10^3$), 283 ($10000 \cdot 10^3$)	498	0.13	6700
8ah	409 (22500), 307 (32100) 278 (41600)	-	-	-
8ai	484 ($1.9300 \cdot 10^1$), 377 ($20100 \cdot 10^2$), 329 ($18400 \cdot 10^2$) 293 ($32200 \cdot 10^2$), 275 ($35400 \cdot 10^2$)	498	0.16	6500

4.5.5.4 Fazit

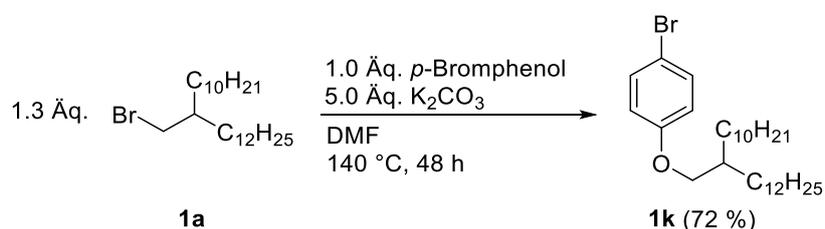
Die Kombination aus der *Sonogashira*-Kupplung und der *Ohira-Bestmann*-Reaktion erlaubt einen effizienten Aufbau einer Substanzbibliothek 3-alkinylierter Phenothiazin Monomere. Die mittels rhodiumkatalysierter Polymerisation erhaltenen Polymere zeigen gute Löslichkeiten in diversen organischen Lösungsmitteln und verhältnismäßig enge Molekulargewichtsverteilungen mit Polydispersitäten von 1.04-1.29. Die Molekulargewichte der Polymere unterliegen trotz analogem Monomer-Katalysator-Verhältnis starken Schwankungen im Bereich von 79-314 kDa, sodass die Kriterien der lebenden Polymerisationen nicht erfüllt werden. Im Hinblick auf die optischen Eigenschaften zeigen die Alkynyl-verbrückten Polymere ein von den bereits vorgestellten strukturverwandten Phenothiazinyl-substituierten Polyacetylenen abweichendes Verhalten. In Dichlormethan erreichen die Polymere mit Fluoreszenzquantenausbeuten von 0.10-0.16 die mit Ausnahme ausgewählter Merocyanin-substituierten Analoga höchsten Werte aller untersuchten monosubstituierten Polyacetylene. Der elektronische Beitrag des Arylalkynyl-Substituenten hat keinen erheblichen Einfluss auf die Emissionseigenschaften der Monomere. Ein Vergleich der photophysikalischen Eigenschaften der Polymere mit den jeweiligen Monomeren offenbart nur geringfügige Abweichungen bezüglich der Lage der längswelligen Absorptionsmaxima und Emissionsmaxima führt. Jedoch geht die Polymerisation mit einer signifikanten Erniedrigung der Fluoreszenzquantenausbeute einher.

4.5.6 *N*-Aryl-verbrückte Phenothiazinyl-substituierte Polyacetylene 8ak-al

4.5.6.1 Monomersynthese und Polymerisation

Gemäß den vorangegangenen Kapiteln erfolgte die Variation des Ligations- und Substitutionsmusters der Monomerbausteine stets in 3-Position des Phenothiazins. Es zeigte sich, dass vor allem die Polymerisation von Phenothiazinen mit ausgedehntem Donor-Acceptor-System den Zugang zu lumineszenten Materialien ermöglicht. Zur Erweiterung dieses Systems sollte nun zusätzlich das Stickstoffatom des Heterocyclus adressiert werden. Dabei bot sich aufgrund der guten synthetischen Zugänglichkeit die Funktionalisierung mittels *N*-Arylierung an. Der Einfluss des durch den eingeführten Aryl-Substituenten zusätzlichen elektronischen Beitrags auf die photophysikalischen Eigenschaften des Systems konnte somit untersucht werden.

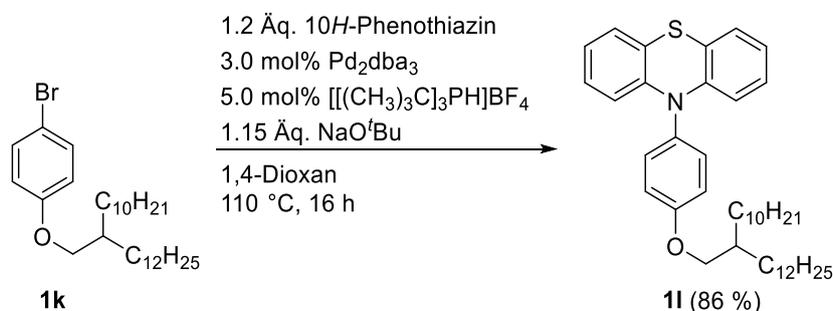
Bei der Synthese musste weiterhin die bereits thematisierte Löslichkeitsproblematik von Polyacetylenen und Oligophenothiazinen berücksichtigt werden, sodass die Monomere erneut mit dem solubilisierenden Schwabenschwanz funktionalisiert wurden. Die Einführung erfolgte über den *N*-Aryl-Substituenten des Phenothiazins. Der für die Kreuzkupplungsreaktion geeignete Baustein **1k** konnte ausgehend von *p*-Bromphenol im Sinne einer *Williamson*-Ethersynthese erhalten werden (Schema 58).



Schema 58: Synthese des Phenolethers **1f** zur Darstellung der *N*-arylierten Phenothiazine.

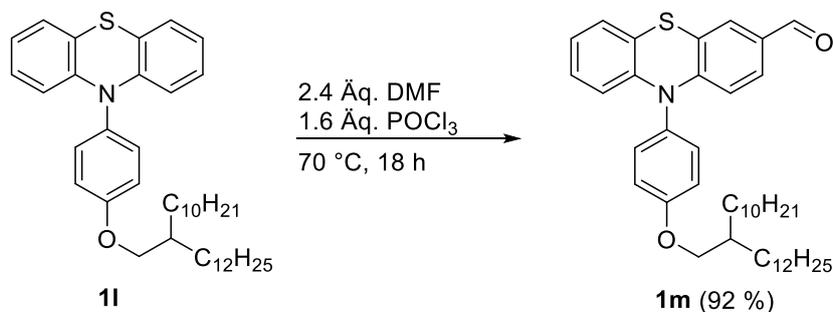
Die Ethersynthese erfolgte aufgrund schlechter Reaktionsumsätze in siedendem Dimethylformamid. Die Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie erforderte das Entwickeln der Platte in der Iod-Kammer, da sonst der Produktpot trotz hoher Konzentration kaum unter UV-Licht sichtbar war. Ferner wurde versucht durch die Zugabe von Kaliumiodid einen *in situ* Brom-Iod-Austausch zur Steigerung der Reaktivität des Alkylhalogenids zu initiieren. Es konnte jedoch keine Erhöhung des Umsatzes festgestellt werden, sodass nach Reaktionszeiten von 48 h und anschließender säulenchromatographischer Reinigung in *n*-Hexan Verbindung **1k** in moderaten Ausbeuten von 72 % in Form eines farblosen Öls isoliert werden konnte. Angemerkt sei, dass das Hochskalieren der Ethersynthese auf Ansatzgrößen oberhalb von 5 mmol mit einer erheblichen Erniedrigung der Ausbeute einherging.

Im nächsten Schritt wurde Präkursor **1k** mittels *Buchwald-Hartwig-Arylaminiierung* mit 10*H*-Phenothiazin gekuppelt (Schema 59). Die Reaktion erfolgte nach den in Kapitel 4.5.3 vorgestellten Konditionen. Allerdings konnte das Produkt in deutlich besseren Ausbeuten von 86 % isoliert werden.



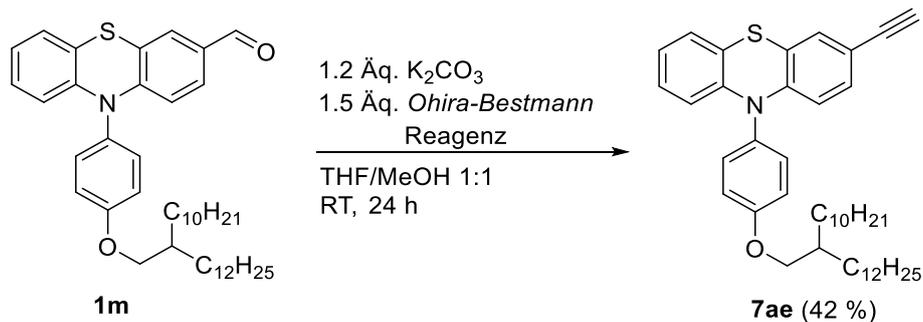
Schema 59: Synthese des *N*-arylierten Phenothiazins **1l** via *Buchwald-Hartwig-Arylaminiierung*.

Die in den vorangegangenen Kapiteln etablierten Synthesekonzepte zur Darstellung der Monomere konnten auf das *N*-arylierte System übertragen werden. Entsprechend konnte Präkursor **1l** mittels *Vilsmeier-Haack-Reaktion* nach den in Kapitel 4.5.1 vorgestellten Bedingung zum Aldehyd **1m** transformiert werden (Schema 60). Dabei wurde aufgrund der blockierten *para*-Position des *N*-Aryl-Substituenten lediglich die gewünschte selektive Formylierung in 3-Position des Phenothiazins beobachtet.



Schema 60: Synthese des Präkursors **1m** via *Vilsmeier-Haack-Reaktion*.

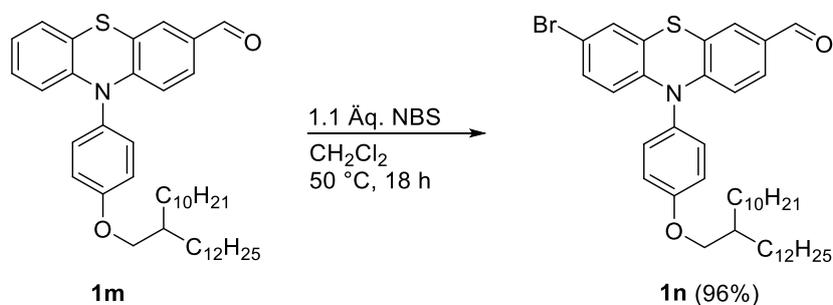
Abschließend konnte die Monomersynthese mittels direkter Aldehyd-Alkin-Transformation im Sinne einer *Ohira-Bestmann-Reaktion* finalisiert werden (Schema 61). Analog zu den in den vorherigen Kapiteln demonstrierten Derivaten konnte aufgrund schlechter Reaktionsumsätze das Monomer in Ausbeuten von 42 % realisiert erhalten werden.



Schema 61: Darstellung des *N*-arylierten Monomers **7ae** via *Ohira-Bestmann*-Reaktion.

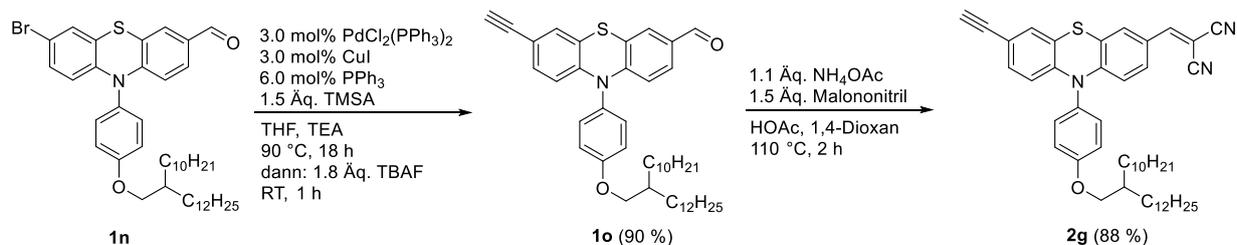
Des Weiteren konnte das synthetisierte *N*-arylierte Grundgerüst zur Darstellung eines weiteren mit einem zusätzlichen Acceptor funktionalisierten Monomers genutzt werden. Aufgrund der bestätigten ausgeprägten Lumineszenz in Lösung und Festkörper des in Kapitel 4.5.1 vorgestellten Malodinitril-substituierten Polymers **8a** erfolgte die Synthese eines strukturverwandten Bausteins mit zusätzlichem *N*-Aryl-Substituenten.

Gemäß dem in Kapitel 4.5.1 vorstellten Synthesekonzept zur Desymmetrisierung des Phenothiazins wurde Präkursor **1m** nach etablierten Bedingungen einer selektiven Monobromierung mit NBS in 7-Position des Phenothiazins unterworfen, wobei durch die blockierte *para*-Position des *N*-Aryl-Substituenten eine weitere Bromierung des Aromaten unterdrückt werden konnte (Schema 62). Präkursor **1n** konnte in quantitativen Ausbeuten erhalten werden.



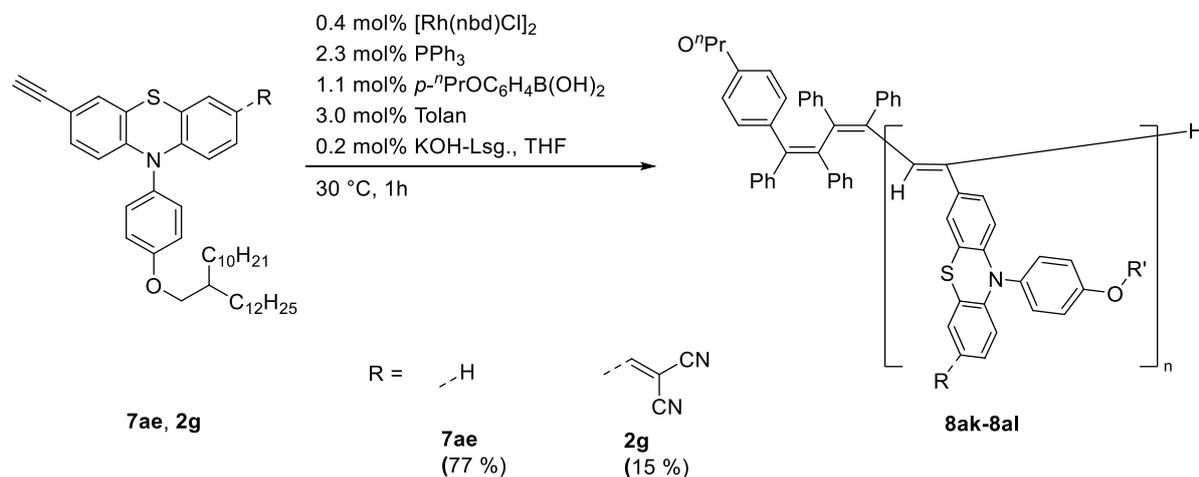
Schema 62: Synthese des bifunktionellen Präkursors **1n** via selektiver Monobromierung.

Die Monomersynthese wurde analog zum strukturverwandten Monomer **8a** mittels etablierter *Sonogashira*-Kupplungs-Desilylierungs-Sequenz und anschließender *Knoevenagel*-Kondensation finalisiert (Schema 63). Beide Schritte zeichneten sich durch hohe Reaktionsumsätze aus, sodass Ausbeuten von je ca. 90 % realisiert werden konnten. Sowohl die *N*-arylierten Monomere **7ae** und **2g** als auch für die im Rahmen der Monomersynthesen erhaltenen Präkursoren konnten trotz des eingeführten Schwalbenschwanzes in Form von Feststoffen isoliert werden.



Schema 63: Darstellung des Acceptor-substituierten Monomers **2g** via *Sonogashira*-Kupplungs-Desilylierungs-Sequenz und anschließender *Knoevenagel*-Kondensation.

Die Monomere **7ae** und **2g** wurden anschließend im Rahmen einer rhodiumkatalysierten Polymerisation nach etablierten Bedingungen umgesetzt (Schema 64). Während für das unsubstituierte Polymer **8ak** die Ausbeute im erwarteten Bereich lag, konnte das Malodinitril-substituierte Polymer **8al** nur in schlechten Ausbeuten erhalten werden.



Schema 64: Rhodiumkatalysierte Polymerisation der *N*-Aryl-substituierten Phenothiazine **7ae** und **2g** zu den Phenothiazinyl-substituierten Polyacetylenen **8ak-8al**.

4.5.6.2 Strukturaufklärung

Die Struktur und Reinheit der erhaltenen Monomere **7ae** und **2g** konnte eindeutig mittels ^1H - und ^{13}C -NMR Spektroskopie, Massenspektrometrie, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse bzw. hochaufgelöster Masse bestimmt werden. Exemplarisch für die Serie der *N*-arylierten Monomere erfolgt nachfolgend die Strukturaufklärung anhand des Malodinitril-substituierten Derivats **2b**.

Die Signale der ^1H -NMR-Spektrums im aliphatischen Bereich lassen sich analog zu den bereits Strukturen der bereits aufgeklärten Monomere sich den Protonen des Schwabenschwanzes zuordnen (Abbildung 64). Das charakteristische Aufspaltungsmuster äußert sich in Form zwei Multipletts bei δ 0.81 - 0.95 und δ 1.20 - 1.61, welche den insgesamt 40 Protonen des Schwabenschwanzes an den Positionen 1,2 und 3 zuordnen lassen. Das

Signal des diastereotopen Protons 4 zeigt tritt in Form eines Multipletts bei δ 1.80 - 1.94. Verglichen mit den bisherigen Monomeren ist das Signal bedingt durch die räumliche Nähe zum entschirmenden Sauerstoff-Atoms des Phenoethers hochfeldverschoben, sodass keine Überlagerung mit dem Lösungsmittelpeak beobachtet wird. Daneben lässt sich das verbleibende Dublett im aliphatischen Bereich bei δ 4.04 den Methylen-Protonen 5 zuordnen. Das acetylenische Proton 6 spaltet erneut zu einem Singulett bei δ 3.63 auf. Die chemische Verschiebung des Signals wird trotz der eingeführten Phenyl-Einheit nicht beeinflusst (vgl. Verbindung **2a**). Im aromatischen Bereich finden sich die Protonen des Phenothiazins und des *N*-Aryl-Substituenten wieder. Das für unsymmetrisch 3,7-disubstituierte Phenothiazine charakteristische Aufspaltungsmuster äußert sich erneut in Form von je zwei Dubletts mit großer und kleiner Kopplungskonstante und zwei weiteren Dubletts vom Dublett. Die Protonen 7 und 12 spalten jeweils zu einem Dublett bei δ 6.16 und δ 6.28 mit einer großen Kopplungskonstante auf, welche durch die räumliche Nähe zum Stickstoff-Atom einer Hochfeldverschiebung unterliegen. Die Signale der Protonen 9 und 10 äußern sich in Form von Dubletts mit kleiner Kopplungskonstante bei δ 7.12 und δ 7.65. Ersteres ist aufgrund der Wechselwirkung mit dem Molodinitril-Acceptor hochfeldverschoben. Die verbleibenden Protonen des Phenothiazins 8 und 11 treten bei δ 7.04 und δ 7.56 auf. Daneben reduzieren sich die vier Protonen des *N*-Aryl-Substituenten 15 und 16 bedingt durch die Symmetrie zu zwei Signalgruppen. Diese lassen sich den beiden Dubletts bei δ 7.26 und δ 7.36 zuordnen. Wie für *para*-substituierte Aromaten üblich, zeigt sich ein ausgeprägter Dacheffekt. Schließlich zeigt sich das vinylische Proton 17 in Form eines tieffeldverschobenem Singulett bei δ 7.96.

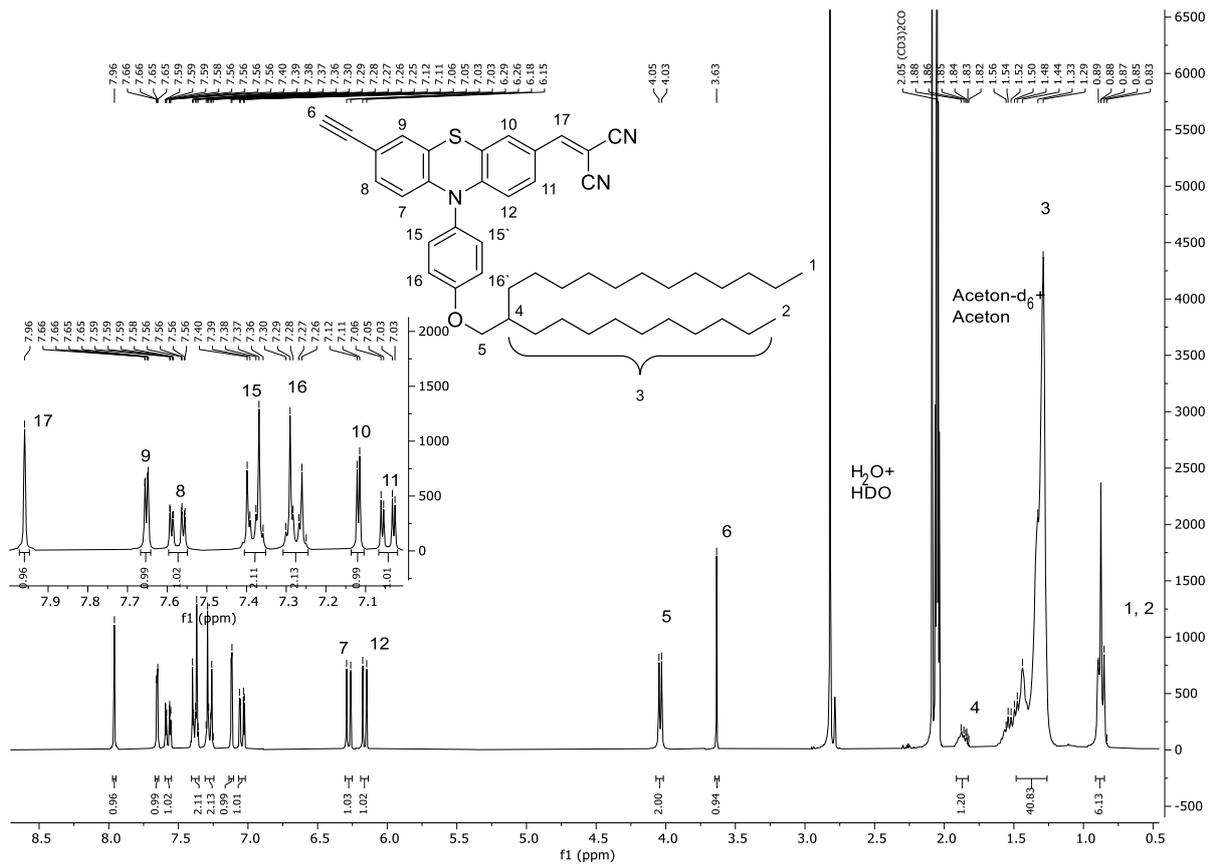


Abbildung 64: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **2g** (aufgenommen in Aceton-d₆ bei 298 K, 300 MHz) mit vergrößertem aromatischen Bereich und zugehörigem Lokantensatz.

Des Weiteren können die Kohlenstoffkerne von Verbindung **2g** mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie und DEPT135-Spektroskopie zugeordnet werden (Abbildung 65). Aufgrund schlechter Löslichkeiten der Monomere in Aceton erfolgte die Aufnahme der NMR-Spektren nach der Zugabe von CS₂. Im aliphatischen Bereich überlagern die Signale der Kohlenstoffkerne analog zu den bereits diskutierten Monomeren teilweise mit den Lösungsmittel-Peak. Die chemischen Verschiebungen der zu den Methylengruppen zugehörigen Kohlenstoffkerne der Positionen 1-6 von Monomer **2g** decken sich mit der strukturverwandten Monomer **2a** und lassen sich analog zuordnen. Jedoch unterliegen die Signale der Kohlenstoffkerne 7 und 8 an den Positionen δ 38.9 und δ 71.9 aufgrund der räumlichen Nähe zum entschirmenden Sauerstoff-Atom einer Tieffeldverschiebung. Dieser Effekt ist besonders bei letzterem Signal signifikant ausgeprägt, da gemäß den bereits untersuchten Monomeren eine chemische Verschiebung im Bereich von δ 52.0 zu erwarten wäre. Die beiden acetylenischen Kohlenstoffkerne 15 und 16 lassen sich mittels DEPT135-Experimenten unterscheiden und treten im erwarteten Bereich bei δ 78.2 und δ 79.8 auf. Ferner kann der quartäre Kohlenstoffkern in unmittelbarer Nähe zu den beiden Cyano-Gruppen dem hochfeldverschobenen Signal bei δ 83.0 zugeordnet werden. Den Peaks im aromatischen Bereich lassen sich die Kohlenstoffkerne des Phenothiazins, des *N*-Aryl-Substituenten sowie des Malodinitrils zuordnen. Aufgrund der sich unterscheidenden magnetischen Äquivalenz der

E- und *Z*-Positionen spalten die Cyano-Gruppen in zwei Signale bei δ 114.4 und δ 115.2 auf. Ferner können die Kohlenstoffkerne des *N*-Aryl-Substituenten unter Berücksichtigung der Signalintensitäten zugeordnet werden. Aufgrund der Symmetrie äußern sich die Signale der Kohlenstoffkerne 28 und 29 in Form von zwei Peaks hoher Intensitäten bei δ 117.9 und δ 132.1. Der quartäre Kohlenstoffkern 30 unterliegt aufgrund der Nähe zum Sauerstoff-Atom einer starken Tieffeldverschiebung und tritt bei δ 160.7 auf. Analog lassen sich auch die Peaks der quartären Kohlenstoffkerne 9, 22 und 23 in der Nähe des elektronenziehenden Molodintril-Substituenten bzw. des Stickstoffatoms den Peaks im tieffeldverschobenen Bereich bei δ 158.3, δ 149.4 und δ 142.8 zuordnen. Die verbleibenden zehn Kohlenstoffkerne des Phenothiazins, sowie der quartäre Kohlenstoffkern 27 weisen ähnliche chemische Verschiebungen auf und treten im Bereich von δ 116.0 - 132.0 auf.

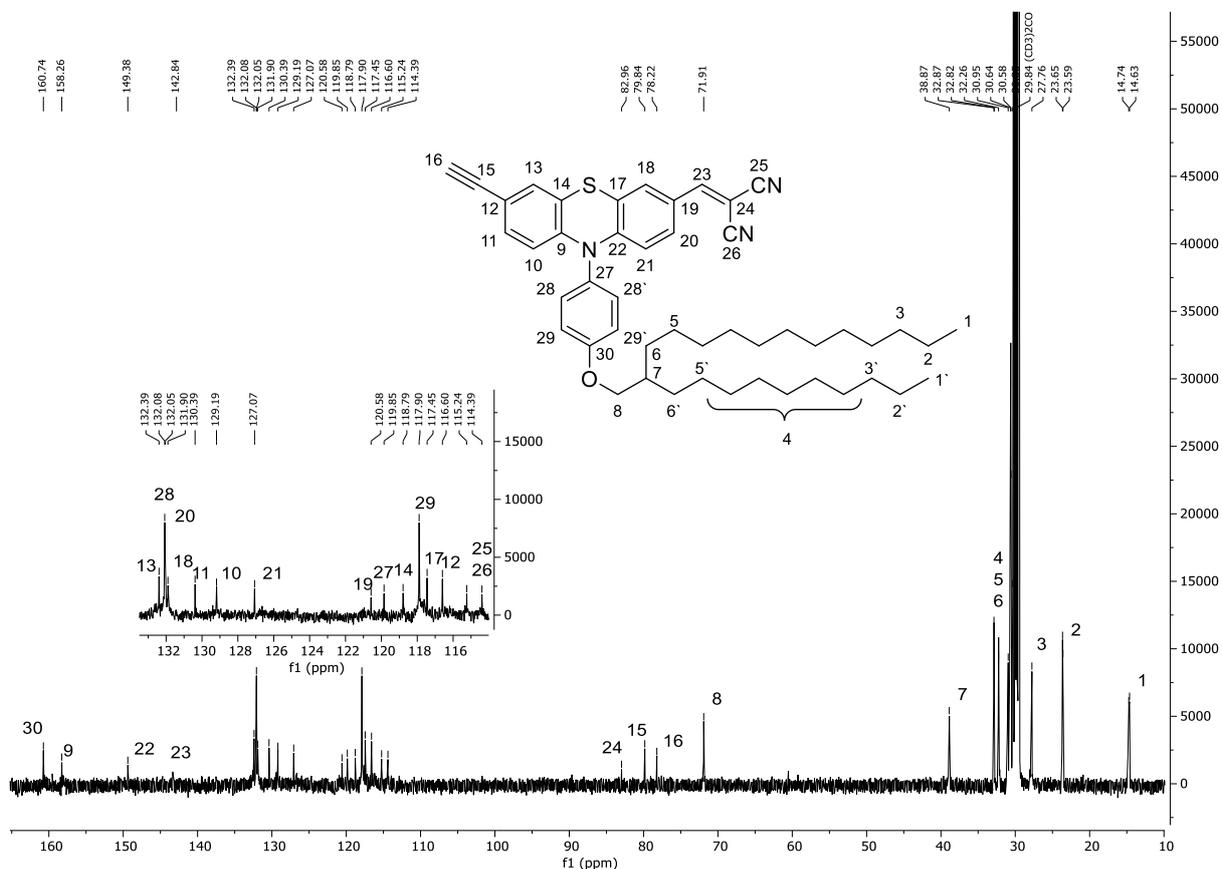


Abbildung 65: ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **2g** (aufgenommen in Aceton-d₆ bei 298 K, 300 MHz) mit vergrößertem aromatischen Bereich und zugehörigem Lokantensatz.

Die Strukturaufklärung der Polymere **8ak-al** erfolgte wie bei den strukturverwandten Beispielen mittels GPC und IR-Spektroskopie. Die NMR-spektroskopische Charakterisierung scheiterte aufgrund von stark verbreiterten Signalen. Die massenspektrometrische Analyse lieferte lediglich Fragmente, welche die Polymere Natur der Materialien nicht beweisen konnten. Ein Vergleich der IR-Spektren der Monomere und der jeweiligen Polymere offenbarte erneut ein Verschwinden der acetylenischen *C-H*-Strettschwingung, woraus auf Umsetzung der

Monomere unter Bildung des Polyen-Rückgrats geschlossen werden konnte. Die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilungen und Polydispersitäten der Polymere **8ac-ai** erfolgte mittels GPC in THF (Tabelle 24).

Ein Vergleich der GPC-Daten der erhaltenen Polymere **8ak-ai** zeigt, dass die Polydispersitäten stets im Bereich von 1.05-1.07 zeigen, woraus auf eine enge Molekulargewichtsverteilung geschlossen werden kann. Trotz identischer Monomer-Katalysator-Verhältnisse weisen die Polymere jedoch verglichen mit den bisher charakterisierten Analoga niedrigere Molekulargewichte auf. So handelt es sich beim Malodinitril-substituierten Polymer **8al** lediglich um ein Oligomer mit einem Molekulargewicht von ca. 30 kDa. Dieses Ergebnis unterstreicht den schlechten Reaktionsumsatz der Polymerisation und deckt sich mit der festgestellten überraschend niedrigen Ausbeute der Polymerisation (vgl. Kapitel 4.5.6.1).

Tabelle 24: Molekulargewichtsverteilungen der Polymere **8ak-ai** entnommen aus den GPC-Elugrammen (aufgenommen in THF, Flussrate 1 mL/min, T = 293 K).

Polymer	M_w [kDa]	M_n [kDa]	\bar{D}_M
8ak	88.4	49.9	1.07
8al	29.4	27.9	1.05

4.5.6.3 Photophysikalische Eigenschaften

Die photophysikalischen Eigenschaften der Monomere **7ae** und **2g** und der jeweiligen Polymere **8ak-8al** wurden UV/Vis- und fluoreszenzspektroskopisch in Dichlormethan untersucht und mit den strukturverwandten nicht arylierten Analoga verglichen.

Das Absorptionsverhalten des unsubstituierten Monomers **7ae** entspricht den Erwartungen und deckt sich weitestgehend mit der Absorption des Polymers der ersten Generation (Abbildung 66, Tabelle 25). Das Absorptionsmaximum im UV-Bereich spiegelt den charakteristischen π - π^* -Übergang des Phenothiazins wider. Daneben lässt sich das längstwellige Absorptionsmaximum bei 338 nm lokalisieren. Das Emissionsspektrum von Monomer **7ae** zeigt analog zu den untersuchten Alkynyl-verbrückten Phenothiazinen ein breites Plateau, woraus die ungefähre Lage des Emissionsmaximums von 465 nm abgelesen werden kann. Die ermittelte Fluoreszenzquantenausbeute von 0.18 in Dichlormethan und der Stokes-Shift liegen ebenfalls im erwarteten Bereich. Das entsprechende Polymer **8ak** zeigt ein abweichendes Absorptions- und Emissionsverhalten. Bedingt durch die Überlagerung der Absorptionmaxima des Polyen-Rückgrats und der Phenothiazin-Seitenkette erstreckt sich die Absorption über den kompletten sichtbaren Bereich. Das längstwellige Absorptionsmaximum liegt bei ca. 515 nm und ist somit verglichen mit dem Monomer bathochrom verschoben. Trotz

des eingeführten *N*-Aryl-Substituenten zeigt Polymer **8ak** analog zum im Rahmen der Masterarbeit synthetisierten Polymer der 1. Generation keine detektierbare Emission in Lösung und im Festkörper.

Im Falle des Malodinitril-substituierte Monomers **2g** zeigt sich wie bei den Phenothiazinyl-Merocyanin substituierten Analoga **2a-f** der dominierende Charakter des Acceptors. Verglichen mit dem nicht-arylierten Monomer **2a** weist Monomer **2g** ein bathochrom verschobenes längstwelliges Absorptionsmaximum von 494 nm auf. Für das Emissionsmaximum von 663 nm kann hingegen eine hypsochrome Verschiebung beobachtet werden. Daraus resultiert ein kleinerer Stokes-Shift. Ein Vergleich der Fluoreszenzquantenausbeuten der Monomere **2a** und **2g** offenbart für das *N*-Aryl-Derivat eine Halbierung der Fluoreszenz auf 0.08. Bezüglich des Polymers **8al** bestätigte sich der bereits in Kapitel 4.5.1 demonstrierte Trend für Acceptor-substituierte Polyacetylene insofern, als dass das Absorptions- und Emissionsmaximum verglichen mit dem Monomer einer bathochromen Verschiebung unterliegt. Eine *N*-Arylierung des Phenothiazins geht mit einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums bei gleichbleibender Emission einher (vgl. Polymer **8a**, Kapitel 4.5.1). Wie im Falle des Monomers konnte für Polymer **8al** eine Fluoreszenzquantenausbeute von 0.08 in Dichlormethan ermittelt werden, wodurch sich der bisherige Trend der Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute nach erfolgter Polymerisation nicht bestätigte. Auch liegt die Fluoreszenzquantenausbeute von **8al** oberhalb des strukturverwandten Polymers **8a**.

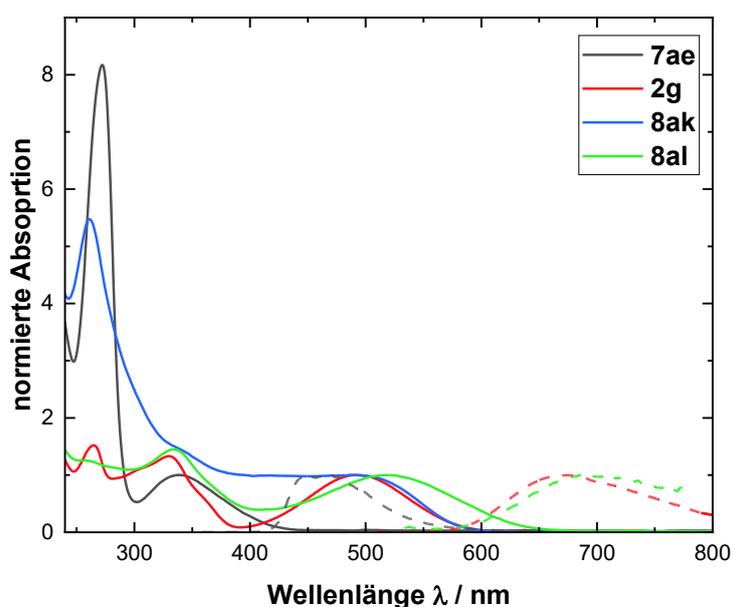


Abbildung 66: Normierte UV/Vis- (durchgezogene Linien) und Fluoreszenzspektren (gestrichelte Linien) ($c = 10^{-5}$ M) der Monomere **7ae** und **2g** sowie der Polymere **8ak-a1** aufgenommen in Dichlormethan bei $T = 293$ K.

Tabelle 25: Photophysikalische Daten der Monomere und Polymere **7ae**, **2g** und **8ak-al** aufgenommen in Dichlormethan bei T = 293 K (c = 10⁻⁵ M).

	$\lambda_{\text{max,abs}}$ [nm] (ϵ [L mol ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{\text{max,em}}$ [nm]	Φ_F	Stokes-Shift $\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] ^[a]
7ae	338 (6200), 273 (48800)	465	0.18	8100
2g	493 (21000), 330 (28000), 265 (32000)	663	0.08	5200
8ak	494 (706500), 262 (3861000)	515	-	-
8al	515 (744700), 333 (1080500), 258 (936300)	684	0.08	4800

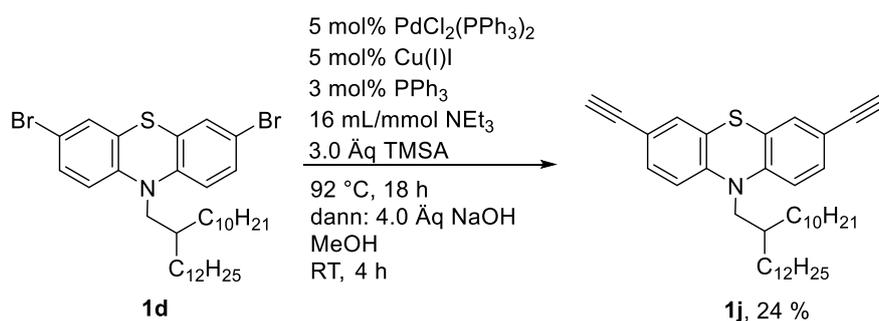
4.5.6.4 Fazit

Die Substanzbibliothek der Phenothiazinyl-substituierten Polyacetylene konnte unter Zuhilfenahme eines Phenoethers zur Einführung einer zusätzlichen *N*-Aryl-Einheit genutzt und werden. Die erhaltenen Polymere weisen neben niedrigen Polydispersitäten von 1.05-1.07 vor allem im Falle des Malodinitril-substituierten Derivats **8al** kleine Molekulargewichte unterhalb von 30 kDa auf. Das Vorliegen niedermolekularer Oligomere manifestiert sich im Rahmen der untersuchten photophysikalischen Eigenschaften, sodass keine Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute nach erfolgter Polymerisation beobachtet werden konnte. Entsprechend verhalten sich niedermolekulare Oligomere ähnlich zu den entsprechenden Monomeren. Auf dieser Grundlage ist eine Bewertung des Einflusses des *N*-Aryl-Substituenten auf die optischen Eigenschaften kritisch anzusehen.

4.5.7 Weitere Synthesen

4.5.7.1 Verzweigte Polymere

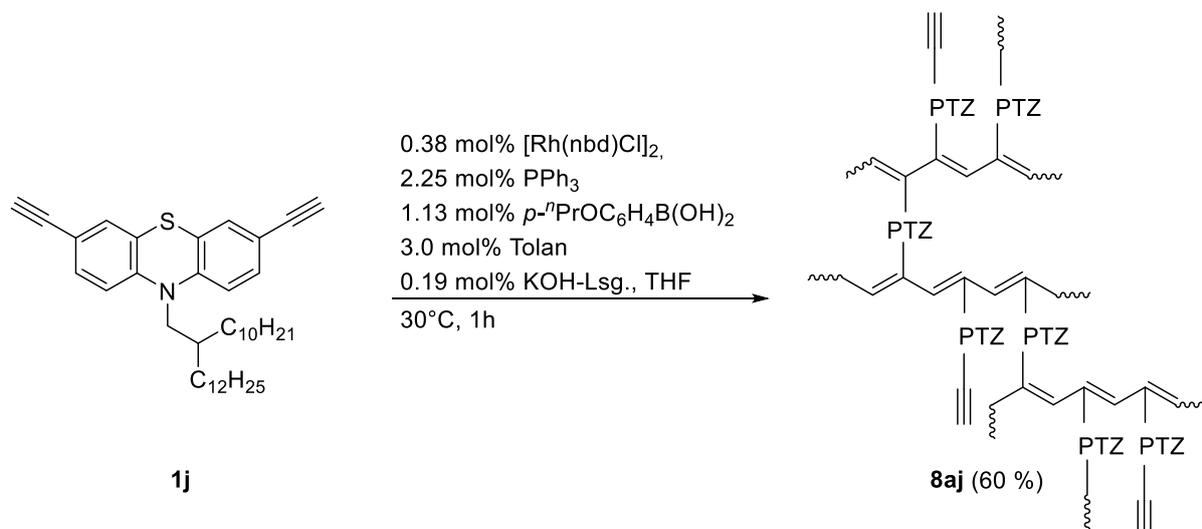
Die Darstellung eines verzweigten Phenothiazinyl-substituierten Polyacetyls erfordert die Propagation der Ketten in mindestens zwei Richtungen. Entsprechend eignete sich das zweifach alkylierte Phenothiazin **1j** als Monomerbaustein. Aufgrund der zugrundeliegenden Symmetrie des Monomers erfolgte die Synthese nicht wie bei den bisher vorgestellten unsymmetrischen Monomeren ausgehend vom bifunktionellen Baustein **1g**. Stattdessen wurde das literaturbekannte symmetrische 3,7-Dibromo-10H-phenothiazin (**1d**) als Ausgangsverbindung gewählt. Die Synthese erfolgte über eine zweistufige Sequenz ausgehend vom kommerziell erhältlichen 10H-Phenothiazin mittels selektiver Dibromierung und anschließender *N*-Alkylierung. Die Alkylierung des dibromierten Phenothiazins **1d** konnte nach der bereits in Kapitel 4.5.1 vorgestellten zweistufigen *Sonogashira*-Kupplungs-Desilylierungs-Sequenz im Ein-Topf-Verfahren realisiert werden, wodurch die Isolierung des entsprechenden TMS-geschützten Zwischenprodukts eingespart werden konnte (Schema 65). Daneben konnte Monomer **1j** nach einer alternativen *Sonogashira*-Kupplungs-Desilylierungs-Sequenz erhalten werden. Die Variation bestand darin, dass im Rahmen der *Sonogashira*-Kupplung auf die Zugabe von THF verzichtet wurde und die abschließende Entschützung der TMS-Gruppe entgegen der vorgestellten Sequenz nicht mittels TBAF, sondern unter basischen Bedingungen in einer methanolischen NaOH-Lösung erfolgte. In beiden Fällen konnte das Produkt nur in Ausbeuten unterhalb von 30 % erhalten werden. Die erhaltene Menge genügte für die anschließende Polymerisation, sodass auf eine Wiederholung der Synthese ebenso wie auf eine Optimierung verzichtet wurde.



Schema 65: Synthese des Bisalkinylierten Monomers **1j** mittels alternativer *Sonogashira*-Kupplungs-Desilylierungs-Sequenz.

Im finalen Schritt wurde das erhaltene Monomer mittels der etablierten rhodiumkatalysierten Polymerisation umgesetzt (Schema 66). Dabei wurde schon einige Minuten nach erfolgter Zugabe der Katalysator-Lösung zur Monomer-Lösung das Präzipitieren eines Feststoffes beobachtet. Dies war überraschend, da bis dato das Ausfällen der Polymere stets eine

Protodemetallierung durch die Zugabe von Essigsäure in einem Überschuss an Methanol erforderte.



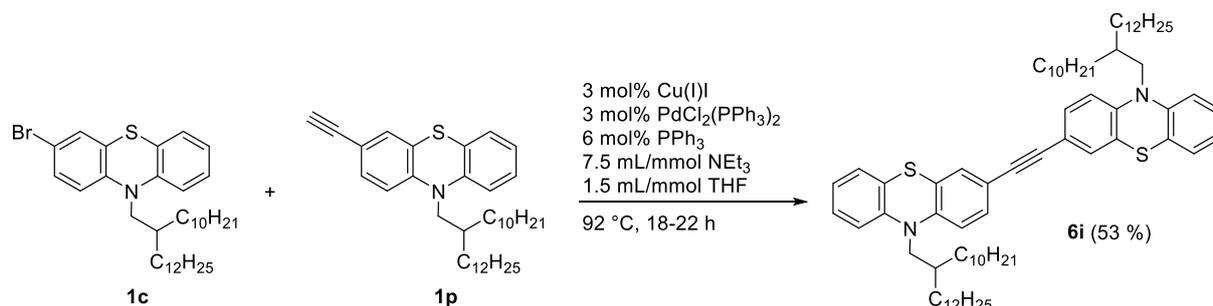
Schema 66: Rhodiumkatalysierte Polymerisation des 3,7-Dialkinylierten Phenothiazins **1j** zum verzweigten Polymer **8aj**.

Das gewünschte Polymer konnte in Form eines dunkelroten Feststoffs isoliert werden, welcher trotz des eingeführten Schwabenschwanzes praktisch unlöslich war. Entsprechend war eine Bestimmung der Molekulargewichte und der Polydispersität des Polymers mittels GPC nicht möglich. Ferner konnte mittels IR-Spektroskopie nicht wie für die bereits vorgestellten Polymere gezeigt das Verschwinden der acetylenischen *C-H*-Streckschwingung beobachtet werden, was auf das Vorhandensein unvollständig umgesetzten Monomers deutet.

4.5.7.2 Versuche zur Darstellung des disubstituierten Polyacetylens

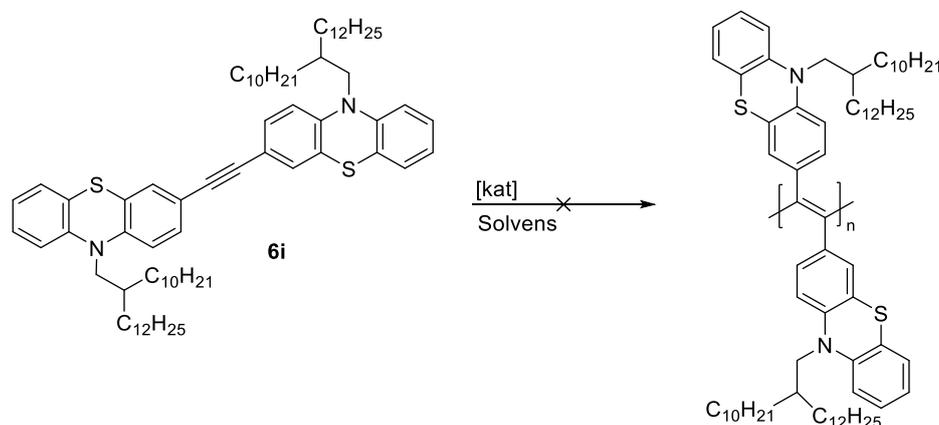
Bei den bis dato synthetisierten Phenothiazinyl-substituierten Polyacetylenen handelt es sich stets um monosubstituierte Polymere mit einem flexiblen Polyen-Rückgrat. Für die potenzielle Anwendung in der Organischen Elektronik sind jedoch kettensteife Polyacetylene von außerordentlicher Bedeutung. Eine Rigidisierung des Polyacetylen-Rückgrats kann durch die Synthese disubstituierter Polyacetylene erreicht werden. Entsprechend erfolgte zunächst die Synthese des entsprechenden Bisphenothiazinyl-substituierten-Monomers **6i** mittels *Sonogashira*-Kupplung ausgehend vom monobromierten Phenothiazin **1c**. Nach etablierten Bedingungen konnte dabei im Sinne einer *Sonogashira*-Kupplungs-Desilylierungs-Sequenz zunächst das alkylierte Phenothiazin **1p** in quantitativen Ausbeuten erhalten werden. Das gewünschte Monomer **6i** konnte schließlich durch die Kupplung beider Bausteine mit einer Ausbeute von 53 % in Form eines gelben Öls isoliert werden (Schema 67). Dabei bestätigte

sich der bereits in Kapitel 4.5.5 geschilderte Befund, dass die *Sonogashira*-Kupplung sterisch anspruchsvoller Alkine mit einer Erniedrigung der Ausbeute einhergeht.



Schema 67: Synthese des Bisphenothiazinyl-substituierten Monomers **6i** via *Sonogashira*-Kupplung.

Die Polymerisation des disubstituierten Acetylens **6i** konnte erwartungsgemäß nicht unter Verwendung der zur Synthese der monosubstituierten Polyacetylene etablierten rhodiumkatalysierten Polymerisation bewerkstelligt werden (Schema 68). Bedingt durch die eingeschränkte Zugänglichkeit des Reaktionszentrums durch die sterisch anspruchsvollen Phenothiazinyl-Substituenten zeigte der eingesetzte zweikernige Rhodium-Komplex, wie in der Literatur beschrieben, keine Aktivität. Entsprechend wurde der Fokus auf die in der Literatur etablierten Katalysatorsysteme gelegt. Die höchste katalytische Aktivität gegenüber disubstituierten Polyacetylenen versprachen Komplexe früher Übergangsmetalle wie Tantal, Niob und Wolfram. Diese bildeten in Gegenwart von Zinnorganylen typische Katalysatorsysteme. Zunächst wurde in Anlehnung an *Taniguchi* Monomer **6i** mit Wolfram(VI)-oxidtetrachlorid und Tetraphenylzinn unter inerten Bedingungen in Toluol gelöst und 5 h lang zum Rückfluss erhitzt.^[132] Bei der anschließend Zugabe von Methanol konnte jedoch nicht das Präzipitieren des gewünschten Polymers beobachtet werden. Die Polymerisation scheiterte auch nach Erhöhung der Reaktionszeit auf 24 h. Als alternatives Katalysatorsystem wurde Tantalpentachlorid in Gegenwart von Tetrabutylzinn verwendet. Allerdings konnte auch in diesem Fall nicht das gewünschte Polymer erhalten werden (Tabelle 26).



Schema 68: Gescheiterte Polymerisation des disubstituierten Acetylens **6i**.

Tabelle 26: Experimentelle Details zur gescheiterten Polymerisation des disubstituierten Acetylens **6i**.

Eintrag	Katalysatorsystem	Zeit
1	Rh(nbd)Cl ₂ (<i>Taniguchi</i>)	1 h
2	WOCl ₄ , SnPh ₄	3 h
3	WOCl ₄ , SnPh ₄	24 h
4	TaCl ₅ , ⁿ Bu ₄ Sn	3 h
5	TaCl ₅ , ⁿ Bu ₄ Sn	24 h

Das Scheitern der Polymerisation lässt sich mit der Sensitivität der als Katalysatorsysteme verwendenden frühen Übergangsmetallkomplexe begründen. Wie bereits geschildert zeichnen sich solche Komplexe durch eine hohe Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit aus, wodurch der Zugang zu disubstituierten Polyacetylenen im Gegensatz zu den monosubstituierten Analoga erheblich eingeschränkt wird. Im konkreten Fall ist die Gegenwart des Phenothiazin-Substituenten aufgrund der Redox Eigenschaften besonders problematisch und eine Zersetzung des Katalysatorsystems vor der eigentlichen Polymerisation wahrscheinlich.

5.0 Ausblick

Die im Rahmen der Arbeit erfolgreich synthetisierten neuartigen Phenothiazinyl-substituierten Polyacetylene konnten bis dato umfassend photophysikalisch untersucht werden. Für eine potenzielle Anwendung der neuartigen Materialien in der Organischen Elektronik bedarf es jedoch zusätzlich einer vollständigen Charakterisierung der Polymere im Hinblick auf ihre elektrochemischen Eigenschaften. Die größte Relevanz kommt dabei den dargestellten Polymeren mit einer ausgeprägten Emission in Lösung und im Festkörper zu. Da sich etablierte elektrochemische Charakterisierungsmethoden, wie die Cyclovoltammetrie als ungeeignet erwiesen, sollten die Untersuchungen der dargestellten Polymere aufgrund der ausgeprägten Moleküldynamik nicht in Lösung, sondern im Festkörper erfolgen. Dies betrifft auch die gescheiterte NMR-spektroskopische Untersuchung der neuartigen Materialien. Insbesondere liefert die Impedanzspektroskopie wichtige Erkenntnisse über elektrische Leitfähigkeiten neuartiger Materialien. Vom besonderen Interesse ist dabei der Einfluss der Dekoration sowie des Ligationsmusters der synthetisierten Phenothiazinyl-substituierten Polyacetylene auf die elektrische Leitfähigkeit. In diesem Kontext ist ein Vergleich mit dem unsubstituierten Polyacetylen besonders interessant. Da für das unsubstituierte Polyacetylen ein signifikanter Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit erst nach einer Dotierung mittels Oxidations- bzw. Reduktionsmitteln beobachtet wurde, sollte auch das Leitfähigkeitsverhalten der dargestellten neuartigen substituierten Polyacetylene nach Dotierung untersucht werden und mit dem unbehandelten Material verglichen werden. Im Gegensatz zum unsubstituierten Polyacetylen ist bei den dargestellten substituierten Polyacetylenen nicht nur die Oxidation des Polyen-Rückgrats möglich, sondern auch die Oxidation des Phenothiazinyl-Substituenten unter Ausbildung stabiler Radikalkationen möglich.

Daneben sollten auch die elektrochemischen Eigenschaften der synthetisierten Polymere nach Einwirkung externer Stimuli untersucht werden. Besonders vielversprechend ist die potenzielle Photoleitfähigkeit der Materialien, welche durch die ausgeprägten Lochleitereigenschaften der eingeführten Phenothiazinyl-Substituenten zu erwarten ist.

Voraussetzung für die potenzielle Anwendung der neuartigen Materialien ist deren Stabilität, sodass u.a. eine Temperatur- und Druckbeständigkeit, sowie eine geringe Oxidationsempfindlichkeit unter Lichteinfluss erforderlich ist. Die Materialeigenschaften können z.B. mittels Thermogravimetrie oder dynamischer Differenzkalorimetrie untersucht werden, wobei die Untersuchung der Morphologie der Polymere über mikroskopische Methoden, wie die Rasterkraftmikroskopie bzw. Transmissionselektronenmikroskopie erfolgen kann.

Aus synthetischer Sicht können durch die Erweiterung der Substanzbibliothek der Phenothiazinyl-substituierten Polyacetylene Materialien mit interessanten optischen Eigenschaften erhalten werden. Zur Funktionalisierung kann dabei die 7-Position des

Phenothiazins genutzt werden. Im Hinblick auf die aktuelle Forschung würde eine Funktionalisierung mit chiralen Liganden zu optisch aktiven substituierten Polyacetylenen mit definierten Polymerisationsgraden führen, deren Eigenschaften mittels CD-Spektroskopie untersucht werden können. In Anlehnung an bereits durchgeführte Arbeiten von *Taniguchi* kann durch eine einfache Optimierung des Katalysatorsystems die Synthese wasserlöslicher Polyacetylene realisiert werden, deren biologische Aktivität untersucht werden kann. Die Einführung biologisch aktiver Heterocyclen kann durch eine Post-Polymerisationsmodifizierung gelingen.

Zur Erweiterung der optischen Eigenschaften ist die Synthese substituierter Polyacetylene mit AIE- bzw. ACQ-Verhalten erstrebenswert. Da sich im Rahmen der Arbeit zeigte, dass die Polymerisation nach Einführung eines Tetraphenylethen-Substituenten scheiterte, muss auf alternative Katalysatorsysteme zurückgegriffen werden. Daneben bietet die kontrollierte lebende Polymerisation substituierter Acetylene die Möglichkeit zur Synthese von Blockpolymeren. Auf diesem Weg können die besonders fluoreszenten Phenothiazinyl-substituierten Polyacetylene in einem Material vereint werden, sodass duale Emitter zugänglich wären.

Weitere Möglichkeiten ergeben sich durch die Substitution des eingeführten Phenothiazinyl-Substituenten durch Heterocyclen mit niedrigeren Oxidationspotenzialen. Es bieten sich z.B. die im AK Müller bereits etablierten Dithienothiazine und Bisbenzothienothiazine an. Durch die Untersuchungen der optischen und elektrochemischen Eigenschaften kann der Einfluss des Substituenten verstanden werden (Abbildung 67).

Das höchste Potenzial als potenzielle Emitter offenbaren jedoch disubstituierte Polyacetylene. Erste Versuche zur Darstellung disubstituierter Phenothiazinyl-Polyacetylene unter Verwendung klassischer Katalysatorsysteme auf Basis früher Übergangsmetalle scheiterten jedoch im Rahmen dieser Arbeit vermutlich aufgrund der hohen Redoxaktivität des Phenothiazins. Diese Problematik könnte durch die Verwendung robusterer Katalysatorsysteme umgangen werden. Nennenswert ist die jüngst nachgewiesene Aktivität bestimmter Palladiumkomplexe gegenüber disubstituierten Acetylenen.

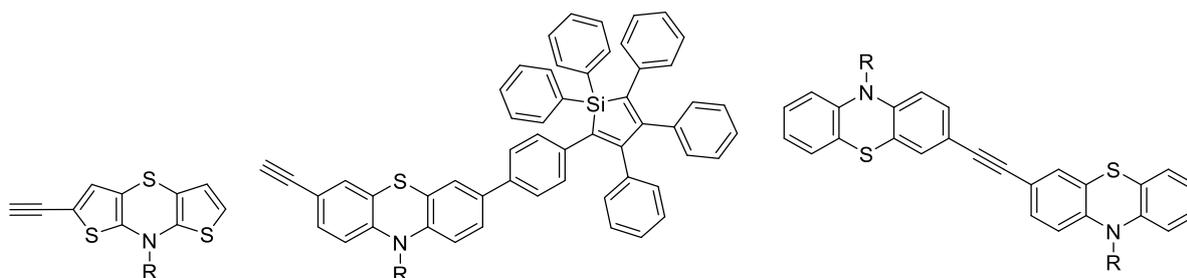


Abbildung 67: Mögliche Monomerbausteine für die Polymerisation weiterer substituierter Polyacetylene.

6.0 Experimenteller Teil

6.1 Angaben zur Analytik und Messtechnik

Sämtliche Reaktionen wurden im Rahmen der Arbeit, sofern nicht anders angegeben, unter inerten Bedingungen (Stickstoffatmosphäre) durchgeführt. Dafür wurden die als Reaktionsgefäße verwendeten ausgeheizten *Schlenk*-Rohre bzw. Ein-/Mehrhalskolben via *Schlenk*- und Kanülentechnik befüllt. Trockenes Tetrahydrofuran, 1,4-Dioxan und Dichlormethan wurden mithilfe der Lösungsmittelrocknungsanlage *MB-SPS-800* des Herstellers *MBraun Inertgas-Systeme GmbH* entnommen. Triethylamin wurde durch die Destillation und das anschließende Lagern in einem *Schlenk*-Kolben unter Stickstoffatmosphäre über KOH getrocknet.

Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (mesh 70 - 230, Korngröße 0.04 - 0.063 mm) der Firma *Macherey-Nagel* oder der Firma *Sigma-Aldrich* (mesh 230 - 400, Korngröße 0.04 - 0.063 nm) verwendet und die Produkte mit der Flash-Technik bei einem Überdruck von 1.5 - 1.8 bar gereinigt. Die Rohprodukte wurden dazu auf Celite® 545 der Firma *Carl Roth GmbH* adsorbiert. Für die Dünnschichtchromatographie, die zur Reaktionskontrolle und zur Separation der säulenchromatographisch getrennten Fraktionen diente, wurden kieselgelbeschichtete Aluminiumfertigfolien der Firma *Merck KGaA* verwendet. Die Detektion erfolgte durch Verwendung von UV-Licht ($\lambda = 254$ nm) bzw. durch Anfärben mittels einer Kaliumpermanganat-Lösung bzw. einer Iodkammer.

Alle kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden von *Acros*, *Merck*, *Alfa Aesar*, *VWR*, *Roth*, *AlphaBlock* erworben oder dem Bestand des Arbeitskreises entnommen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

^1H -, ^{13}C - und 135-DEPT-NMR-Spektren wurden mit Hilfe der Geräte *AV III 600*, *AV III 300* und *DRX 500* des Herstellers *Bruker* aufgenommen. Als Lösemittel dienten deuteriertes Aceton, deren Resonanz als interner Standard kalibriert wurde (^1H -NMR: Aceton- d_6 : $\delta = 2.05$ ppm, ^{13}C -NMR: Aceton- d_6 : $\delta = 29.8$ ppm). Die Spinmultiplizitäten wurden mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), dd (Dublett vom Dublett), dt (Dublett vom Triplet), q (Quartett), quint. (Quintett) und m (Multipllett) abgekürzt. Die Zuordnung der quartären Kohlenstoffkerne, Methin-, Methylen- und Methylgruppen wurde unter Zuhilfenahme von 135-DEPT-Spektren vorgenommen. Bei der Beschreibung von ^{13}C -NMR-Spektren wurden primäre Kohlenstoffkerne mit CH_3 , sekundäre mit CH_2 , tertiäre mit CH und quartäre mit C_{quart} bezeichnet.

EI-Messungen wurden auf dem Gerät *Finnigan MAT 8200* durchgeführt. ESI-HR-Massenspektren am *UHR-QTOF maXis 4G* der Firma *Bruker Daltronics* vermessen. MALDI Spektren wurden mit einem MALDI-TOF *Ultraflex I* der Firma *Bruker Daltronics* vermessen.

Die IR-Spektren wurden mit einem *Shimadzu IRAffinity-1* mit ATR Technik aufgenommen. Die Intensitäten der IR-Absorptionsbanden wurden mit s (stark), m (mittel) und w (schwach) abgekürzt.

Die Elementaranalysen wurden mit den Geräten *Perkin Elmer Series II Analyser 2400* und *Elementar vario MICRO CUBE* im Institut für Pharmazeutische und Medizinische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt.

Die Aufnahme der UV/Vis-Spektren erfolgte an einem UV/VIS/NIR *Cary 4000* Spektrometer der Firma *Agilent* bzw. an einem *DS5* Spektrometer der Firma *Edinburgh Instruments*. Die Verbindungen wurden dabei in hochreinem Lösungsmittel (THF oder CH_2Cl_2 , Reinheitsgrad HPLC) bei RT vermessen. Die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten erfolgte unter Zuhilfenahme des *Lambert-Beer'schen* Gesetzes. Hierfür wurden die Absorptionsspektren der Verbindungen bei fünf unterschiedlichen Konzentrationen aufgenommen (Konzentrationsreihe). Über die lineare Regression einer Auftragung der Absorption gegen die Konzentration konnte der molare Absorptionskoeffizient als Steigung der Regressionsgrade bestimmt werden. Das in dieser Arbeit dargestellte Fluoreszenzspektrum wurden an einem kalibrierten *Fluoromax-4* Fluoreszenz-Spektrometer *F7000* der Firma *Horiba Jobin Yvon* aufgenommen. Die Proben wurden in hochreinen Lösungsmitteln gelöst, wobei die Anregung der Emission in der Regel am längst welligen Absorptionsmaximum erfolgte. Lediglich bei der Aufnahme der Emissionsspektren bestimmter Polymere erfolgte die Anregung am nächst bathochrom verschobenen Maximum (siehe Ergebnisse und Diskussion). Fluoreszenzquantenausbeuten wurden über die Absolutmethode via integrating sphere des *FS5* Spektrofluorometers des Herstellers *Edinburgh Instruments* bestimmt. Des Weiteren wurden ausgewählte Fluoreszenzquantenausbeuten über die Relativmethode unter Verwendung der aufgeführten Spektrometer ermittelt. Als Standards dienten typische Vertreter, wie Coumarin 153 und Nilblau. Dabei erfolgte stets die Aufnahme einer Konzentrationsreihe bestehend aus fünf Punkten.

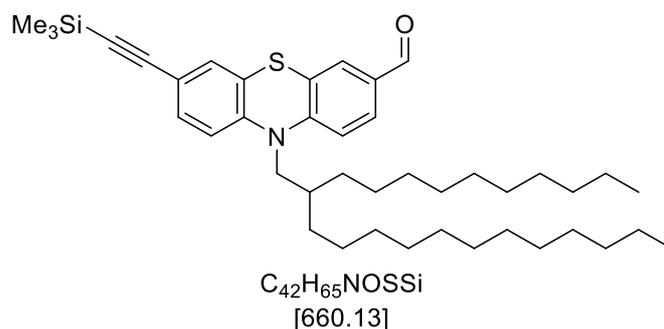
Die Untersuchung der Festkörpereigenschaften, einschließlich Absorption, Emission und Fluoreszenzquantenausbeuten, erfolgte mithilfe des Spektrometers der Firma *Edinburgh Instruments*.

Die Bestimmung der zahlenmittleren Molekulargewichte M_n , die gewichtsmittleren Molekulargewichte M_w und die Polydispersitäten M_w/M_n der synthetisierten Polymere erfolgte mittels Gelpermeationschromatographie des Herstellers *PSS SECURITY SEC system* in THF. Die Kalibrierung erfolgte mit einem Polystyrol-Standard.

6.2 Eduktsynthesen

Folgende Vorstufen wurden gemäß literaturbekannten Vorschriften durchgeführt bzw. mit den analytischen Daten abgeglichen und werden daher nicht im experimentellen Teil aufgeführt. 11-(Brommethyl)tricosan (**1a**)^[23], 3-Brom-10*H*-phenothiazin (**1b**)^[30], 3-Brom-10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin (**1c**)^[72], 3,7-Dibrom-10*H*-phenothiazin (**1d**)^[30], 10-(2-Decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin (**1e**)^[23], 10-(2-Decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd (**1f**)^[215], 7-Brom-10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd (**1g**)^[215].

10-(2-Decyltetradecyl)-7-((trimethylsilyl)ethynyl)-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (1h)



1.93 g (3.00 mmol, 1.0 Äq.) von Verbindung **1g**, 0.063 g (0.09 mmol, 3 mol%) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-dichlorid, 0.017 g (0.09 mmol, 3 mol%) Kupfer(I)-iodid und 0.047 g (0.18 mmol, 6 mol%) Triphenylphosphan wurden in einem trockenen *Schlenk*-Rohr unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt und in 4.5 mL trockenem THF sowie 22.5 mL trockenem Triethylamin gelöst. Die Reaktionslösung wurde 15 min lang mit Stickstoff entgast bevor die Zugabe von 0.64 mL (4.50 mmol, 1.5 Äq.) TMSA erfolgte. Die Lösung wurde bei 92 °C 18 h lang gerührt. Das Rohprodukt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Hexan/Diethylether 30:1). Verbindung **1h** konnte mit einer Ausbeute von 96 % (1.90 g, 2.88 mmol) in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 20:1): 0.54.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.22 (s, 9H), 0.75 – 0.99 (m, 6H), 1.10 – 1.58 (m, 40H), 2.09 (m, 1H), 3.98 (d, ³J = 7.2 Hz, 2H), 7.10 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H), 7.18 – 7.27 (m, 2H), 7.31 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.65 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.76 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 9.86 (s, 1H).

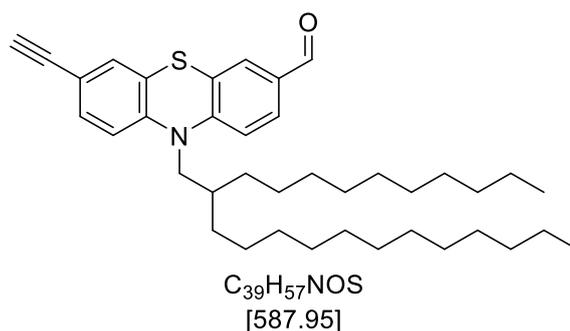
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 0.0 (3 CH₃), 14.4 (2 CH₃), 23.4 (2 CH₂), 26.7 (2 CH₂), 29.8 (12 CH₂), 31.9 (2 CH₂), 32.7 (2 CH₂), 35.4 (CH), 52.5 (CH₂), 94.7 (C_{quart}), 105.0 (C_{quart}), 117.4 (CH), 117.9 (CH), 119.0 (C_{quart}), 125.8 (C_{quart}), 126.0 (C_{quart}), 128.9 (CH), 130.8 (CH), 131.1 (CH), 132.3 (CH), 132.9 (C_{quart}), 145.6 (C_{quart}), 151.5 (C_{quart}), 190.5 (CH).

MS (EI) m/z (%): 660 ([M]⁺, 100), 336 ([C₁₉H₁₈NOSSi]⁺, 87), 323 ([C₂₃H₄₇]⁺, 45), 336 ([C₁₉H₁₈NOSSi]⁺, 25), 322 ([C₁₈H₁₆NOSSi]⁺, 18), 71 ([C₅H₁₁]⁺, 11), 57 ([C₄H₉]⁺, 23).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2955 (m), 2922 (s), 2853 (s), 2718 (w), 2155 (w), 2112 (w), 1692 (s), 1599 (m), 1578 (m), 1562 (m), 1547 (w), 1495 (w), 1462 (s), 1416 (w), 1393 (m), 1373 (m), 1339 (m), 1306 (m), 1288 (m), 1269 (w), 1278 (s), 1198 (s), 1155 (w), 1144 (w), 1099 (m), 1053 (w), 1042 (w), 999 (w), 897 (m), 883 (m), 841 (s), 817 (s), 758 (m), 748 (m), 737 (m), 719 (m), 700 (m), 687 (w), 637 (m).

EA ber. für C₄₅H₆₅NOSSi [660.1]: C 76.42, H 9.93, N 2.12, S 4.86; gef.: C 76.59, H 9.89, N 2.08, S 4.58.

10-(2-Decyltetradecyl)-7-ethynyl-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (**1i**)



1.90 g (2.88 mmol, 1.0 Äq.) von Verbindung **1h** wurden in einem trockenen *Schlenk*-Rohr unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt und in 29 mL trockenem THF gelöst. Die Reaktionslösung wurde mithilfe eines Aceton/Trockeneis Bads auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Nach 10 min erfolgte die Zugabe von 4.35 mL (4.35 mmol, 1.5 Äq.) einer 1M-TBAF-Lösung in THF im Stickstoffgegenstrom. Die Lösung wurde unter fortbestehender Kühlung bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 30 min gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf RT erwärmt und 2 h lang gerührt. Es folgte die Zugabe von 29 mL einer gesättigten NH_4Cl Lösung. Nach weiteren 10 min Rühren bei RT wurde die organische Phase getrennt und die wässrige Phase dreimal mit jeweils 15 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Trocknungsmittel anschließend filtriert. Das Rohprodukt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (20:1 *n*-Hexan/Diethylether). Verbindung **1i** konnte mit einer Ausbeute von 70 % (1.20 g, 2.02 mmol) in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 20:1): 0.54.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.80 – 0.99 (m, 6H), 1.11 – 1.55 (m, 40H), 2.04 (m, 1H), 3.64 (s, 1H), 3.98 (d, $^3J = 7.2\text{ Hz}$, 2H), 7.12 (d, $^3J = 8.5\text{ Hz}$, 1H), 7.20 – 7.31 (m, 2H), 7.35 (dd, $^3J = 8.4$, $^4J = 2.0\text{ Hz}$, 1H), 7.65 (d, $^4J = 1.9\text{ Hz}$, 1H), 7.76 (dd, $^3J = 8.4$, $^4J = 1.9\text{ Hz}$, 1H), 9.86 (s, 1H).

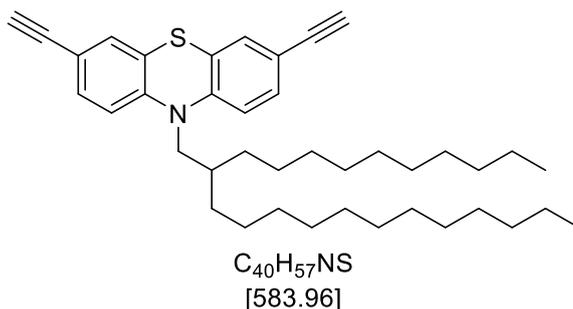
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 14.4 (2 CH₃), 23.4 (2 CH₂), 26.7 (2CH₂), 30.0 (4CH₂), 30.28 (CH₂), 30.30 (CH₂), 30.35 (CH₂), 30.38 (CH₂), 30.39 (CH₂), 30.41 (CH₂), 30.56 (CH₂), 30.57 (CH₂), 31.9 (2CH₂), 32.7 (2CH₂), 35.4 (CH), 52.5 (CH₂), 79.4 (CH), 83.2 (C_{quart}), 117.4 (CH), 117.9 (CH), 118.3 (C_{quart}), 125.8 (C_{quart}), 126.1 (C_{quart}), 129.0 (CH), 130.8 (CH), 131.3 (CH), 132.5 (CH), 132.9 (C_{quart}), 145.7 (C_{quart}), 151.5 (C_{quart}), 190.5 (CH).

MS (EI) *m/z* (%): 587 ([M]⁺, 89), 264 ([C₁₆H₁₀NOS]⁺, 100), 251 ([C₁₅H₉NOS]⁺, 46), 250 ([C₁₅H₈NOS]⁺, 19), 222 ([C₁₄H₈NS]⁺, 16), 57 ([C₄H₉]⁺, 14).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3304 (w), 2922 (s), 2541 (s), 2722 (w), 2617 (w), 2108 (w), 1690 (s), 1601 (m), 1578 (m), 1562 (m), 1547 (w), 1495 (w), 1460 (s), 1416 (w), 1396 (m), 1373 (m), 1339 (m),

1306 (m), 1288 (w), 1275 (w), 1278 (m), 1196 (s), 1157 (m), 1144 (m), 1099 (m), 1055 (w),
1042 (w), 1001 (w), 918 (w), 883 (m), 816 (s), 737 (m), 721 (m), 706 (w), 688 (w), 648 (m).
EA ber. für C₄₂H₅₇N₃S [588.0]: C 79.67, H 9.77, N 2.38, S 5.45; gef.: C 79.40, H 9.74, N 2.30,
S 5.15.

10-(2-Decyltetradecyl)-3,7-diethynyl-10H-phenothiazin (1j)



In einem trockenen *Schlenk*-Rohr wurden 0.693 g (1.00 mmol, 1.0 Äq.) von **1d**, 0.065 g (5 mol%) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid, 0.095 g (5 mol%) Kupfer(I)-iodid vorgelegt und sekuriert. Es folgte die Zugabe von 0.43 mL (3.00 mmol, 3.0 Äq.) TMSA sowie von 16 mL trockenem TEA. Die Lösung wurde 18 h lang bei 80 °C gerührt. Das Rohprodukt wurde nach dem Abkühlen auf RT filtriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Das erhaltene Produkt wurde in jeweils 7 mL CH_2Cl_2 und MeOH in einem *Schlenk*-Rohr gelöst und mit 0.160 g (4.00 mmol, 4.0 Äq.) Natriumhydroxid versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 4 h bei RT wurde das Rohprodukt an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Hexan). Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 24 % (0.13 g, 0.24 mmol) in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan): 0.50.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.83 – 0.94 (m, 6H), 1.11 – 1.50 (m, 40H), 1.91 – 2.02 (m, 1H), 3.61 (s, 2H), 3.89 (d, ³J = 7.2 Hz, 2H), 7.06 (d, ³J = 8.4 Hz, 2H), 7.25 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 2H), 7.32 (dd, ³J = 8.4, ⁴J = 1.9 Hz, 2H).

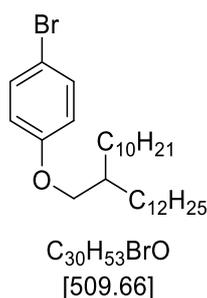
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 14.38 (CH₃), 14.39 (CH₃), 23.4 (2CH₂), 26.91 (CH₂), 26.93 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.46 (CH₂), 30.48 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.74 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 32.58 (CH₂), 32.59 (CH₂), 33.0 (CH), 35.4 (CH₂), 52.5 (CH₂), 79.1 (CH), 83.4 (C_{quart}), 117.4 (CH), 117.6 (C_{quart}), 125.9 (C_{quart}), 131.2 (CH), 132.3 (CH), 146.6 (C_{quart}).

MS (EI) m/z (%): 583 ([M], 100), 260 ([C₁₇H₁₀NS]⁺, 100), 246 ([C₁₆H₈NS]⁺, 45), 228 (35), 57 ([C₄H₉]⁺, 60).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2957 (w), 2922 (s), 2853 (m), 2154 (w), 1601 (w), 1580 (w), 1495 (w), 1460 (s), 1393 (w), 1379 (w), 1339 (w), 1294 (w), 1248 (s), 1209 (w), 1155 (w), 1144 (w), 1103 (w), 1045 (w), 937 (w), 901 (w), 839 (s), 816 (w), 758 (m), 719 (w), 698 (w), 640 (w), 615 (w).

EA ber. für C₄₀H₅₇NS [584.0]: C 82.27, H 9.84, N 2.40, S 5.49; gef.: C 81.89, H 9.94, N 2.25, S 5.23.

1-Bromo-4-((2-decyltetradecyl)oxy)benzol (1k)



In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurden 0.865 g (5.0 mmol, 1.0 Äq.) 4-Bromphenol und 3.445 g (25 mmol, 5.0 Äq.) Kaliumcarbonat vorgelegt und in 15 mL trockenem DMF gelöst. Die Lösung wurde 15 min lang bei RT gerührt und anschließend mit 2.71 g (6.5 mmol, 1.3 Äq.) 11-(Bromomethyl)tricosan versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 48 h bei 160 °C wurde der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und das Filtrat an Celite[®] adsorbiert. Es folgte eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit *n*-Hexan. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 43 % (1.10 g, 2.15 mmol) in Form eines farblosen Harzes erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan): 0.85.

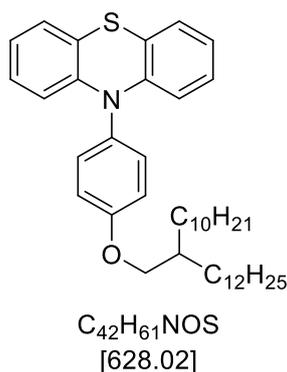
¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.84 – 0.92 (m, 6H), 1.23 – 1.52 (m, 40H), 1.73 – 1.86 (m, 1H), 3.90 (d, ³J = 5.6 Hz, 2H), 6.91 (d, ³J = 9.0 Hz, 2H), 7.41 (d, ³J = 9.0 Hz, 2H).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 14.4 (2CH₃), 23.3 (2CH₂), 27.4 (4CH₂), 32.0 (2CH₂), 32.7 (2CH₂), 38.6 (2CH₂), 71.8 (CH₂), 112.8 (C_{quart}), 117.5 (2 CH), 133.0 (2CH), 159.7 (C_{quart}).

MS (EI) *m/z* (%): 510 ([M]⁺, 23), 174 (100), 172 (100), 337 ([C₂₄H₄₉]⁺, 15), 141 ([C₁₀H₂₁]⁺, 15), 127 ([C₉H₁₉]⁺, 20), 113 ([C₈H₁₇]⁺, 25), 111 (25), 99 ([C₇H₁₅]⁺, 14), 85 ([C₆H₁₃]⁺, 49), 71 ([C₅H₁₁]⁺, 59), 57 ([C₄H₉]⁺, 89).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2955 (w), 2920 (s), 2853 (m), 1589 (w), 1578 (w), 1508 (w), 1489 (s), 1468 (m), 1404 (w), 1377 (w), 1341 (w), 1285 (m), 1242 (s), 1169 (m), 1099 (w), 1072 (m), 1036 (w), 1028 (w), 1003 (m), 947 (w), 922 (w), 891 (w), 870 (w), 820 (s), 799 (w), 721 (w), 696 (w), 644 (w), 629 (w).

10-(4-((2-Decyltetradecyl)oxy)phenyl)-10H-phenothiazin (1l)



In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurden 1.01 g (2.0 mmol, 1.0 Äq.) des Bromids **1k**, 0.48 g (2.4 mmol, 1.2 Äq.) 10*H*-Phenothiazin, 0.066 g (0.072 mmol, 3 mol%) Tri-*tert*-butylphosphoniumtetrafluorborat und 0.22 g (2.3 mmol, 1.15 Äq.) Natrium-*tert*-butoxid vorgelegt und in 8 mL trockenem 1,4-Dioxan gelöst. Die Lösung wurde bei 110 °C 16 h lang gerührt. Das Rohprodukt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Diethylether 20:1) gereinigt. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute 86 % (1.01 g, 1.72 mmol) in Form eines grauen Harzes erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 50:1): 0.40.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 0.83 – 0.93 (m, 6H), 1.23 – 1.59 (m, 40H), 1.82 – 1.92 (m, 1H), 4.02 (d, ³*J* = 5.6 Hz, 2H), 6.22 (dd, ³*J* = 8.1, ⁴*J* = 1.4 Hz, 2H), 6.80 (dd, ³*J* = 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 1H), 6.85 (dd, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1H), 6.88 – 6.92 (m, 2H), 7.00 (dd, ³*J* = 7.5, ⁴*J* = 1.7 Hz, 2H), 7.23 (d, ³*J* = 9.1 Hz, 2H), 7.32 (d, ³*J* = 9.1 Hz, 2H).

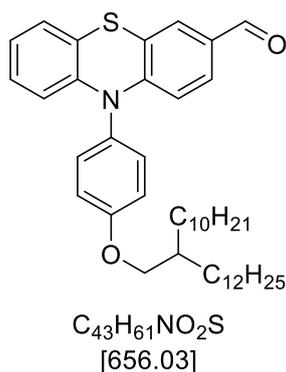
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 14.4 (2CH₃), 23.3 (2CH₂), 27.5 (4CH₂), 32.1 (2CH₂), 32.7 (2CH₂), 38.8 (2CH₂), 71.9 (CH₂), 116.6 (2C_{quart}), 117.4 (2CH), 120.4 (2C_{quart}), 123.2 (2CH), 127.3 (2CH), 127.9 (2C_{quart}), 133.0 (2CH), 133.9 (C_{quart}), 145.6 (2C_{quart}), 160.2 (C_{quart}).

MS (EI) *m/z* (%): 628 ([M]⁺, 100), 304 ([C₁₉H₁₄NOS]⁺, 10), 290 ([C₁₈H₁₂NOS]⁺, 41), 198 (11), 274 ([C₁₈H₁₂NS]⁺, 16), 85 ([C₆H₁₃]⁺, 4), 71 ([C₅H₁₁]⁺, 5), 57 ([C₄H₉]⁺, 9).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2953 (w), 2920 (s), 2851 (m), 1605 (w), 1587 (w), 1570 (w), 1508 (m), 1460 (s), 1435 (w), 1389 (w), 1377 (w), 1308 (m), 1283 (s), 1188 (w), 1165 (w), 1126 (w), 1101 (w), 1043 (w), 1020 (w), 1009 (w), 984 (w), 966 (w), 943 (w), 928 (w), 829 (m), 810 (w), 741 (s), 719 (m), 633 (w), 617 (m).

EA ber. für C₄₂H₆₁NOS [628.0]: C 80.33, H 9.79, N 2.23, S 5.10; gef.: C 80.46, H 9.64, N 2.08, S 5.14.

10-(4-((2-Decyltetradecyl)oxy)phenyl)-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (1m)



In einem trockenen *Schlenk*-Rohr wurden im Stickstoffgegenstrom 0.30 mL (4.1 mmol, 2.4 Äq.) DMF vorgelegt und 30 min lang mit einem Eisbad gekühlt. Bei fortbestehender Kühlung wurden 0.25 mL (2.7 mmol, 1.6 Äq.) Phosphoroxychlorid langsam hinzuge tropft. Nach dem Entfernen der Kühlung wurden 6.16 g (11.50 mmol, 1.0 Äq.) des Phenothiazins **11** in 1.7 mL Chloroform gelöst und in die Reaktionslösung hinzuge tropft. Nach vollständiger Zugabe wurde die Lösung bei 65 °C 17 h lang zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Lösung mit Dichlormethan verdünnt und mit 10 mL destilliertem Wasser versetzt. Die wässrige Phase wurde mit einer gesättigten Natriumcarbonat-Lösung neutralisiert. Daraufhin wurde die wässrige Phase in einem Scheidetrichter dreimal mit CH_2Cl_2 gewaschen und mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Magnesiumsulfat wurde abfiltriert und das Rohprodukt an Celite® adsorbiert. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (15:1 *n*-Hexan/Diethylether). Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 82 % (0.197 g, 9.43 mmol) in Form eines gelben Harzes erhalten werden

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 50:1): 0.40.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.84 – 0.92 (m, 6H), 1.25 – 1.60 (m, 40H), 1.82 – 1.92 (m, 1H), 4.04 (d, ³J = 5.6 Hz, 2H), 6.18 – 6.23 (m, 1H), 6.29 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H), 6.85 – 6.95 (m, 2H), 7.00 – 7.04 (m, 1H), 7.26 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H), 7.36 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H), 7.41 (dd, ³J = 8.5, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.47 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 9.74 (s, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 14.4 (2CH₃), 23.4 (2CH₂), 27.6 (4CH₂), 32.1 (2CH₂), 32.7 (2CH₂), 38.8 (CH₂), 71.9 (CH₂), 116.1 (CH), 117.4 (CH), 117.7 (2CH), 119.6 (C_{quart}), 120.7 (C_{quart}), 124.5 (CH), 127.4 (CH), 127.8 (CH), 128.2 (CH), 130.6 (CH), 132.4 (C_{quart}), 132.6 (2CH), 133.0 (C_{quart}), 143.9 (C_{quart}), 150.2 (C_{quart}), 160.5 (C_{quart}), 190.1 (CH).

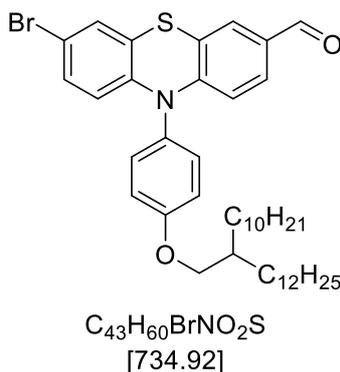
MS (EI) m/z (%): 656 ([M]⁺, 100), 318 ([C₁₉H₁₂NO₂S]⁺, 29), 226 (13), 71 ([C₅H₁₁]⁺, 9), 57 ([C₄H₉]⁺, 17).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2916 (s), 2851 (s), 2814 (w), 1684 (s), 1607 (w), 1595 (w), 1572 (w), 1508 (s), 1460 (s), 1385 (w), 1310 (m), 1285 (s), 1238 (s), 1198 (m), 1184 (m), 1167 (w), 1152 (w),

1132 (w), 1105 (w), 1076 (w), 1024 (w), 1007 (w), 986 (w), 966 (w), 945 (w), 934 (w), 917 (w),
893 (w), 824 (w), 806 (s), 750 (s), 718 (m), 679 (w), 631 (w).

EA ber. für C₄₃H₆₁NO₂S [656.0]: C 78.33, H 9.37, N 2.14, S 4.89; gef.: C 78.69, H 9.26,
N 1.99, S 4.94.

7-Brom-10-(4-((2-decyltetradecyl)oxy)phenyl)-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (1m)



In einem trockenen *Schlenk*-Rohr wurden 1.6 g (2.4 mmol, 1.0 Äq.) des Phenothiazins **1m** vorgelegt und sekuriert. Im Stickstoffgegenstrom wurden 12 mL CH_2Cl_2 hinzugegeben und die Reaktionsapparatur lichtdicht verpackt. Anschließend wurde die Lösung portionsweise mit 0.47 g (2.64 mmol, 1.1 Äq.) NBS versetzt. Nach vollständiger Zugabe wurde die Alufolie entfernt, die Reaktionslösung auf 50 °C erhitzt und 12 h lang gerührt. Das Rohprodukt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (5:1 *n*-Hexan/Diethylether). Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 97 % (1.57 g, 2.33 mmol) in Form eines gelben Feststoffs erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 50:1): 0.40.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.87 – 0.97 (m, 6H), 1.27 – 1.61 (m, 40H), 1.83 – 1.94 (m, 1H), 4.03 (d, ³J = 5.5 Hz, 2H), 6.11 (d, ³J = 8.9 Hz, 1H), 6.28 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H), 7.02 (dd, ³J = 8.9, ⁴J = 2.3 Hz, 1H), 7.13 (d, ⁴J = 2.3 Hz, 1H), 7.24 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H), 7.33 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H), 7.40 (dd, ³J = 8.5, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.45 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 9.73 (s, 1H).

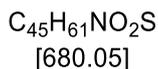
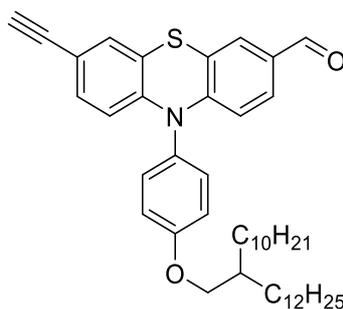
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 14.6 (2CH₃), 23.6 (2CH₂), 27.8 (4CH₂), 31.0 (2CH₂), 32.3 (2CH₂), 32.8 (2CH₂), 38.9 (CH₂), 71.9 (CH₂), 116.2 (C_{quart}), 116.3 (CH), 117.8 (2CH), 118.7 (CH), 120.0 (C_{quart}), 122.3 (C_{quart}), 127.9 (CH), 129.3 (CH), 130.68 (CH), 130.71 (CH), 132.3 (2 CH), 132.5 (C_{quart}), 132.5 (C_{quart}), 143.3 (C_{quart}), 149.5 (C_{quart}), 160.6 (C_{quart}), 189.6 (CH).

MS (EI) m/z (%): 735 ([M]⁺, 100), 396 ([C₁₉H₁₁BrNO₂S]⁺, 25), 318 (21), 304 ([C₁₃H₇BrNOS]⁺, 9), 71 ([C₅H₁₁]⁺, 10), 57 ([C₄H₉]⁺, 27).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2951 (w), 2916 (s), 2851 (s), 2814 (w), 2789 (w), 2729 (w), 1684 (s), 1607 (w), 1593 (m), 1564 (w), 1549 (w), 1508 (m), 1460 (s), 1383 (w), 1310 (s), 1298 (w), 1285 (w), 1269 (w), 1246 (s), 1200 (m), 1184 (m), 1167 (m), 1157 (w), 1132 (w), 1101 (w), 1072 (w), 1024 (w), 1009 (w), 988 (w), 930 (w), 885 (w), 854 (w), 829 (m), 806 (s), 718 (m), 696 (m).

EA ber. für C₄₃H₆₀BrNO₂S [734.9]: C 70.28, H 8.23, N 1.91, S 4.36; gef.: C 70.32, H 8.10, N 1.73, S 4.46.

10-(4-((2-Decyltetradecyl)oxy)phenyl)-7-ethynyl-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (1o)



In einem trockenen *Schlenk*-Rohr wurden 1.40 g (1.90 mmol, 1.0 Äq.) von Verbindung **1n**, 40.0 mg (0.057 mmol, 3 mol%) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-dichlorid, 10.8 mg (0.057 mmol, 3 mol%) Kupfer(I)-iodid und 30.0 mg (0.114 mmol, 6 mol%) Triphenylphosphan vorgelegt und sekuriert. Im Stickstoffgegenstrom wurden 2.85 mL trockenes THF und 14.25 mL dest. TEA hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde anschließend 15 min lang mit Stickstoff entgast. Nach Zugabe von 0.394 mL (2.85 mmol, 1.5 Äq.) TMSA wurde die Lösung bei 92 °C 18 h lang erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur, wurden im Stickstoffgegenstrom 3.42 mL (3.42 mmol, 1.8 Äq.) einer 1M-TBAF-Lösung hinzugetropft und 1 h lang bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit 45 mL einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung versetzt, 10 min lang bei RT gerührt und in einen Scheidetrichter überführt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit CH_2Cl_2 gewaschen und die vereinigten organischen Phasen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Magnesiumsulfat wurde abfiltriert und das Rohprodukt an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (5:1 *n*-Hexan/Diethylether). Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 89 % (1.18 g, 1.69 mmol) in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 5:1): 0.66.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.84 – 0.92 (m, 6H), 1.22 – 1.58 (m, 40H), 1.82 – 1.93 (m, 1H), 3.61 (s, 1H), 4.04 (d, ³J = 5.6 Hz, 2H), 6.16 (d, ³J = 8.6 Hz, 1H), 6.29 (d, ³J = 8.6 Hz, 1H), 7.03 (dd, ³J = 8.6, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.11 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.27 (d, ³J = 9.0 Hz, 2H), 7.37 (d, 2H), 7.43 (dd, ³J = 8.6, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.48 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 9.75 (s, 1H).

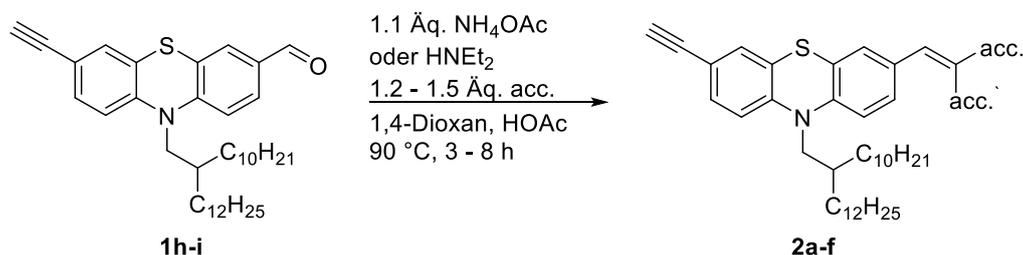
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 14.4 (2CH₃), 23.3 (2CH₂), 27.5 (6CH₂), 32.1 (2CH₂), 32.7 (2CH₂), 38.8 (CH₂), 71.9 (CH₂), 79.5 (CH), 83.0 (C_{quart}), 116.5 (CH), 117.2 (CH), 117.8 (2CH), 118.2 (C_{quart}), 120.0 (C_{quart}), 120.2 (C_{quart}), 127.9 (CH), 130.3 (CH), 130.6 (CH), 132.0 (CH), 132.4 (2 CH), 132.6 (C_{quart}), 132.7 (C_{quart}), 144.3 (C_{quart}), 149.5 (C_{quart}), 160.7 (C_{quart}), 190.2 (CH).

MS (EI) m/z (%): 680 ([M], 100), 343 ([C₂₁H₁₂NO₂S]⁺, 43), 326 ([C₂₁H₁₂NOS]⁺, 11), 85 ([C₆H₁₃]⁺, 4), 71 ([C₅H₁₁]⁺, 7), 57 ([C₄H₉]⁺, 16).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3294 (w), 2951 (w), 2918 (s), 2851 (m), 2814 (w), 2787 (w), 2725 (w), 2633 (w), 2104 (w), 1684 (s), 1607 (w), 1568 (m), 1506 (m), 1468 (s), 1414 (w), 1387 (w), 1312 (s), 1294 (w), 1287 (w), 1250 (s), 1186 (m), 1169 (m), 1153 (w), 1130 (w), 1103 (w), 1072 (w), 1013 (w), 986 (w), 945 (w), 924 (w), 885 (w), 872 (w), 856 (w), 841 (w), 822 (m), 806 (m), 719 (w), 698 (w), 675 (w), 665 (w), 642 (w), 610 (w).

MS(ESI-HRMS) m/z ber. für [C₄₅H₆₂NO₂S]⁺: 680.4496; gef.: 680.4506.

6.3 Allgemeine Synthesevorschrift I zur Darstellung der 3-Ethynyl-substituierten Phenothiazinyl-Merocyanine (AS1)



1.0 Äq. von Verbindung **1h** oder **1i** und 1.2 - 1.5 Äq. des Acceptors wurden in einem trockenen *Schlenk*-Rohr unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt und in 1,4-Dioxan (5.52 mL/mmol) und Essigsäure (3.00 mL/mmol) gelöst. Nach der Zugabe von 0.30 mL/mmol Diethylamin oder 1.1 Äq. Ammoniumacetat wurde die Reaktionslösung bei 95 °C für 3 - 8 h lang gerührt. Das Rohprodukt wurde mit Wasser verdünnt, in einen Scheidetrichter überführt und die wässrige Phase dreimal mit jeweils 15 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Trocknungsmittel anschließend filtriert. Das Rohprodukt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Hexan/Diethylether).

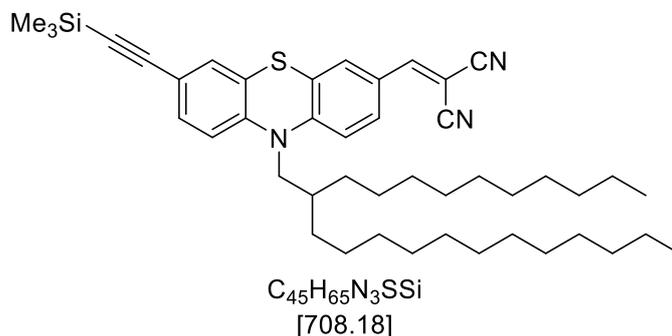
Tabelle 27: Experimentelle Details zur Synthese der 3-Ethynyl-substituierten Phenothiazinyl-Merocyanine **2aa-g**.

	1	HOAc	1,4-Dioxan	Acceptor	Base	Ausbeute von 2
1	0.66 g (1.0 mmol) 1h	1.85 mL	1.00 mL	0.10 g (1.2 mmol) Malonitril	0.085 g (1.1 mmol) NH_4OAc	590 mg (83 %) 2aa
2	0.66 g (1.0 mmol) 1h	1.85 mL	1.00 mL	0.22 g (1.5 mmol) <i>N</i> -Methylrhodanin	0.085 g (1.1 mmol) NH_4OAc	750 mg (95 %) 2ba
3	0.18 g (0.27 mmol) 1h	0.50 mL	0.27 mL	0.082 g (0.41 mmol) 2-(3-Cyano-4,5,5-trimethylfuran-2(5 <i>H</i>)-yliden)malononitril	0.023 g (0.30 mmol) NH_4OAc	190 mg (72 %) 2ca

4	0.66 g (1.0 mmol) 1h	1.85 mL	1.00 mL	0.22 g (1.5 mmol) 1,3-Indandion	0.085 g (1.1 mmol) NH ₄ OAc	514 mg (65 %) 2da
5	0.22 g (0.33 mmol) 1h	0.61 mL	0.33 mL	0.080 g (0.50 mmol) 4- Nitrophenylacetonit ril	0.028 g (0.36 mmol) NH ₄ OAc	190 mg (72 %) 2ea
6	0.22 g (0.33 mmol) 1h	0.61 mL	0.33 mL	0.086 g (0.50 mmol) 5-Methyl-2-phenyl- 2,4-dihydro-3H- pyrazol-3-on	0.028 g (0.36 mmol) NH ₄ OAc	218 mg (81 %) 2fa
7	0.12 g (0.2 mmol) 1i	0.37 mL	1.14 mL	0.02 g (0.3 mmol) Malonitril	0.017 g (0.25 mmol) NH ₄ OAc	95.4 mg (75 %) 2a
8	0.30 g (0.5 mmol) 1i	0.92 mL	2.76 mL	0.11 g (0.75 mmol) N-Methylrhodanin	0.042 g (0.55 mmol) NH ₄ OAc	150 mg (42 %) 2b
9	0.40 g (0.68 mmol) 1i	1.25 mL	3.75 mL	0.16 g (0.82 mmol) 2-(3-Cyano-4,5,5- trimethylfuran- 2(5H)- yliden)malononitril	0.057 g (0.75 mmol) NH ₄ OAc	360 mg (69 %) 2c
10	0.40 g (0.68 mmol) 1i	2.0 mL	4.1 mL	0.12 g (0.82 mmol) 1,3-Indandion	0.2 mL (1.93 mmol) HNEt ₂	350 mg (72 %) 2d
11	0.40 g (0.68 mmol) 1i	2.0 mL	4.1 mL	0.16 g (0.82 mmol) 4- Nitrophenylacetonit ril	0.2 mL (1.93 mmol) HNEt ₂	330 mg (66 %) 2e

12	0.40 g (0.68 mmol)	2.0 mL	4.1 mL	0.14 g (0.82 mmol)	0.2 mL (1.93 mmol)	322 mg (63 %)
	1i			5-Methyl-2-phenyl- 2,4-dihydro-3 <i>H</i> - pyrazol-3-on	HNEt ₂	2f
13	0.68 g (1.0 mmol)	1.9 mL	5.5 mL	0.20 g (3.0 mmol)	0.20 g (2.2 mmol)	1.2 g (83 %)
	1i			Malonitril	NH ₄ OAc	2g

2-((10-(2-Decyltetradecyl)-7-((trimethylsilyl)ethynyl)-10H-phenothiazin-3-yl)methylen)malononitril (2aa)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 30:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 83 % (590 mg) in Form eines dunkelroten Harzes erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 2:1): 0.41.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.22 (s, 9H), 0.83 – 0.94 (m, 6H), 1.17 – 1.39 (m, 40H), 4.01 (d, ³J = 7.3 Hz, 2H), 7.14 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H), 7.24 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.28 (d, ³J = 8.8 Hz, 1H), 7.33 (dd, ³J = 8.5, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.80 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 1H), 7.93 (dd, ³J = 8.7, ⁴J = 2.2 Hz, 1H), 8.07 (s, 1H).

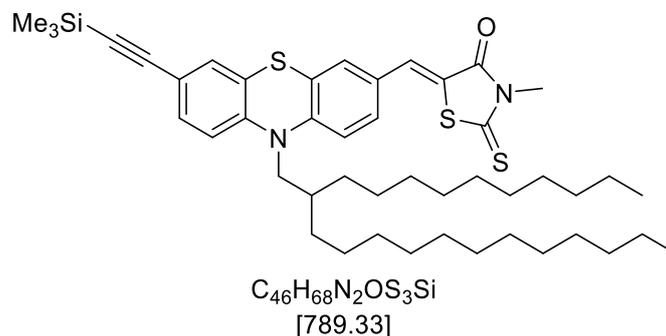
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 0.0 (3CH₃), 14.38 (CH₃), 14.39 (CH₃), 23.4 (2CH₂), 26.91 (CH₂), 26.93 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.46 (CH₂), 30.48 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.74 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 32.58 (CH₂), 32.59 (CH₂), 33.0 (CH), 35.4 (CH₂), 52.5 (CH₂), 78.7 (C_{quart}), 95.1 (C_{quart}), 104.8 (C_{quart}), 114.6 (C_{quart}), 115.4 (C_{quart}), 117.6 (CH), 118.2 (CH), 119.5 (C_{quart}), 125.2 (C_{quart}), 126.0 (C_{quart}), 127.2 (C_{quart}), 130.4 (CH), 131.2 (CH), 132.4 (CH), 132.5 (CH), 144.8 (C_{quart}), 151.7 (C_{quart}), 159.1 (CH).

MS (EI) m/z (%): 708 ([M]⁺, 100), 384 ([C₂₂H₁₈N₃SSi]⁺, 90), 371 ([C₂₁H₁₆N₃SSi]⁺, 60), 352 (35), 57 ([C₄H₉]⁺, 60).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹): 2955 (w), 2922 (s), 2853 (s), 2791 (w), 2224 (m), 2158 (w), 1603 (w), 1568 (s), 1537 (w), 1497 (w), 1460 (s), 1406 (m), 1397 (m), 1342 (m), 1312 (w), 1177 (w), 1146 (w), 1103 (w), 1057 (w), 1042 (w), 934 (w), 905 (m), 881 (w), 841 (s), 818 (m), 760 (m), 719 (m), 702 (w), 640 (m).

EA ber. für C₄₅H₆₅N₃SSi [707.5]: C 76.32, H 9.25, N 5.93, S 4.53; gef.: C 76.49, H 9.10, N 5.91, S 4.26.

(Z)-5-((10-(2-Decyltetradecyl)-7-((trimethylsilyl)ethynyl)-10H-phenothiazin-3-yl)methylen)-3-methyl-2-thioxothiazolidin-4-on (2ba)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 100:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 95 % (750 mg) in Form eines dunkelroten Harzes erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 100:1): 0.75.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 0.22 (s, 9H), 0.84 – 0.92 (m, 6H), 1.15 – 1.38 (m, 40H), 1.98 – 2.03 (m, 1H), 3.47 (s, 9H), 3.95 (d, ³J = 7.3 Hz, 2H), 7.08 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H), 7.21 (d, ³J = 8.6 Hz, 1H), 7.23 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.31 (dd, ³J = 8.4, ³J = 1.9 Hz, 1H), 7.37 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 1H), 7.48 (dd, ³J = 8.6, ⁴J = 2.2 Hz, 1H), 7.65 (s, 1H).

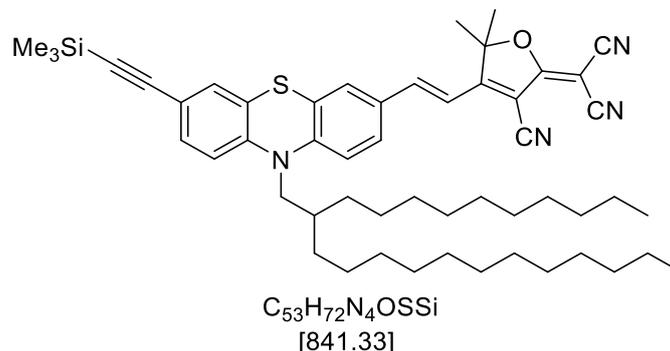
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 0.0 (3 CH₃), 14.38 (CH₃), 14.39 (CH₃), 23.4 (2 CH₂), 26.91 (CH₂), 26.93 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.46 (CH₂), 30.48 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.74 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 31.5 (CH₃), 32.68 (CH₂), 32.69 (CH₂), 33.1 (CH), 35.5 (CH₂), 52.3 (CH₂), 94.7 (C_{quart}), 105.1 (C_{quart}), 117.7 (CH), 118.0 (CH), 118.9 (C_{quart}), 121.6 (C_{quart}), 125.5 (C_{quart}), 126.5 (C_{quart}), 129.1 (C_{quart}), 130.3 (CH), 131.1 (CH), 131.5 (CH), 132.3 (CH), 132.4 (CH), 145.7 (C_{quart}), 148.3 (C_{quart}), 168.1 (C_{quart}), 194.2 (C_{quart}).

MS (EI) m/z (%): 789 ([M]⁺, 100), 465 ([C₂₃H₂₁N₂OS₃Si]⁺, 60), 451 ([C₂₂H₁₉N₂OS₃S]⁺, 40), 350 (50), 71 ([C₅H₁₁]⁺, 50), 57 ([C₄H₉]⁺, 80).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2955 (w), 2922 (s), 2851 (s), 2154 (w), 1709 (s), 1592 (m), 1574 (s), 1499 (w), 1460 (s), 1423 (w), 1402 (w), 1346 (m), 1287 (s), 1248 (s), 1221 (m), 1165 (w), 1128 (s), 1099 (s), 1057 (w), 1042 (w), 989 (w), 961 (w), 897 (m), 883 (w), 841 (s), 816 (w), 758 (m), 733 (w), 720 (w), 700 (w), 658 (w), 640 (m).

EA ber. für C₄₆H₆₈N₂OS₃Si [789.3]: C 70.00, H 8.68, N 3.55, S 12.19; gef.: C 70.26, H 8.40, N 3.26, S 12.03.

(E)-2-(3-Cyano-4-(2-(10-(2-decyltetradecyl)-7-((trimethylsilyl)ethynyl)-10H-phenothiazin-3-yl)vinyl)-5,5-dimethylfuran-2(5H)-ylidene)malononitril (2ca)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 1:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 75 % (170 mg) in Form eines dunkelvioletten Harzes erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 1:1): 0.35.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.22 (s, 9H), 0.85 – 0.90 (m, 6H), 1.19 – 1.45 (m, 40H), 1.89 (s, 6H), 1.95 – 2.03 (m, 1H), 3.98 (d, ³J = 7.3 Hz, 2H), 7.11 (d, ³J = 8.46 Hz, 1H), 7.19 – 7.24 (m, 3H), 7.31 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1H), 7.73 – 7.77 (m, 2H), 7.94 (d, ³J = 16.3 Hz, 1H).

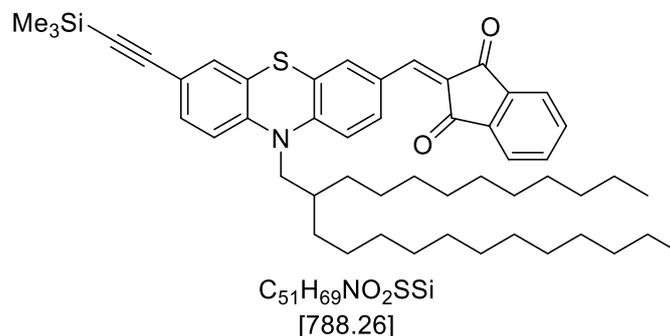
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 0.0 (3 CH₃), δ 14.38 (CH₃), 14.39 (CH₃), 23.4 (2CH₂), 26.05 (2CH₃), 26.7 (2CH₂), 26.93 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.46 (CH₂), 30.48 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.74 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 32.58 (CH₂), 32.59 (CH₂), 33.0 (CH), 35.4 (CH₂), 52.3 (CH₂), 56.0 (C_{quart}), 94.8 (C_{quart}), 99.3 (C_{quart}), 99.5 (C_{quart}), 105.0 (C_{quart}), 111.6 (C_{quart}), 112.4 (C_{quart}), 113.1 (C_{quart}), 114.3 (CH), 117.8 (CH), 117.9 (CH), 119.0 (C_{quart}), 125.5 (C_{quart}), 126.3 (C_{quart}), 128.7 (CH), 130.5 (C_{quart}), 131.0 (CH), 131.1 (CH), 132.3 (CH), 145.5 (C_{quart}), 147.1 (CH), 149.9 (C_{quart}), 175.9 (C_{quart}), 177.6 (C_{quart}).

MS (EI) m/z (%): 841 ([M]⁺, 100), 517 ([C₃₀H₂₅N₄OSSi]⁺, 70), 504 ([C₂₉H₂₃N₄OSSi]⁺, 75), 73 (45).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2955 (w), 2922 (s), 2853 (s), 2228 (s), 2154 (w), 1568 (s), 1558 (m), 1520 (s), 1506 (w), 1456 (s), 1048 (w), 1393 (m), 1377 (m), 1339 (m), 1294 (m), 1269 (w), 1248 (s), 1213 (s), 1165 (s), 1107 (s), 1042 (w), 1013 (w), 964 (m), 903 (w), 841 (s), 818 (w), 758 (m), 719 (w), 698 (w), 656 (w), 640 (w).

MS(ESI-HRMS) m/z ber. für [C₅₃H₇₂N₄OSSiNa⁺]: 863.5088; gef.: 636.5081), m/z ber. für [C₅₃H₇₂N₄OSSiNH₄⁺]: 858.5534; gef.: 858.5553.

2-((10-(2-Decyltetradecyl)-7-((trimethylsilyl)ethynyl)-10H-phenothiazin-3-yl)methylen)-1H-indan-1,3(2H)-dion (2da)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 35:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 65 % (514 mg) in Form eines dunkelroten Harzes erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 35:1): 0.55.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 0.23 (s, 9H), 0.84 – 0.90 (m, 6H), 1.15 – 1.53 (m, 40H), 2.02 – 2.04 (m, 1H), 4.01 (d, ³*J* = 7.3 Hz, 2H), 7.12 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1H), 7.21 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 1H), 7.25 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H), 7.32 (dd, ³*J* = 8.4, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H), 7.70 (s, 1H), 7.90 – 8.01 (m, 4H), 8.37 (dd, ³*J* = 8.7, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1H), 8.67 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1H).

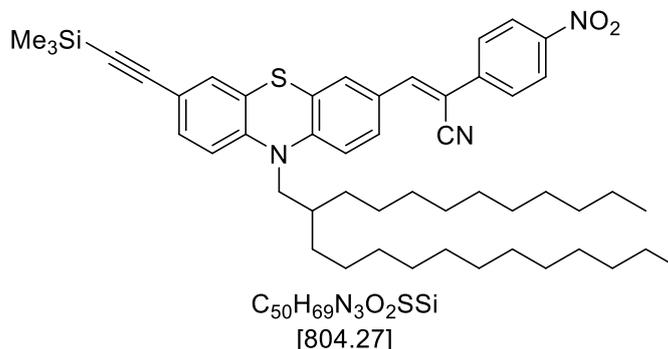
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 0.0 (3CH₃), 14.38 (CH₃), 14.39 (CH₃), 23.4 (2CH₂), 26.91 (CH₂), 26.93 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.46 (CH₂), 30.48 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.74 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 32.58 (CH₂), 32.59 (CH₂), 33.0 (CH), 35.4 (CH₂), 52.5 (CH₂), 94.9 (C_{quart}), 105.0 (C_{quart}), 117.2 (CH), 118.0 (CH), 119.2 (C_{quart}), 123.6 (CH), 123.7 (CH), 125.2 (C_{quart}), 125.7 (C_{quart}), 127.9 (C_{quart}), 129.3 (C_{quart}), 131.1 (CH), 132.3 (CH), 133.5 (CH), 136.2 (CH), 136.3 (CH), 136.6 (CH), 140.9 (C_{quart}), 143.3 (C_{quart}), 145.2 (C_{quart}), 145.3 (CH), 150.8 (C_{quart}), 189.9 (C_{quart}), 190.4 (C_{quart}).

MS (EI) *m/z* (%): 788 ([M]⁺, 100), 464 ([C₂₈H₂₂NO₂SSi]⁺, 90), 450 ([C₂₇H₂₀NO₂SSi]⁺, 70), 432 (35), 57 ([C₄H₉]⁺, 60).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2955 (w), 2922 (s), 2851 (s), 2154 (m), 1724 (m), 1680 (s), 1588 (m), 1560 (s), 1535 (w), 1499 (w), 1460 (s), 1412 (m), 1396 (w), 1377 (w), 1331 (m), 1308 (w), 1269 (w), 1248 (m), 1200 (s), 1173 (w), 1153 (s), 1103 (w), 1084 (m), 1042 (w), 1020 (m), 997 (s), 961 (w), 905 (m), 877 (m), 841 (s), 818 (w), 783 (w), 760 (m), 735 (s), 698 (w), 675 (w), 640 (w).

EA ber. für C₅₁H₆₉NO₂SSi [788.3]: C 77.71, H 8.82, N 1.78, S 4.07; gef.: C 77.96, H 8.96, N 1.71, S 3.86.

(Z)-3-(10-(2-Decyltetradecyl)-7-((trimethylsilyl)ethynyl)-10H-phenothiazin-3-yl)-2-(4-nitrophenyl)acrylonitril (2ea)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 50:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 72 % (190 mg) in Form eines dunkelroten Harzes erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 50:1): 0.45.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 0.22 (s, 9H), 1.14 – 1.43 (m, 40H), 1.95 – 2.03 (m, 1H), 3.98 (d, ³J = 7.2 Hz, 2H), 7.10 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H), 7.21 – 7.26 (m, 2H), 7.32 (dd, ³J = 8.4, ⁴J = 2.0 Hz, 1H), 7.86 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 1H), 7.99 (dd, ³J = 8.7, ⁴J = 2.2 Hz, 1H), 8.01 – 8.04 (m, 2H), 8.05 (s, 1H), 8.35 (d, ³J = 9.0 Hz, 1H).

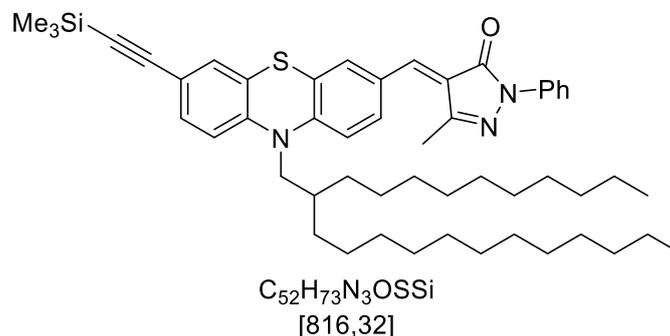
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 0.0 (3CH₃), 14.38 (CH₃), 14.39 (CH₃), 23.4 (2CH₂), 26.91 (CH₂), 26.93 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.46 (CH₂), 30.48 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.74 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 32.58 (CH₂), 32.59 (CH₂), 33.0 (CH), 35.4 (CH₂), 52.5 (CH₂), 94.7 (C_{quart}), 105.1 (C_{quart}), 107.1 (C_{quart}), 117.6 (CH), 117.7 (CH), 118.4 (C_{quart}), 118.9 (C_{quart}), 125.1 (CH), 125.5 (C_{quart}), 125.9 (C_{quart}), 127.5 (CH), 129.2 (C_{quart}), 129.6 (CH), 130.9 (CH), 131.1 (CH), 132.3 (CH), 142.0 (C_{quart}), 145.1 (CH), 145.7 (C_{quart}), 148.5 (C_{quart}), 149.0 (C_{quart})

MS (EI) m/z (%): 804 ([M]⁺, 100), 480 ([C₂₇H₂₂N₃O₂SSi]⁺, 55), 466 ([C₂₆H₂₀N₃O₂SSi]⁺, 25), 57 ([C₄H₉]⁺, 60).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2955 (w), 2922 (s), 2853 (s), 2776 (w), 2212 (w), 2154 (w), 1599 (w), 1587 (w), 1572 (s), 1522 (m), 1495 (w), 1400 (m), 1377 (w), 1339 (s), 1308 (w), 1248 (s), 1206 (s), 1173 (w), 1150 (w), 1110 (m), 1042 (w), 1003 (w), 901 (m), 881 (w), 851 (s), 841 (s), 818 (w), 752 (m), 721 (w), 691 (w), 640 (w), 602 (w).

EA ber. für C₅₀H₆₉N₃O₂SSi [803.5]: C 74.67, H 8.65, N 5.22, S 3.99; gef.: C 74.81, H 8.56, N 5.33, S 3.75.

(E)-4-((10-(2-Decyltetradecyl)-7-((trimethylsilyl)ethynyl)-10H-phenothiazin-3-yl)methylen)-5-methyl-2-phenyl-2,4-dihydro-3H-pyrazol-3-on (2fa)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 50:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 81 % (218 mg) in Form eines dunkelroten Harzes erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 50:1): 0.35.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 0.22 (s, 9H), 0.84 – 0.90 (m, 6H), 1.15 – 1.53 (m, 40H), 2.00 – 2.04 (m, 1H), 2.33 (s, 3H), 4.00 (d, ³J = 7.3 Hz, 2H), 7.11 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H), 7.14 – 7.21 (m, 2H), 7.24 (d, ⁴J = 2.0 Hz, 1H), 7.31 (dd, ³J = 8.4, ⁴J = 2.0 Hz, 1H), 7.39 – 7.46 (m, 2H), 7.59 (s, 1H), 8.05 (d, ³J = 7.7 Hz, 2H), 8.47 (dd, ³J = 8.7, ⁴J = 2.1 Hz, 1H), 8.79 (d, ⁴J = 2.0 Hz, 1H).

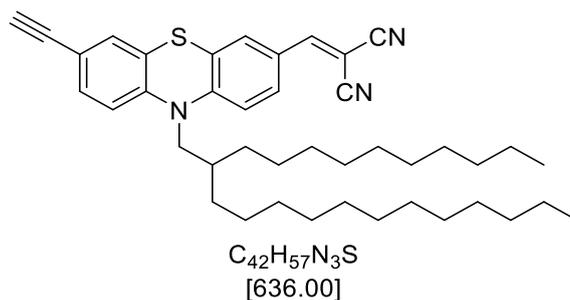
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 0.0 (3CH₃), 13.4 (CH₃), 14.38 (CH₃), 14.39 (CH₃), 23.4 (2CH₂), 26.91 (CH₂), 26.93 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.46 (CH₂), 30.48 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.74 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 32.58 (CH₂), 32.59 (CH₂), 33.0 (CH), 35.4 (CH₂), 52.4 (CH₂), 94.8 (C_{quart}), 105.0 (C_{quart}), 117.0 (CH), 117.9 (CH), 119.1 (C_{quart}), 119.2 (2CH), 125.0 (C_{quart}), 125.1 (CH), 125.7 (C_{quart}), 125.8 (C_{quart}), 129.46 (2 CH), 129.53 (C_{quart}), 131.1 (CH), 132.2 (CH), 133.5 (CH), 136.2 (CH), 140.0 (C_{quart}), 145.3 (C_{quart}), 146.6 (CH), 150.5 (C_{quart}), 152.2 (C_{quart}), 163.1 (C_{quart}).

MS (EI) m/z (%): 816 ([M]⁺, 100), 492 ([C₂₉H₂₆N₃OSSi]⁺, 25), 478 ([C₂₈H₂₄N₃OSSi]⁺, 15), 336 (95), 323 (45), 304 (35), 57 ([C₄H₉]⁺, 60).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3061 (w), 2955 (w), 2922 (s), 2853 (s), 2154 (w), 2124 (w), 1680 (s), 1614 (w), 1595 (m), 1553 (m), 1537 (w), 1499 (s), 1460 (s), 1418 (m), 1396 (w), 1358 (w), 1339 (w), 1317 (s), 1248 (s), 1215 (s), 1140 (m), 1101 (w), 1065 (w), 1040 (w), 1022 (w), 997 (s), 930 (s), 903 (m), 841 (s), 818 (w), 779 (w), 752 (s), 719 (m), 691 (m), 664 (m), 640 (m), 606 (w).

EA ber. für C₅₂H₇₃N₃OSSi [816.3]: C 76.55, H 9.01, N 5.15, S 3.93; gef.: C 76.66, H 8.82, N 4.93, S 3.65.

2-((10-(2-Decyltetradecyl)-7-ethynyl-10H-phenothiazin-3-yl)methylen)malononitril (2a)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 20:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 75 % (95.4 mg) in Form eines dunkelroten Harzes erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 20:1): 0.38.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.84 – 0.93 (m, 6H), 1.18 – 1.41 (m, 40H), 1.94 – 2.02 (m, 1H), 3.67 (s, 1H), 4.02 (d, ³J = 7.3 Hz, 2H), 7.16 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H), 7.25 – 7.33 (m, 2H), 7.37 (dd, ³J = 8.4, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.82 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 1H), 7.94 (dd, ³J = 8.7, ⁴J = 2.1 Hz, 1H), 8.08 (s, 1H).

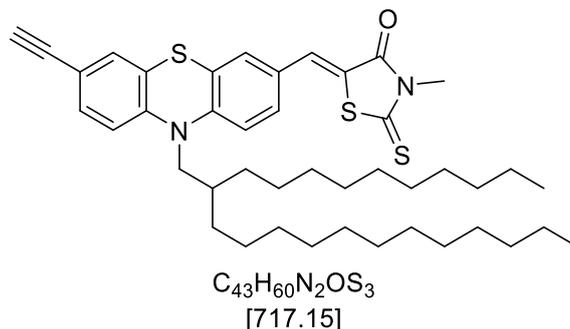
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 14.38 (CH₃), 14.39 (CH₃), 23.4 (2CH₂), 26.91 (CH₂), 26.93 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.46 (CH₂), 30.48 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.74 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 32.58 (CH₂), 32.59 (CH₂), 33.0 (CH), 35.4 (CH₂), 52.5 (CH₂), 78.7 (CH), 79.8 (C_{quart}), 83.0 (C_{quart}), 114.6 (C_{quart}), 115.4 (C_{quart}), 117.6 (CH), 118.2 (CH), 118.8 (C_{quart}), 125.2 (C_{quart}), 125.9 (C_{quart}), 127.2 (C_{quart}), 130.4 (CH), 131.4 (CH), 132.5 (CH), 132.6 (CH), 145.0 (C_{quart}), 151.7 (C_{quart}), 159.1 (CH).

MS (EI) m/z (%): 635 ([M]⁺, 100), 312 ([C₁₉H₁₀N₃S]⁺, 80), 299 (55), 298 ([C₁₈H₈N₃S]⁺, 55), 280 (40), 85 ([C₆H₁₃]⁺, 15), 71 ([C₅H₁₁]⁺, 25), 57 ([C₄H₉]⁺, 60).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3304 (w), 2951 (w), 2922 (s), 2851 (s), 2224 (m), 1688 (w), 1568 (s), 1537 (w), 1497 (w), 1460 (s), 1396 (m), 1377 (w), 1341 (m), 1310 (w), 1250 (m), 1219 (s), 1177 (w), 1146 (w), 1103 (w), 1084 (w), 1042 (w), 934 (w), 883 (m), 816 (s), 791 (w), 775 (w), 741 (w), 721 (w), 648 (w), 613 (w).

MS(ESI-HRMS) m/z ber. für [C₄₂H₅₇N₃S+H⁺]: 636.4346; gef.: 636.4343.

(Z)-5-((10-(2-Decyltetradecyl)-7-ethynyl-10H-phenothiazin-3-yl)methylen)-3-methyl-2-thioxothiazolidin-4-on (2b)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 20:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 42 % (150 mg) in Form eines roten Harzes erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 10:1): 0.39.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 0.88 (m, 6H), 1.05 – 1.57 (m, 40H), 2.05 – 2.11 (m, 1H), 3.47 (s, 3H), 3.64 (s, 1H), 3.96 (d, ³J = 7.2 Hz, 2H), 7.11 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H), 7.23 (d, ³J = 8.6 Hz, 1H), 7.28 (d, ³J = 1.9 Hz, 1H), 7.35 (dd, ³J = 8.4, ⁴J = 2.0 Hz, 1H), 7.40 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 1H), 7.49 (dd, ³J = 8.6, ⁴J = 2.2 Hz, 1H), 7.66 (s, 1H).

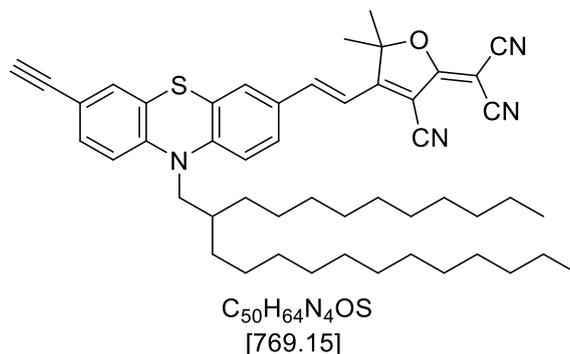
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 14.4 (2CH₃), 23.4 (2CH₂), 26.7 (2CH₂), 30.06 (CH₂), 30.13 (CH₂), 30.30 (CH₂), 30.33 (CH₂), 30.35 (CH₂), 30.37 (CH₂), 30.40 (CH₂), 30.42 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.53 (CH₂), 30.56 (CH₂), 30.59 (CH₂), 31.5 (CH₃), 31.9 (2 CH₂), 32.7 (2 CH₂), 35.4 (CH), 52.3 (CH₂), 79.4 (CH), 83.3 (C_{quart}), 117.8 (CH), 118.0 (CH), 118.1 (C_{quart}), 121.6 (C_{quart}), 125.5 (C_{quart}), 126.5 (C_{quart}), 129.1 (C_{quart}), 130.4 (CH), 131.3 (CH), 131.5 (CH), 132.4 (CH), 132.5 (CH), 145.8 (C_{quart}), 148.4 (C_{quart}), 168.1 (C_{quart}), 194.3 (C_{quart}).

MS (EI) *m/z* (%): 717 ([M]⁺, 100), 393 ([C₂₀H₁₃N₂OS₃]⁺, 76), 380 ([C₁₉H₁₂N₂OS₃]⁺, 17), 379 ([C₁₉H₁₁N₂OS₃]⁺, 17), 361 (14), 292 (17), 278 (35), 260 (18), 57 ([C₄H₉]⁺, 18).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹): 2920 (s), 2851 (m), 1713 (s), 1460 (s), 1402 (m), 1279 (s), 1260 (m), 1246 (m), 1221 (m), 1123 (s), 1099 (s), 1018 (m), 804 (m), 664 (m).

MS(ESI-HRMS) *m/z* ber. für [C₄₃H₆₀N₂OS₃+H⁺): 717.3941; gef.: 717.3928.

(E)-2-(3-Cyano-4-(2-(10-(2-decyltetradecyl)-7-ethynyl-10H-phenothiazin-3-yl)vinyl)-5,5-dimethylfuran-2(5H)-ylidene)malononitril (2c)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 20:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 69 % (360 mg) in Form eines dunkelvioletten Harzes erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 3:1): 0.29.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.84 – 0.92 (m, 6H), 1.15 – 1.53 (m, 40H), 1.89 (m, 6H), 2.09 (s, 1H), 3.65 (s, 1H), 3.98 (d, ³J = 7.2 Hz, 2H), 7.11 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H), 7.16 – 7.29 (m, 3H), 7.35 (dd, ³J = 8.4, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.76 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H), 7.94 (d, ³J = 16.3 Hz, 1H).

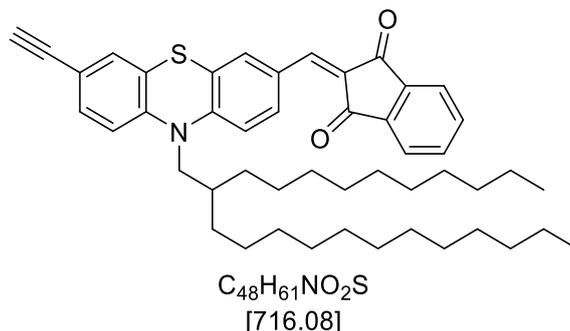
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 14.4 (2CH₃), 23.4 (2CH₂), 26.1 (2CH₃), 26.7 (2CH₂), 30.1 (2CH₂), 31.9 (2CH₂), 32.7 (2CH₂), 35.6 (CH), 52.4 (CH₂), 56.0 (C_{quart}), 79.5 (CH), 83.2 (C_{quart}), 99.2 (C_{quart}), 99.5 (C_{quart}), 111.6 (C_{quart}), 112.4 (C_{quart}), 113.1 (CH), 114.3 (CH), 117.8 (CH), 117.9 (CH), 118.3 (CH), 125.5 (C_{quart}), 126.3 (C_{quart}), 128.7 (CH), 130.5 (CH), 131.0 (C_{quart}), 131.3 (C_{quart}), 132.5 (C_{quart}), 145.6 (CH), 147.1 (C_{quart}), 149.9 (C_{quart}), 175.9 (C_{quart}), 177.6 (C_{quart}).

MS (EI) m/z (%): 769 ([M]⁺, 11), 535 ([C₃₆H₅₇NS]⁺, 40), 312 (19), 261 ([C₁₇H₁₁NS]⁺, 25), 212 ([C₁₃H₁₀NS]⁺, 100), 199 ([C₁₂H₉NS]⁺, 32), 198 ([C₁₂H₈NS]⁺, 20), 184 ([C₁₀H₆N₃O]⁺, 65), 167 (31), 149 (54), 129 (12), 112 (43), 105 (15), 104 (12), 97 (22), 85 ([C₆H₁₃]⁺, 16), 83 (35), 71 ([C₅H₁₁]⁺, 29), 70 (47), 69 (29), 60 (24), 57 ([C₄H₉]⁺, 53), 55 (48), 45 (21).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹): 2961 (m), 2922 (m), 2851 (w), 2224 (w), 1599 (w), 1555 (m), 4859 (m), 1503 (w), 1452 (m), 1396 (w), 1377 (w), 1339 (w), 1294 (w), 1260 (s), 1213 (m), 1152 (w), 1084 (s), 1015 (s), 864 (m), 795 (s), 721 (w), 694 (w), 683 (w), 660 (w), 644 (w).

MS(ESI-HRMS) m/z ber. für [C₅₀H₆₄N₄OS+NH₄]⁺: 786.5145; gef.: 786.5139.

2-((10-(2-Decyltetradecyl)-7-ethynyl-10H-phenothiazin-3-yl)methylen)-1H-indol-1,3(2H)-dion (7d)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 10:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 72 % (350 mg) in Form eines roten Harzes erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 10:1): 0.31.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.85 (m, 6H), 1.15 – 1.54 (m, 40H), 2.07 – 2.11 (m, 1H), 3.66 (s, 1H), 4.03 (d, ³J = 7.2 Hz, 2H), 7.14 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H), 7.23 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H), 7.31 (d, ³J = 1.9 Hz, 1H), 7.36 (dd, ³J = 8.4, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.71 (s, 1H), 7.85 – 8.06 (m, 4H), 8.39 (dd, ³J = 8.7, ⁴J = 2.1 Hz, 1H), 8.69 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 1H).

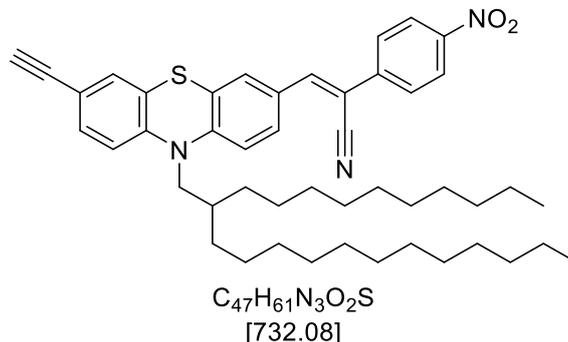
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 14.4 (2CH₃), 23.4 (2CH₂), 26.6 (CH₂), 26.7 (CH₂), 30.06 (CH₂), 30.12 (CH₂), 30.30 (CH₂), 30.33 (CH₂), 30.35 (CH₂), 30.37 (CH₂), 30.41 (2 CH₂), 30.45 (CH₂), 30.53 (CH₂), 30.57 (CH₂), 30.59 (CH₂), 31.8 (2 CH₂), 32.7 (2 CH₂), 35.5 (CH), 52.4 (CH₂), 79.5 (CH), 83.2 (C_{quart}), 117.2 (CH), 118.0 (CH), 118.4 (C_{quart}), 123.6 (CH), 123.7 (CH), 125.2 (C_{quart}), 125.8 (C_{quart}), 128.0 (C_{quart}), 129.4 (C_{quart}), 131.3 (CH), 132.4 (CH), 133.6 (CH), 136.2 (CH), 136.3 (CH), 136.6 (CH), 140.9 (C_{quart}), 143.3 (C_{quart}), 145.3 (CH), 145.4 (C_{quart}), 150.8 (C_{quart}), 189.9 (C_{quart}), 190.4 (C_{quart}).

MS (EI) *m/z* (%): 716 ([M]⁺, 100), 392 (C₂₅H₁₄NO₂S)⁺, 97), 360 (30), 236 (11), 57 ([C₄H₉]⁺, 19).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3250 (m), 3225 (w), 3076 (w), 2955 (m), 2922 (s), 2851 (m), 1721 (w), 1670 (s), 1607 (w), 1587 (m), 1560 (s), 1414 (s), 1396 (m), 1331 (m), 1319 (m), 1302 (w), 1290 (w), 1273 (w), 1250 (m), 1234 (w), 1202 (s), 1173 (m), 1155 (s), 1103 (w), 1092 (m), 1020 (m), 999 (m), 908 (w), 829 (w), 818 (w), 737 (m), 721 (m).

EA ber. für C₄₈H₆₁NO₂S [716.1]: C 80.51, H 8.59, N 1.96, S 4.48; gef.: C 80.73, H 8.61, N 1.93, S 4.46.

(Z)-3-(10-(2-Decyltetradecyl)-7-ethynyl-10H-phenothiazin-3-yl)-2-(4-nitrophenyl)acrylonitril (2e)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 10:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 66 % (330 mg) in Form eines roten Harzes erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 10:1): 0.30.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 0.81 – 0.93 (m, 6H), 1.18 – 1.53 (m, 40H), 2.07 – 2.11 (m, 1H), 3.64 (s, 1H), 3.99 (d, ³*J* = 7.2 Hz, 2H), 7.12 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1H), 7.18 – 7.42 (m, 3H), 7.88 (d, ³*J* = 2.1 Hz, 1H), 7.95 – 8.09 (m, 4H), 8.29 – 8.40 (m, 2H).

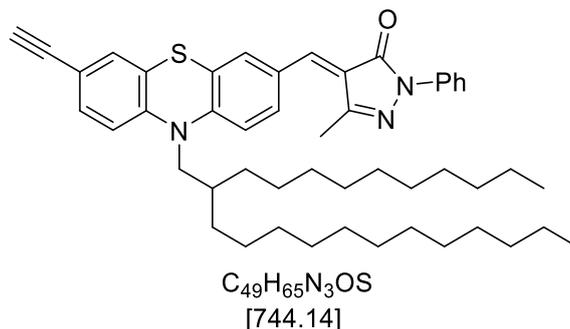
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 14.4 (2 CH₃), 23.4 (2 CH₂), 26.7 (2 CH₂), 30.03 (2 CH₂), 30.30 (CH₂), 30.32 (CH₂), 30.36 (2 CH₂), 30.40 (2 CH₂), 30.44 (CH₂), 30.55 (CH₂), 30.58 (2 CH₂), 31.9 (2 CH₂), 32.7 (2 CH₂), 35.5 (CH), 52.3 (CH₂), 79.4 (CH), 83.3 (C_{quart}), 107.1 (C_{quart}), 117.6 (CH), 117.8 (CH), 118.1 (C_{quart}), 118.4 (C_{quart}), 125.1 (2 CH), 125.6 (C_{quart}), 125.9 (C_{quart}), 127.5 (2 CH), 129.2 (C_{quart}), 129.6 (CH), 130.9 (CH), 131.3 (CH), 132.5 (CH), 142.0 (C_{quart}), 145.1 (CH), 145.8 (C_{quart}), 148.5 (C_{quart}), 149.0 (C_{quart}).

MS (EI) *m/z* (%): 732 ([M]⁺, 4), 535 ([C₃₆H₅₇NS]⁺, 38), 408 ([C₂₄H₁₄N₃O₂S]⁺, 4), 395 ([C₂₃H₁₃N₃O₂S]⁺, 2), 212 ([C₁₃H₁₀NS]⁺, 100), 205 (11), 198 ([C₁₂H₈NS]⁺, 22), 180 (24), 57 ([C₄H₉]⁺, 16).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3300 (w), 3003 (w), 2955 (w), 2920 (s), 2851 (m), 2208 (w), 2108 (w), 1599 (w), 1587 (w), 1564 (s), 1551 (w), 1537 (w), 1508 (s), 1460 (s), 1425 (w), 1393 (m), 1379 (w), 1337 (s), 1312 (m), 1271 (m), 1250 (m), 1209 (s), 1194 (m), 1175 (m), 1148 (w), 1125 (w), 1111 (m), 1099 (m), 1059 (w), 1038 (w), 1003 (w), 970 (w), 918 (m), 878 (m), 853 (s), 824 (s), 745 (m), 690 (m), 673 (w), 656 (s).

EA ber. für C₄₇H₆₁N₃O₂S [732.1]: C 77.11, H 8.40, N 5.74, S 4.38; gef.: C 76.93, H 8.35, N 5.56, S 4.48.

(E)-4-((10-(2-Decyltetradecyl)-7-ethynyl-10H-phenothiazin-3-yl)methylen)-5-methyl-2-phenyl-2,4-dihydro-3H-pyrazol-3-on (2f)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 10:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 63 % (320 mg) in Form eines roten Harzes erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 10:1): 0.35.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 0.86 (m, 6H), 1.10 – 1.52 (m, 40H), 2.02 – 2.07 (m, 1H), 2.33 (s, 3H), 3.65 (s, 1H), 4.00 (d, ³J = 7.3 Hz, 2H), 7.08 – 7.25 (m, 3H), 7.29 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.35 (dd, ³J = 8.4, ⁴J = 2.0 Hz, 1H), 7.38 – 7.48 (m, 2H), 7.60 (s, 1H), 8.00 – 8.10 (m, 2H), 8.47 (dd, ³J = 8.8, ⁴J = 2.1 Hz, 1H), 8.81 (d, ⁴J = 2.0 Hz, 1H).

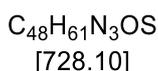
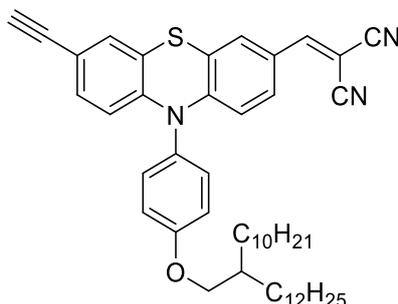
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 13.4 (CH₃), 14.4 (2CH₃), 23.4 (2CH₂), 26.65 (CH₂), 26.69 (CH₂), 29.93 – 30.27 (4CH₂), 30.31 (CH₂), 30.33 (2 CH₂), 30.37 (CH₂), 30.41 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.54 (CH₂), 30.57 (CH₂), 31.8 (2 CH₂), 32.7 (2 CH₂), 35.5 (CH), 52.4 (CH₂), 79.5 (CH), 83.3 (C_{quart}), 117.0 (CH), 118.0 (CH), 118.4 (C_{quart}), 119.2 (2 CH), 125.02 (C_{quart}), 125.06 (CH), 125.78 (C_{quart}), 125.83 (C_{quart}), 129.46 (2CH), 129.53 (C_{quart}), 131.3 (CH), 132.4 (CH), 133.5 (CH), 136.2 (CH), 140.0 (C_{quart}), 145.4 (C_{quart}), 146.7 (CH), 150.5 (C_{quart}), 152.2 (C_{quart}), 163.1 (C_{quart}).

MS (EI) m/z (%): 743 ([M]⁺, 1), 587 (74), 264 (100), 251 (42), 232 (31), 222 (15), 205 (11), 174 (41), 167 (11), 149 (16), 112 (14), 105 (13), 71 ([C₅H₁₁]⁺, 12), 57 ([C₄H₉]⁺, 24).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹): 3308 (w), 2920 (m), 2851 (m), 1676 (m), 1595 (m), 1555 (m), 1533 (w), 1497 (m), 1456 (s), 1416 (m), 1396 (m), 1358 (w), 1339 (w), 1317 (s), 1250 (m), 1213 (s), 1175 (w), 1138 (s), 1101 (w), 995 (s), 930 (w), 903 (w), 880 (m), 870 (w), 816 (m), 781 (w), 752 (s), 721 (m), 689 (s), 662 (s), 644 (m), 606 (s).

EA ber. für C₄₉H₆₅N₃OS [744.1]: C 79.09, H 8.80, N 5.65, S 4.31; gef.: C 79.09, H 8.88, N 5.53, S 4.35.

2-((10-(4-((2-Decyltetradecyl)oxy)phenyl)-7-ethynyl-10H-phenothiazin-3-yl)methylen)malononitril (2g)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 10:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 83 % (1.20 g) in Form eines roten Harzes erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 5:1): 0.45

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 0.81 – 0.95 (m, 6H), 1.20 – 1.61 (m, 40H), 1.80 – 1.94 (m, 1H), 3.63 (s, 1H), 4.04 (d, ³J = 5.6 Hz, 2H), 6.16 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H), 6.28 (d, ³J = 8.8 Hz, 1H), 7.04 (dd, ³J = 8.6, ⁴J = 2.0 Hz, 1H), 7.12 (d, ⁴J = 2.0 Hz, 1H), 7.28 (d, ³J = 9.0 Hz, 2H), 7.38 (d, ³J = 9.0 Hz, 2H), 7.57 (dd, ³J = 9.0, ⁴J = 2.1 Hz, 1H), 7.65 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 1H), 7.96 (s, 1H).

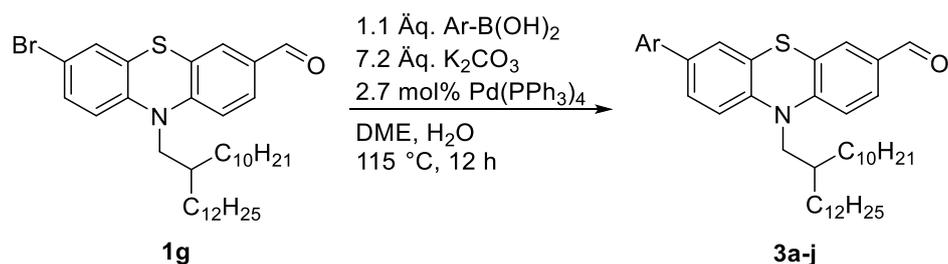
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): 14.6 (CH₃), 14.7 (CH₃), 23.6 (2CH₂), 26.91 (CH₂), 26.93 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.46 (CH₂), 30.48 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.74 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 32.58 (CH₂), 32.59 (CH₂), 33.0 (CH), 38.9 (CH₂), 71.91 (CH), 78.22 (CH), 79.84 (C_{quart}), 83.0 (C_{quart}), 114.4 (C_{quart}), 115.2 (C_{quart}), 116.6 (C_{quart}), 117.5 (C_{quart}), 117.9 (2CH), 118.8 (C_{quart}), 119.9 (C_{quart}), 120.6 (C_{quart}), 127.1 (CH), 129.2 (CH), 130.4 (CH), 131.9 (2CH), 132.1 (CH), 132.11 (CH), 132.4 (CH), 143.5 (CH), 149.4 (C_{quart}), 158.3 (C_{quart}), 160.7 (C_{quart}).

MS(EI) m/z (%): 728 ([M]⁺, 40), 391 ([C₂₄H₁₂N₃OS]⁺, 17), 298 ([C₁₈H₈N₃S]⁺, 6), 85 ([C₆H₁₃]⁺, 7), 71 ([C₅H₁₁]⁺, 11), 57 ([C₄H₉]⁺, 30).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2922 (s), 2853 (m), 2224 (m), 1607 (w), 1568 (s), 1558 (w), 1504 (m), 1468 (s), 1456 (w), 1404 (w), 1385 (w), 1312 (s), 1246 (s), 1221 (s), 1196 (w), 1165 (w), 1103 (w), 1076 (w), 1011 (w), 922 (w), 903 (w), 880 (w), 810 (m), 719 (w), 608 (w).

EA ber. für C₄₈H₆₁N₃OS [728.1]: C 79.18, H 8.45, N 5.77, S 4.40; gef.: C 78.80, H 8.21, N 5.64, S 4.36.

6.4 Allgemeine Synthesevorschrift II für die Suzuki-Kupplung (AS2)



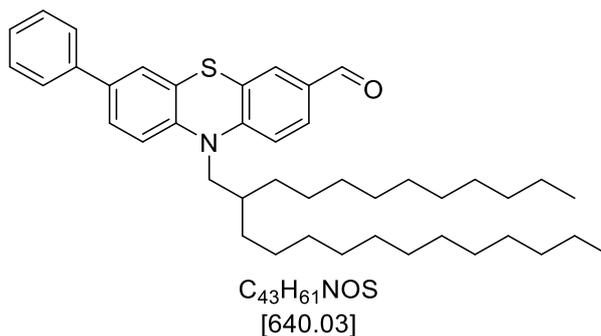
In einem trockenen *Schlenk*-Rohr wurden 0.642 g (1 mmol, 1.0 Äq.) von Verbindung **1g**, 1.1 Äq. der jeweiligen Arylboronsäure, 0.995 g (7.2 mmol, 7.2 Äq.) Kaliumcarbonat und 31 mg (2.7 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0) vorgelegt und sekuriert. Es folgte die Zugabe von 2.73 mL Wasser sowie von 5.47 mL DME. Das Zweiphasensystem wurde bei 115 °C 12 h lang gerührt. Nach einer dünnschichtchromatographischen Reaktionskontrolle wurde die Lösung mit gesättigter Natriumsulfit-Lösung versetzt und mit CH₂Cl₂ verdünnt. Die Phasen wurden getrennt und die erhaltene wässrige Phase wurde dreimal mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Trockenmittel abfiltriert. Das Filtrat wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Als Laufmittel diente ein Gemisch aus *n*-Hexan und Diethylether.

Tabelle 28: Experimentelle Details zur Synthese der Aryl-Phenothiazine **3a-j**.

Eintrag	Boronsäure	3
1	0.134 g Phenylboronsäure	0.525 g (82 %) 3a
2	0.167 g 4-Anisolboronsäure	0.550 g (82 %) 3b
3	0.162 g 4-Cyanophenylboronsäure	0.432 g (65 %) 3c
4	0.183 g 4-Nitrophenylboronsäure	0.573 g (84 %) 3d
5	0.209 g 4-(Trifluoromethyl) phenylboronsäure	0.500 g (71 %) 3e
6	0.318 g 4-(Diphenylamino) phenylboronsäure	0.624 g (77 %) 3f

7	0.384 g (4-(Bis(4 methoxyphenyl)amino) phenyl)boronsäure	0.710 g (82 %) 3g
8	0.244 g 9-Anthracenboronsäure	0.594 g (80 %) 3h
9	0.190 g 3-Chinolinboronsäure	0.550 g (80 %) 3i
10	0.618 mL Pinacol-allylboronat	1.340 g (82 %) 3j

10-(2-Decyltetradecyl)-7-phenyl-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (3a)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 30:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 82 % (525 mg) in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 30:1): 0.35.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.79 – 0.94 (m, 6H), 1.19 – 1.51 (m, 40H), 2.07 – 2.10 (m, 1H), 4.00 (d, ³J = 7.2 Hz, 2H), 7.18 – 7.25 (m, 2H), 7.30 – 7.37 (m, 1H), 7.40 – 7.49 (m, 3H), 7.54 (dd, ³J = 8.4, ⁴J = 1.9, 1H), 7.61 – 7.68 (m, 3H), 7.76 (dd, ³J = 8.4, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 9.86 (s, 1H).

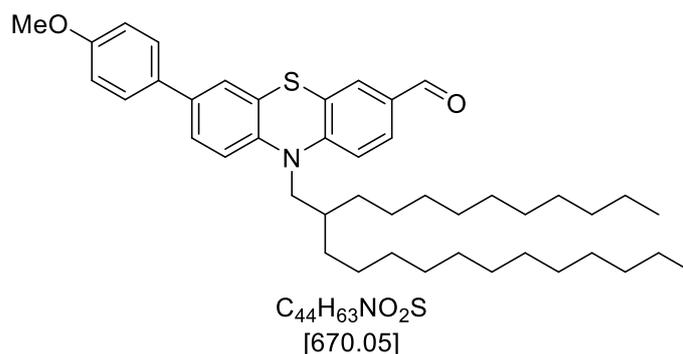
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 14.38 (CH₃), 14.39 (CH₃), 23.3 (2CH₂), 26.71 (CH₂), 26.73 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.46 (CH₂), 30.48 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.74 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 31.5 (CH₃), 32.67 (CH₂), 32.68 (CH₂), 33.1 (CH), 35.5 (CH₂), 52.4 (CH₂), 117.0 (CH), 118.3 (C_{quart}), 126.1 (C_{quart}), 126.36 (CH), 126.41 (CH), 127.0 (CH), 127.2 (2CH), 128.1 (CH), 128.9 (CH), 129.8 (2 CH), 131.0 (CH), 132.6 (C_{quart}), 137.3 (C_{quart}), 140.3 (C_{quart}), 144.4 (C_{quart}), 152.0 (C_{quart}), 190.5 (CH).

MS (EI) m/z (%): 640 ([M]⁺, 100), 316 ([C₂₀H₁₄NOS]⁺, 51), 302 ([C₁₉H₁₂NOS]⁺, 31), 284 (21), 57 ([C₄H₉]⁺, 40).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3057 (w), 2922 (s), 2851 (m), 2722 (w), 1688 (s), 1601 (m), 1580 (s), 1510 (w), 1464 (s), 1416 (w), 1396 (w), 1375 (w), 1339 (m), 1308 (w), 1279 (w), 1248 (m), 1198 (s), 1163 (w), 1146 (w), 1103 (w), 1076 (w), 1040 (w), 1022 (w), 999 (w), 918 (w), 897 (w), 881 (w), 818 (m), 760 (s), 743 (w), 721 (w), 686 (s), 685 (w), 648 (w), 610 (w).

MS(ESI-HRMS) m/z ber. für [C₄₃H₆₁NOS+H⁺]: 650.4547; gef.: 650.4550.

10-(2-Decyltetradecyl)-7-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (3b)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 10:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 82 % (550 mg) in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 2:1): 0.41.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 0.84 – 0.90 (m, 6H), 1.16 – 1.45 (m, 40H), 2.06 – 2.07 (m, 1H), 3.83 (s, 3H), 3.99 (d, ³J = 7.2 Hz, 2H), 7.00 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H), 7.17 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H), 7.22 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H), 7.42 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 1H), 7.48 (dd, ³J = 8.4, ⁴J = 2.2 Hz, 1H), 7.57 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H), 7.66 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.75 (dd, ³J = 8.4, ⁴J = 1.9, 1H), 9.85 (s, 1H).

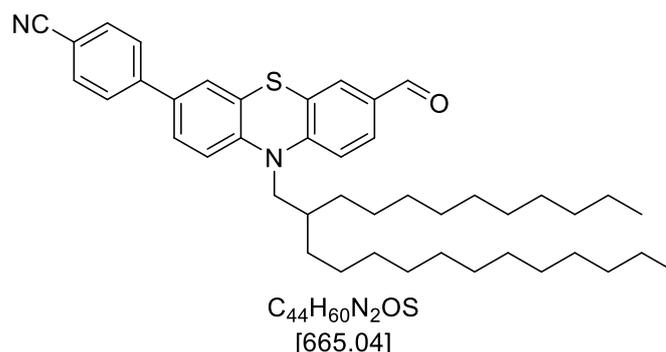
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 14.38 (CH₃), 14.39 (CH₃), 23.4 (2CH₂), 26.91 (CH₂), 26.93 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.46 (CH₂), 30.48 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.74 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 31.5 (CH₃), 32.68 (CH₂), 32.69 (CH₂), 33.1 (CH), 52.4 (CH₂), 55.6 (CH₃), 115.1 (2CH), 116.9 (CH), 118.3 (CH), 125.9 (CH), 126.0 (C_{quart}), 126.4 (C_{quart}), 126.5 (CH), 128.3 (2CH), 128.9 (CH), 130.7 (CH), 132.5 (C_{quart}), 132.7 (C_{quart}), 137.2 (C_{quart}), 143.7 (C_{quart}), 152.1 (C_{quart}), 160.3 (C_{quart}), 190.5 (CH).

MS (EI) m/z (%): 670 ([M]⁺, 100), 346 ([C₂₁H₁₆NO₂S]⁺, 85), 332 ([C₂₀H₁₄NO₂S]⁺, 40), 314 (25).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2922 (s), 2851 (s), 2725 (w), 1688 (s), 1603 (m), 1580 (s), 1562 (w), 1553 (w), 1520 (w), 1495 (m), 1464 (s), 1441 (w), 1416 (w), 1391 (w), 1373 (w), 1339 (w), 1304 (w), 1283 (w), 1244 (s), 1198 (s), 1179 (s), 1161 (w), 1146 (w), 1103 (w), 1049 (m), 1028 (m), 1007 (w), 920 (w), 895 (w), 883 (w), 831 (w), 814 (s), 773 (w), 739 (m), 719 (w), 702 (w), 687 (w), 669 (w), 625 (w).

EA ber. für C₄₄H₆₃NO₂S [670.1]: C 78.87, H 9.48, N 2.09, S 4.78; gef.: C 78.98, H 9.55, N 2.22, S 4.95.

4-(10-(2-Decyltetradecyl)-7-formyl-10H-phenothiazin-3-yl)benzotrifluorid (3c)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 5:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 65 % (432 mg) in Form eines orangen Harzes erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 5:1): 0.44.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 0.81 – 0.95 (m, 6H), 1.21 – 1.42 (m, 40H), 1.98 – 2.03 (m, 1H), 4.03 (d, ³*J* = 7.3, 2H), 7.34 (dd, ³*J* = 8.5, ⁴*J* = 2.1 Hz, 2H), 7.57 (d, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1H), 7.62 (dd, ³*J* = 8.5, ⁴*J* = 2.3 Hz, 1H), 7.74 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H), 7.82 (dd, ³*J* = 8.4, ⁴*J* = 1.9, 1H), 7.87 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H), 7.92 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H), 9.95 (s, 1H).

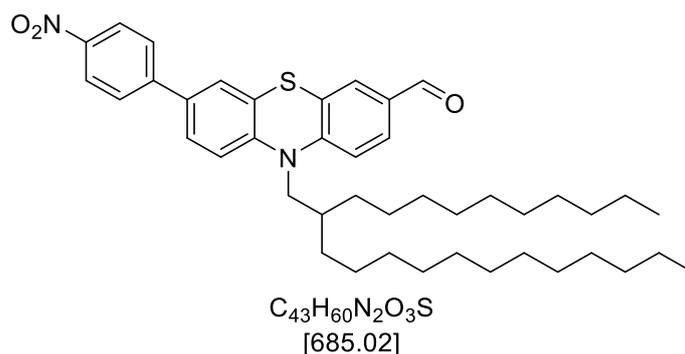
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 14.38 (CH₃), 14.39 (CH₃), 23.4 (2CH₂), 26.91 (CH₂), 26.93 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.46 (CH₂), 30.48 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.74 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 31.5 (CH₃), 32.68 (CH₂), 32.69 (CH₂), 33.1 (CH), 35.5 (CH₂), 52.5 (CH₂), 111.5 (C_{quart}), 117.3 (CH), 118.4 (CH), 119.4 (C_{quart}), 126.2 (CH), 126.4 (CH), 126.7 (C_{quart}), 127.5 (C_{quart}), 128.0 (2 CH), 128.9 (CH), 130.8 (CH), 132.8 (C_{quart}), 133.6 (2 CH), 135.1 (C_{quart}), 144.7 (C_{quart}), 145.7 (C_{quart}), 151.6 (C_{quart}), 190.5 (CH).

MS (EI) *m/z* (%): 665 ([M]⁺, 100), 341 ([C₂₁H₁₃N₂OS]⁺, 100), 309 (35).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2922 (s), 2851 (s), 2722 (w), 2343 (w), 2320 (w), 2226 (m), 1688 (s), 1605 (s), 1578 (s), 1558 (m), 1464 (s), 1416 (w), 1373 (m), 1339 (m), 1279 (m), 1248 (m), 1198 (s), 1180 (w), 1146 (w), 1103 (m), 1055 (w), 1045 (w), 1034 (w), 1016 (w), 1001 (w), 953 (w), 918 (w), 895 (w), 887 (w), 843 (m), 814 (s), 760 (w), 739 (m), 721 (m), 702 (w), 687 (w), 660 (w), 640 (w), 627 (w).

EA ber. für C₄₄H₆₀N₂OS [665.0]: C 79.47, H 9.09, N 4.21, S 4.82; gef.: C 79.40, H 9.07, N 4.23, S 5.08.

10-(2-Decyltetradecyl)-7-(4-nitrophenyl)-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (3d)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 10:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 84 % (573 mg) in Form eines roten Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 2:1): 0.37.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 0.84 – 0.89 (m, 6H), 1.15 – 1.40 (m, 40H), 2.06 – 2.08 (m, 1H), 4.03 (d, ³J = 7.2 Hz, 2H), 7.27 (d, ³J = 3.8 Hz, 1H), 7.28 (d, ³J = 3.9 Hz, 1H), 7.63 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 1H), 7.68 (d, ³J = 1.9 Hz, 1H), 7.70 (dd, ³J = 8.5, ⁴J = 2.2 Hz, 1H), 7.78 (dd, ³J = 8.4, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.96 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H), 8.30 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H), 9.87 (s, 1H).

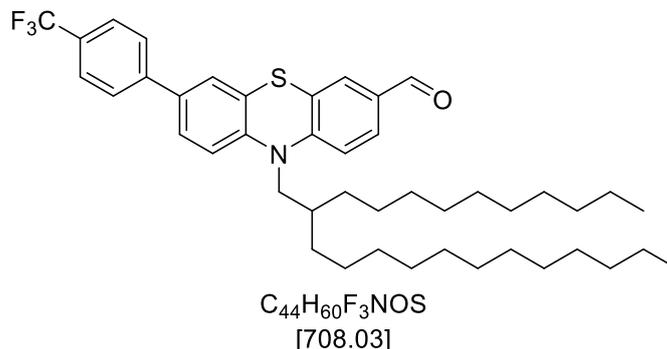
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 14.38 (CH₃), 14.39 (CH₃), 23.4 (2CH₂), 26.91 (CH₂), 26.93 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.46 (CH₂), 30.48 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.74 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 31.5 (CH₃), 32.68 (CH₂), 32.69 (CH₂), 33.1 (CH), 35.5 (CH₂), 52.5 (CH₂), 117.3 (CH), 118.5 (CH), 124.9 (2CH), 126.2 (C_{quart}), 126.5 (C_{quart}), 126.9 (CH), 127.7 (CH), 128.1 (2 CH), 128.9 (CH), 130.8 (CH), 132.9 (C_{quart}), 134.6 (C_{quart}), 145.9 (C_{quart}), 146.7 (C_{quart}), 147.9 (C_{quart}), 151.5 (C_{quart}), 190.5 (CH).

MS (EI) m/z (%): 685 ([M]⁺, 100), 361 ([C₂₀H₁₃N₂O₃S]⁺, 100), 348 ([C₁₉H₁₁N₂O₃S]⁺, 30), 329 (20), 315 (15), 167 (15), 149 (25), 112 (20), 97 (15), 83 (20), 57 ([C₄H₉]⁺, 40).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹): 2920 (m), 2851 (m), 1680 (s), 1593 (m), 1578 (s), 1564 (w), 1551 (w), 1512 (s), 1464 (s), 1373 (w), 1337 (s), 1310 (w), 1287 (m), 1250 (m), 1160 (s), 1111 (m), 920 (m), 854 (s), 818 (m), 754 (m), 743 (w), 702 (m).

EA ber. für C₄₃H₆₀N₂O₃S [685.0]: C 75.39, H 8.83, N 3.99, S 4.68; gef.: C 75.19, H 8.68, N 3.99, S 4.72.

**10-(2-Decyltetradecyl)-7-(4-(trifluoromethyl)phenyl)-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd
(3e)**



Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 15:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 71 % (500 mg) in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 15:1): 0.33.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 0.82 – 0.90 (m, 6H), 1.16 – 1.44 (m, 40H), 2.06 – 2.08 (m, 1H), 4.02 (d, ³J = 7.2 Hz, 2H), 7.25 (dd, ³J = 8.5, ⁴J = 2.1 Hz, 2H), 7.57 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 1H), 7.63 (dd, ³J = 8.5, ⁴J = 2.2 Hz, 1H), 7.67 (d, ⁴J = 1.9, 1H), 7.76 – 7.79 (m, 3H), 7.88 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H), 9.86 (s, 1H).

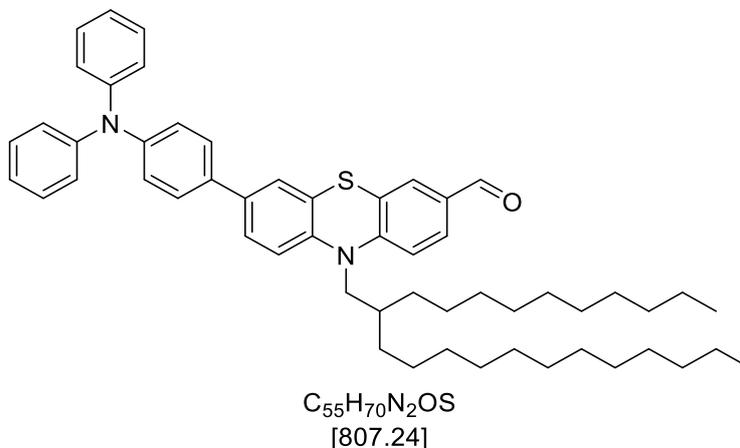
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 14.38 (CH₃), 14.39 (CH₃), 23.4 (2CH₂), 26.91 (CH₂), 26.93 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.46 (CH₂), 30.48 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.74 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 31.5 (CH₃), 32.68 (CH₂), 32.69 (CH₂), 33.1 (CH), 35.4 (CH₂), 52.5 (CH₂), 117.2 (CH), 118.4 (CH), 126.2 (C_{quart}), 126.4 (C_{quart}), 126.6 (CF₃), 126.7 (CH), 127.4 (CH), 127.8 (4CH), 128.9 (CH), 129.3 (C_{quart}), 130.8 (CH), 132.8 (C_{quart}), 135.5 (C_{quart}), 144.2 (C_{quart}), 145.4 (C_{quart}), 151.7 (C_{quart}), 190.5 (CH).

MS (EI) *m/z* (%): 708 ([M]⁺, 100), 341 ([C₂₁H₁₃F₃NOS]⁺, 95), 352 (30).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹): 3049 (w), 2922 (s), 2853 (m), 2722 (w), 1688 (s), 1616 (w), 1603 (w), 1580 (m), 1564 (w), 1553 (w), 1526 (w), 1495 (w), 1464 (s), 1416 (w), 1375 (w), 1323 (s), 1283 (w), 1263 (w), 1250 (w), 1180 (s), 1163 (s), 1125 (s), 1111 (w), 1072 (s), 1045 (w), 1036 (w), 1015 (m), 999 (w), 953 (w), 920 (w), 887 (w), 843 (m), 814 (s), 768 (w), 741 (w), 723 (w), 706 (w), 685 (w), 675 (w), 648 (w), 625 (w).

EA ber. für C₄₄H₆₀F₃NOS [708.0]: C 76.64, H 8.54, N 1.98, S 4.53; gef.: C 74.89, H 8.81, N 1.98, S 4.34.

**10-(2-Decyltetradecyl)-7-(4-(diphenylamino)phenyl)-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd
(3f)**



Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 25:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 77 % (624 mg) in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 25:1): 0.40.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 0.81 – 0.92 (m, 6H), 1.16 – 1.46 (m, 40H), 2.07 – 2.08 (m, 1H), 3.99 (d, ³J = 7.1 Hz, 2H), 7.03 – 7.12 (m, 8H), 7.15 – 7.25 (m, 2H), 7.26 – 7.38 (m, 4H), 7.46 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 1H), 7.52 (dd, ³J = 8.5, ⁴J = 2.2 Hz, 1H), 7.57 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H), 7.66 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.75 (dd, ³J = 8.4, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 9.85 (s, 1H).

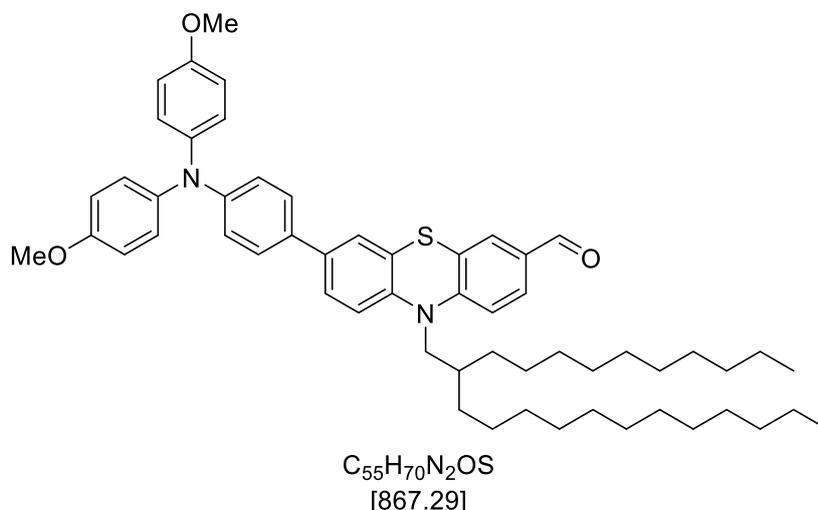
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 14.38 (CH₃), 14.39 (CH₃), 23.4 (2CH₂), 26.91 (CH₂), 26.93 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.46 (CH₂), 30.48 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.74 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 31.5 (CH₃), 32.68 (CH₂), 32.69 (CH₂), 33.1 (CH), 35.4 (CH₂), 52.5 (CH₂), 117.0 (CH), 118.3 (CH), 124.1 (2CH), 124.5 (2CH), 125.3 (4CH), 125.9 (CH), 126.0 (C_{quart}), 126.3 (C_{quart}), 126.5 (CH), 128.0 (2 CH), 128.9 (CH), 130.3 (4CH), 130.7 (CH), 132.5 (C_{quart}), 134.3 (C_{quart}), 136.8 (C_{quart}), 143.9 (C_{quart}), 148.1 (C_{quart}), 148.6 (2C_{quart}), 152.0 (C_{quart}), 190.5 (CH).

MS (EI) m/z (%): 807 ([M]⁺, 100), 483 ([C₃₂H₂₃N₂OS]⁺, 35), 469 ([C₃₁H₂₁N₂OS]⁺, 65), 451 (20), 242 (30), 226 (40).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3059 (w), 3034 (w), 2922 (s), 2851 (s), 2718 (w), 2617 (w), 1688 (s), 1653 (w), 1580 (s), 1558 (m), 1539 (w), 1518 (w), 1491 (s), 1464 (s), 1416 (w), 1393 (w), 1373 (w), 1327 (m), 1312 (w), 1273 (s), 1250 (m), 1198 (s), 1180 (w), 1146 (w), 1103 (w), 1074 (w), 1047 (w), 1028 (w), 1013 (w), 999 (w), 961 (w), 920 (w), 895 (w), 883 (w), 814 (s), 752 (s), 739 (w), 721 (w), 694 (s), 669 (w), 617 (w).

EA ber. für C₅₅H₇₀N₂OS [807.2]: C 81.84, H 8.74, N 3.47, S 3.97; gef.: C 82.06, H 8.98, N 3.51, S 4.14.

7-(4-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)-10-(2-decyltetradecyl)-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (3g)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 5:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 82 % (710 mg) in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 25:1): 0.32.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 0.83 – 0.90 (m, 6H), 1.17 – 1.47 (m, 40H), 2.07 – 2.08 (m, 1H), 3.79 (s, 6H), 3.98 (d, ³*J* = 7.2 Hz, 2H), 6.84 – 6.97 (m, 6H), 7.04 – 7.11 (m, 4H), 7.15 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1H), 7.21 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1H), 7.41 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1H), 7.45 – 7.50 (m, 3H), 7.65 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H), 7.74 (dd, ³*J* = 8.4, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H), 9.84 (s, 1H).

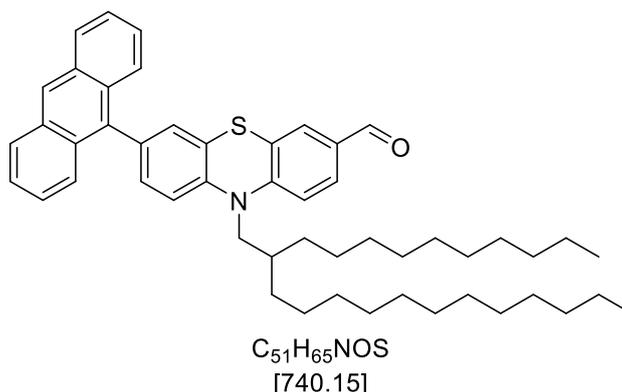
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 14.38 (CH₃), 14.39 (CH₃), 23.4 (2CH₂), 26.91 (CH₂), 26.93 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.46 (CH₂), 30.48 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.74 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 31.5 (CH₂), 32.68 (CH₂), 32.69 (CH₂), 33.1 (CH), 35.4 (CH₂), 52.5 (CH₂), 55.7 (2CH₃), 115.7 (4 CH), 116.9 (CH), 118.3 (CH), 121.0 (2 CH), 125.6 (CH), 126.0 (C_{quart}), 126.2 (CH), 126.3 (C_{quart}), 127.7 (6 CH), 128.9 (CH), 130.7 (CH), 131.9 (C_{quart}), 132.5 (C_{quart}), 137.1 (C_{quart}), 141.5 (2C_{quart}), 143.5 (C_{quart}), 149.3 (C_{quart}), 152.1 (C_{quart}), 157.3 (2C_{quart}), 190.4 (CH).

MS (EI) *m/z* (%): 867 ([M]⁺, 100), 543 ([C₃₄H₂₇N₂O₃S]⁺, 15), 529 ([C₃₃H₂₅N₂O₃S]⁺, 45), 272 (20).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3038 (w), 2995 (w), 2922 (s), 2851 (s), 2722 (w), 1688 (s), 1601 (m), 1580 (m), 1560 (w), 1503 (s), 1460 (s), 1441 (w), 1416 (w), 1375 (w), 1319 (w), 1275 (w), 1238 (s), 1196 (m), 1179 (w), 1165 (w), 1146 (w), 1103 (m), 1009 (w), 918 (w), 895 (w), 883 (w), 826 (s), 816 (s), 871 (w), 727 (w), 721 (w), 694 (w), 687 (w).

EA ber. für C₅₅H₇₀N₂OS [867.3]: C 78.84, H 8.60, N 3.23, S 3.70; gef.: C 79.02, H 8.70, N 3.34, S 3.99.

7-(Anthracen-9-yl)-10-(2-decyltetradecyl)-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (3h)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 20:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 80 % (550 mg) in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 20:1): 0.45.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 0.80 – 0.88 (m, 6H), 1.15 – 1.52 (m, 40H), 2.19 (m, 1H), 4.12 (d, ³*J* = 7.2 Hz, 2H), 7.25 (d, ⁴*J* = 2.0 Hz, 1H), 7.30 (d, ⁴*J* = 2.0 Hz, 1H), 7.33 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 1H), 7.38 – 7.44 (m, 3H), 7.48 – 7.53 (m, 2H), 7.67 (dd, ³*J* = 8.8, ⁴*J* = 1.0 Hz, 2H), 7.71 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H), 7.82 (dd, ³*J* = 8.4, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H), 8.13 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2H), 8.63 (m, 1H), 9.89 (s, 1H).

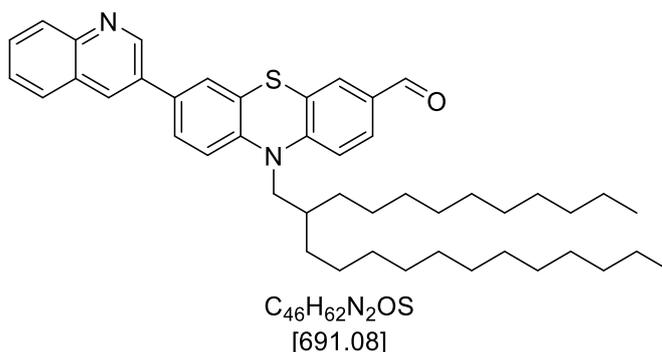
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 14.38 (CH₃), 14.39 (CH₃), 23.4 (2CH₂), 26.91 (CH₂), 26.93 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.46 (CH₂), 30.48 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.74 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 31.5 (CH₃), 32.68 (CH₂), 32.69 (CH₂), 33.2 (CH), 35.4 (CH₂), 52.6 (CH₂), 117.2 (CH), 118.1 (CH), 125.9 (C_{quart}), 126.1 (2CH), 126.5 (C_{quart}), 126.6 (2CH), 127.2 (2CH), 127.7 (2C_{quart}), 129.1 (CH), 129.4 (2 CH), 130.6 (CH), 130.7 (CH), 131.1 (C_{quart}), 131.5 (CH), 132.4 (2C_{quart}), 132.7 (C_{quart}), 134.8 (C_{quart}), 136.3 (C_{quart}), 144.7 (CH), 152.2 (C_{quart}), 190.5 (CH).

MS (EI) *m/z* (%): 740 ([M]⁺, 40), 643 (20), 416 ([C₂₈H₁₈NOS]⁺, 95), 402 ([C₂₇H₁₆NOS]⁺, 50), 384 (30), 320 (20), 208 (20), 110 (20), 85 ([C₆H₁₃]⁺, 15), 71 ([C₅H₁₁]⁺, 20), 57 ([C₄H₉]⁺, 40).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3076 (w), 3049 (w), 3030 (w), 2718 (w), 1688 (s), 1603 (m), 1580 (s), 1562 (w), 1520 (w), 1499 (w), 1464 (s), 1443 (w), 1411 (m), 1393 (w), 1373 (w), 1358 (m), 1339 (w), 1306 (m), 1250 (m), 1198 (s), 1148 (w), 1099 (w), 1042 (w), 1015 (w), 1001 (w), 957 (w), 918 (w), 883 (m), 843 (m), 816 (s), 791 (m), 758 (w), 735 (s), 702 (w), 687 (w), 675 (w).

EA ber. für C₅₁H₆₅NOS [740.2]: C 82.76, H 8.85, N 1.89, S 4.33; gef.: C 82.72, H 8.86, N 1.81, S 4.45.

10-(2-Decyltetradecyl)-7-(chinolin-3-yl)-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (3i)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 2:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 80 % (597 mg) in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 2:1): 0.35.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 0.81 – 0.88 (m, 6H), 1.17 – 1.45 (m, 40H), 2.06 – 2.11 (m, 1H), 4.03 (d, ³J = 7.2 Hz, 2H), 7.26 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H), 7.29 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H), 7.59 – 7.65 (m, 1H), 7.69 (dd, ³J = 6.5, ⁴J = 2.0 Hz, 2H), 7.73 – 7.77 (m, 2H), 7.78 (dd, ³J = 8.4, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.99 – 8.02 (m, 1H), 8.05 – 8.08 (m, 1H), 8.52 – 8.54 (m, 1H), 9.22 (d, ⁴J = 2.4 Hz, 1H), 9.87 (s, 1H).

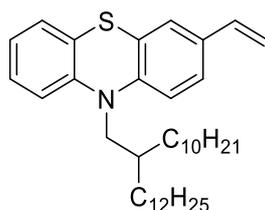
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 14.38 (CH₃), 14.39 (CH₃), 23.4 (2CH₂), 26.91 (CH₂), 26.93 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.46 (CH₂), 30.48 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.74 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 31.5 (CH₃), 32.68 (CH₂), 32.69 (CH₂), 33.2 (CH), 35.5 (CH₂), 52.5 (CH₂), 117.2 (CH), 118.6 (CH), 126.2 (C_{quart}), 126.5 (C_{quart}), 126.8 (CH), 127.5 (CH), 127.8 (CH), 128.9 (CH), 129.0 (C_{quart}), 129.1 (CH), 130.0 (2 CH), 130.8 (CH), 132.7 (C_{quart}), 132.9 (CH), 133.0 (C_{quart}), 134.1 (C_{quart}), 145.1 (C_{quart}), 148.4 (C_{quart}), 150.1 (CH), 151.8 (C_{quart}), 190.5 (CH).

MS (EI) m/z (%): 691 ([M]⁺, 100), 367 ([C₂₃H₁₅N₂OS]⁺, 90), 354 ([C₂₂H₁₃N₂OS]⁺, 45), 335 (30), 325 (15), 184 (20), 57 ([C₄H₉]⁺, 15).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2922 (s), 2851 (s), 2723 (w), 1688 (s), 1603 (m), 1580 (s), 1564 (w), 1555 (w), 1456 (s), 1416 (w), 1396 (w), 1373 (w), 1340 (m), 1308 (w), 1288 (w), 1271 (w), 1250 (m), 1229 (w), 1198 (s), 1161 (w), 1146 (w), 1125 (w), 1101 (w), 1053 (w), 1040 (w), 1015 (w), 999 (w), 962 (w), 957 (w), 887 (w), 878 (w), 858 (w), 816 (s), 785 (m), 750 (s), 737 (w), 723 (m), 704 (w), 687 (w), 638 (w).

EA ber. für C₄₆H₆₂N₂OS [691.1]: C 79.95, H 9.04, N 4.05, S 4.64; gef.: C 79.91, H 9.31, N 4.00, S 4.68.

10-(2-Decyltetradecyl)-3-vinyl-10*H*-phenothiazin (3j)



$C_{38}H_{59}NS$
[561.96]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 82 % (1.39 g) in Form eines farblosen Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan): 0.80.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.83 – 0.95 (m, 6H), 1.18 – 1.47 (m, 40H), 1.95 – 2.02 (m, 1H), 3.85 (d, ³J = 7.2 Hz, 2H), 5.12 (dd, ²J = 10.9, ³J = 1.0 Hz, 1H), 5.69 (dd, ²J = 17.6, ³J = 1.0 Hz, 1H), 6.64 (dd, ³J = 17.6, ³J = 10.9 Hz, 1H), 6.94 (td, ³J = 7.5, ⁴J = 1.2 Hz, 1H), 6.98 – 7.02 (m, 1H), 7.02 – 7.06 (m, 1H), 7.13 – 7.23 (m, 2H), 7.25 – 7.31 (m, 2H).

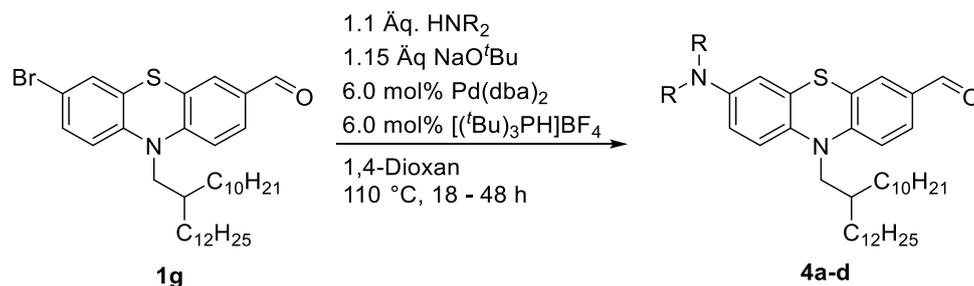
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 14.4 (2CH₃), 23.4 (2CH₂), 26.1 (2CH₃), 26.8 (2CH₂), 30.1 (2CH₂), 32.1 (2CH₂), 32.7 (2CH₂), 35.3 (CH), 52.1 (CH₂), 112.5 (CH), 117.0 (CH), 117.2 (CH), 123.4 (CH), 125.6 (CH), 126.0 (C_{quart}), 126.4 (CH), 126.6 (C_{quart}), 128.1 (CH), 128.3 (CH), 133.2 (C_{quart}), 136.6 (CH), 146.3 (C_{quart}), 146.5 (C_{quart}).

MS (EI) *m/z* (%): 562 ([M]⁺, 100), 238 ([C₁₅H₁₂NS]⁺, 31), 224 ([C₁₄H₁₀NS]⁺, 15), 207 (15), 57 ([C₄H₉]⁺, 3).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹): 3061 (w), 2953 (w), 2920 (s), 2851 (m), 2320 (w), 1628 (w), 1601 (w), 1576 (w), 1495 (w), 1460 (s), 1443 (w), 1412 (w), 1389 (w), 1377 (w), 1337 (w), 1287 (w), 1271 (w), 1250 (m), 1217 (w), 1161 (w), 1132 (w), 1105 (w), 1038 (w), 986 (w), 961 (w), 924 (w), 897 (w), 881 (w), 845 (w), 816 (m), 741 (s), 719 (w), 694 (w), 679 (w), 669 (w).

EA ber. für C₃₈H₅₉NS [562.0]: C 81.22, H 10.58, N 2.49, S 5.71; gef.: C 81.27, H 10.81, N 2.43, S 5.54.

6.5 Allgemeine Synthesevorschrift III für die *Buchwald-Hartwig-Arylaminierung* (AS3)

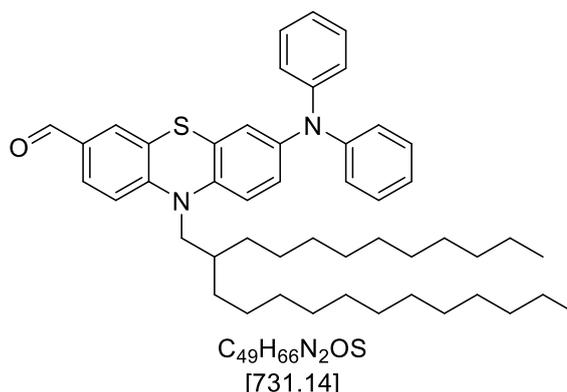


In einem trockenen *Schlenk*-Rohr wurden 0.642 g (1.0 mmol, 1.0 Äq.) von Verbindung **1g**, 1.1 Äq. des jeweiligen sekundärenamins, 0.111 g (1.15 mmol, 1.15 Äq.) Natrium-*tert.*-butoxid, 17 mg (6 mol%) Tri-*tert.*-butylphosphonium-tetrafluoroborat und 35 mg (6 mol%) Bis(dibenzylidenacetone)palladium(0) vorgelegt und dreimal sekuriert. Es folgte die Zugabe von 3 mL trockenem 1,4-Dioxan im Stickstoffgegenstrom. Die Lösung wurde 16 – 48 h lang bei 110 °C gerührt. Nach dünnschichtchromatographischer Reaktionskontrolle wurde das Rohprodukt mit Dichlormethan verdünnt und mit einer gesättigten Natriumsulfit-Lösung gewaschen. Daraufhin wurde die wässrige Phase dreimal mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und an Celite® adsorbiert. Es folgte eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan und Diethylether.

Tabelle 29: Experimentelle Details zur Synthese der Phenothiazine **4a-d**.

Eintrag	Amin	Ausbeute von 4
1	0.219 g 10 <i>H</i> -Phenothiazin	346 mg (48 %) 4a
2	0.186 g Diphenylamin	235 mg (32 %) 4b
3	0.252 g Bis(4-methoxyphenyl)amin	411 mg (52 %) 4c
4	0.110 g Diethylamin	127 mg (20 %) 4d

10-(2-Decyltetradecyl)-7-(diphenylamino)-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd (4b)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS3**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 40:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 32 % (235 mg) in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 40:1): 0.40.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 0.84 – 0.90 (m, 6H), 1.20 – 1.44 (m, 40H), 2.06 – 2.07 (m, 1H), 3.95 (d, ³J = 7.2 Hz, 2H), 6.87 (d, ⁴J = 2.5 Hz, 1H), 6.93 (dd, ³J = 8.7, ⁴J = 2.6 Hz, 1H), 7.01 – 7.05 (m, 6H), 7.07 (d, ³J = 8.8 Hz, 1H), 7.21 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H), 7.26 – 7.31 (m, 4H), 7.61 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.75 (dd, ³J = 8.4, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 9.84 (s, 1H).

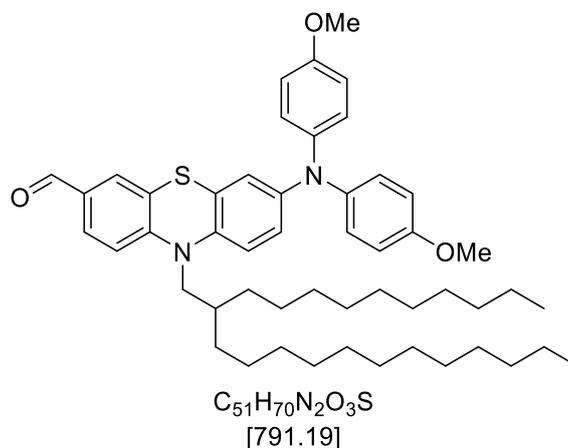
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 14.38 (CH₃), 14.39 (CH₃), 23.4 (CH), 26.74 (CH₂), 26.77 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.46 (CH₂), 30.48 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 31.99 (CH₂), 32.11 (CH₃), 32.66 (CH₂), 32.67 (CH₂), 35.4 (CH), 52.4 (CH₂), 116.9 (CH), 118.7 (CH), 123.7 (2CH), 124.1 (CH), 124.5 (4 CH), 124.7 (CH), 126.0 (C_{quart}), 126.5 (C_{quart}), 128.9 (CH), 130.3 (4CH), 130.7 (CH), 132.4 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 144.8 (C_{quart}), 148.6 (2C_{quart}), 152.2 (C_{quart}), 190.4 (CH).

MS (EI) *m/z* (%): 731 ([M]⁺, 50), 407 ([C₂₆H₁₉N₂OS]⁺, 25), 393 ([C₂₅H₁₇N₂OS]⁺, 100), 57 ([C₄H₉]⁺, 20).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2920 (s), 2851 (m), 2722 (w), 1688 (s), 1593 (s), 1578 (w), 1555 (w), 1491 (m), 1460 (s), 1412 (w), 1371 (w), 1331 (w), 1308 (w), 1296 (w), 1273 (m), 1260 (w), 1250 (w), 1196 (s), 1153 (w), 1142 (w), 1099 (w), 1074 (w), 1028 (w), 999 (w), 957 (w), 920 (w), 897 (w), 870 (w), 814 (m), 750 (s), 719 (w), 694 (s), 650 (w), 633 (w).

EA ber. für C₄₉H₆₆N₂OS [731.1]: C 80.50, H 9.10, N 3.83, S 4.38; gef.: C 80.61, H 9.10, N 3.85, S 4.55.

7-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)-10-(2-decyltetradecyl)-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (4c)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS3**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 20:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 52 % (411 mg) in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 20:1): 0.36.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 0.84 – 0.90 (m, 6H), 1.20 – 1.39 (m, 40H), 2.00 – 2.04 (m, 1H), 3.78 (s, 6H), 3.90 (d, ⁴J = 7.1 Hz, 2H), 6.69 (d, ⁴J = 2.6 Hz, 1H), 6.76 (dd, ³J = 8.8, ⁴J = 2.6 Hz, 1H), 6.85 – 6.91 (m, 4H), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 1H), 6.98 – 7.02 (m, 4H), 7.17 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H), 7.59 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.72 (dd, ³J = 8.4, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 9.82 (s, 1H).

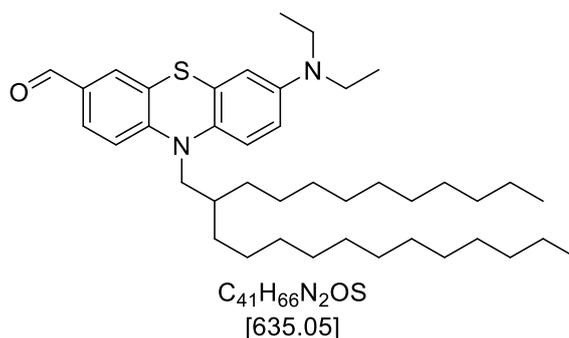
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 14.38 (CH₃), 14.39 (CH₃), 23.4 (CH), 26.74 (CH₂), 26.77 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.46 (CH₂), 30.48 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 31.99 (CH₂), 32.01 (CH₃), 32.66 (CH₂), 32.67 (CH₂), 35.4 (CH), 52.3 (CH₂), 55.7 (2CH₃), 115.6 (4CH), 116.6 (CH), 118.4 (CH), 120.5 (CH), 121.1 (CH), 125.9 (C_{quart}), 126.2 (C_{quart}), 127.0 (4CH), 128.9 (CH), 130.7 (CH), 132.1 (C_{quart}), 138.2 (C_{quart}), 141.7 (2C_{quart}), 146.2 (C_{quart}), 152.5 (C_{quart}), 157.0 (2C_{quart}), 190.3 (CH).

MS (EI) m/z (%): 791 ([M]⁺, 50), 453 ([C₂₇H₂₁N₂O₃S]⁺, 90), 57 ([C₄H₉]⁺, 15).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2922 (m), 2851 (m), 2178 (w), 1686 (m), 1599 (w), 1582 (w), 1551 (w), 1503 (s), 1460 (s), 1441 (w), 1406 (w), 1375 (w), 1321 (w), 1308 (w), 1296 (w), 1238 (s), 1198 (m), 1180 (w), 1169 (w), 1146 (w), 1103 (w), 1038 (m), 1009 (w), 959 (w), 918 (w), 897 (w), 883 (w), 866 (w), 826 (m), 781 (w), 762 (w), 716 (w), 685 (w), 640 (w).

EA ber. für C₅₁H₇₀N₂O₃S [791.2]: C 77.42, H 8.92, N 3.54, S 4.05; gef.: C 77.61, H 8.94, N 3.54, S 4.05.

10-(2-Decyltetradecyl)-7-(diethylamino)-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (4d)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS3**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 15:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 20 % (127 mg) in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 15:1): 0.30.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 0.84 – 0.91 (m, 6H), 1.12 (t, ³J = 7.0 Hz, 6H), 1.19 – 1.42 (m, 40H), 1.98 – 2.04 (m, 1H), 3.34 (q, ³J = 7.0 Hz, 4H), 3.87 (d, ³J = 7.2 Hz, 2H), 6.53 (d, ⁴J = 2.9 Hz, 1H), 6.59 (dd, ³J = 9.0, ⁴J = 2.9 Hz, 1H), 6.94 (d, ³J = 9.0 Hz, 1H), 7.11 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H), 7.59 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.69 (dd, ³J = 8.4, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 9.80 (s, 1H).

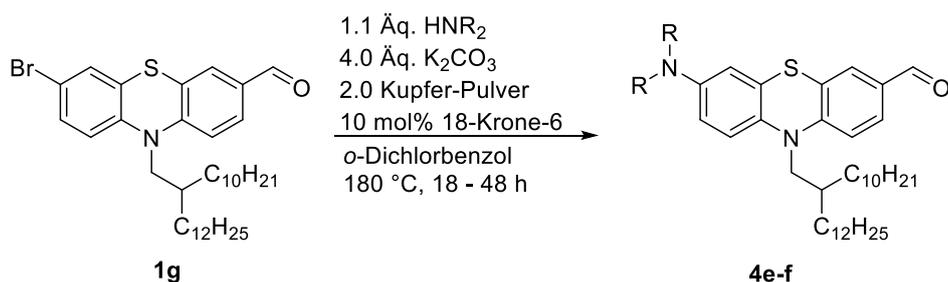
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 12.9 (2CH₃), 14.38 (CH₃), 14.39 (CH₃), 23.4 (CH₂), 26.74 (CH₂), 26.77 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.46 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.74 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 32.00 (CH₂), 32.02 (CH₂), 32.64 (CH₂), 32.66 (CH₂), 35.5 (CH), 45.0 (2CH₂), 52.2 (CH₂), 111.6 (CH), 112.2 (CH), 116.0 (CH), 118.8 (CH), 126.0 (C_{quart}), 126.5 (C_{quart}), 128.7 (CH), 130.7 (CH), 131.5 (C_{quart}), 133.5 (C_{quart}), 147.0 (C_{quart}), 153.2 (C_{quart}), 190.2 (CH).

MS (EI) m/z (%): 634 ([M]⁺, 55), 311 ([C₁₈H₁₉N₂OS]⁺, 25), 297 ([C₁₇H₁₇N₂OS]⁺, 100), 57 ([C₄H₉]⁺, 15).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2957 (w), 2922 (s), 2853 (m), 2711 (w), 2342 (w), 2324 (w), 1684 (m), 1647 (w), 1607 (m), 1582 (m), 1551 (w), 1506 (m), 1477 (s), 1460 (w), 1375 (m), 1354 (w), 1341 (w), 1308 (w), 1250 (m), 1198 (s), 1169 (w), 1146 (w), 1130 (w), 1105 (w), 1076 (w), 1038 (w), 1013 (w), 918 (w), 899 (w), 829 (w), 806 (w), 795 (w), 775 (w).

EA ber. für C₄₁H₆₆N₂OS [635.1]: C 77.54, H 10.48, N 4.41, S 5.05; gef.: C 77.31, H 10.51, N 4.29, S 5.09.

6.6 Allgemeine Synthesevorschrift IV für die Ullmann-Kupplung (AS4)

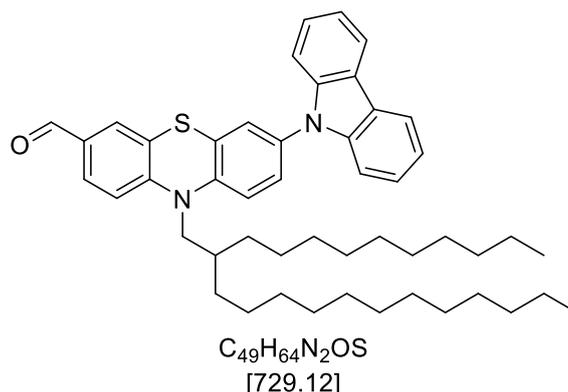


In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurden 0.642 g (1.0 mmol, 1.0 Äq.) von Verbindung **1g**, (1.1 mmol, 1.1 Äq.) des jeweiligen sekundären Amins, 0.553 g (4.0 mmol, 4.0 Äq.) Kaliumcarbonat, 0.127 g (2.0 mmol, 2.0 Äq.) Kupfer-Pulver und 0.026 g (10 mol%) 18-Krone-6 vorgelegt und dreimal sekuriert. Nach der Zugabe von 6 mL *o*-Dichlorbenzol wurde die Lösung 10 min lang mit Stickstoff entgast und anschließend bei 190 °C 18 – 48 h lang gerührt. Nach einer dünnschichtchromatographischen Reaktionskontrolle wurde das Rohprodukt an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Als Laufmittel diente ein *n*-Hexan/Diethylether-Gemisch bzw. ein *n*-Hexan/Dichlormethan-Gemisch.

Tabelle 30: Experimentelle Details zur Synthese der Phenothiazine **4e-f**.

Eintrag	Amin	Ausbeute von 4
1	0.184 g <i>9H</i> -Carbazol	346 mg (64 %) 4e
2	0.219 g Bis(4-nitrophenyl)amin	235 mg (40 %) 4f

7-(9H-Carbazol-9-yl)-10-(2-decyltetradecyl)-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (4e)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS4**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 5:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 64 % (346 mg) in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 5:1): 0.46.

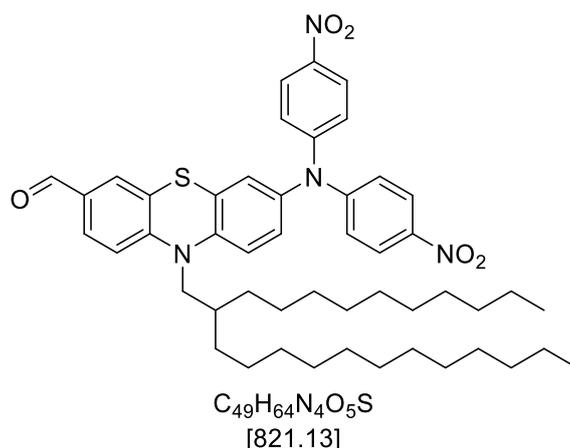
¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 0.79 – 0.90 (m, 6H), 1.19 – 1.46 (m, 40H), 2.10 – 2.17 (m, 1H), 4.08 (d, ³J = 7.2 Hz, 2H), 7.25 – 7.32 (m, 3H), 7.34 – 7.39 (m, 2H), 7.39 – 7.45 (m, 4H), 7.48 (dd, ³J = 8.5, ⁴J = 2.4 Hz, 1H), 7.71 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.80 (dd, ³J = 8.4, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 8.20 (d, ³J = 7.7 Hz, 2H), 9.88 (s, 1H).

¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 14.38 (CH₃), 14.39 (CH₃), 23.4 (CH), 26.74 (CH₂), 26.77 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.46 (CH₂), 30.48 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 31.99 (CH₂), 32.11 (CH₃), 32.66 (CH₂), 32.67 (CH₂), 35.4 (CH), 52.6 (CH₂), 110.5 (2CH), 117.4 (CH), 119.1 (CH), 120.9 (2CH), 121.2 (2CH), 124.2 (2C_{quart}), 126.2 (C_{quart}), 126.7 (CH), 126.9 (2CH), 127.4 (CH), 127.25 (C_{quart}), 129.1 (CH), 130.9 (CH), 132.9 (C_{quart}), 133.9 (C_{quart}), 141.8 (2C_{quart}), 144.5 (C_{quart}), 151.9 (C_{quart}), 190.5 (CH).

MS (EI) m/z (%): 729 ([M]⁺, 100), 405 ([C₂₆H₁₇N₂OS]⁺, 80), 391 ([C₂₅H₁₅N₂OS]⁺, 90), 57 ([C₄H₉]⁺, 20).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2920 (s), 2851 (m), 2153 (m), 2016 (w), 1962 (w), 1684 (s), 1599 (m), 1578 (m), 1501 (w), 1452 (s), 1375 (w), 1333 (m), 1312 (w), 1275 (w), 1229 (m), 1198 (m), 1179 (w), 1148 (w), 1098 (w), 1043 (w), 1001 (w), 918 (w), 883 (w), 818 (m), 748 (s), 723 (s), 650 (w), 642 (w).

7-(Bis(4-nitrophenyl)amino)-10-(2-decyltetradecyl)-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (4f)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS4**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Dichlormethan 1:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 40 % (330 mg) in Form eines roten Öls erhalten werden.

R_f (Dichlormethan): 0.38.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 0.87 (m, 6H), 1.20 – 1.45 (m, 40H), 2.06 – 2.08 (m, 1H), 4.01 (d, ³J = 7.2 Hz, 2H), 7.18 (d, ⁴J = 2.5 Hz, 1H), 7.21 (dd, ³J = 8.6, ⁴J = 2.5 Hz, 1H), 7.26 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H), 7.27 – 7.29 (m, 1H), 7.29 (d, ³J = 9.2 Hz, 4H), 7.65 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.80 (dd, ³J = 8.4, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 8.19 (d, ³J = 9.2 Hz, 4H), 9.86 (s, 1H).

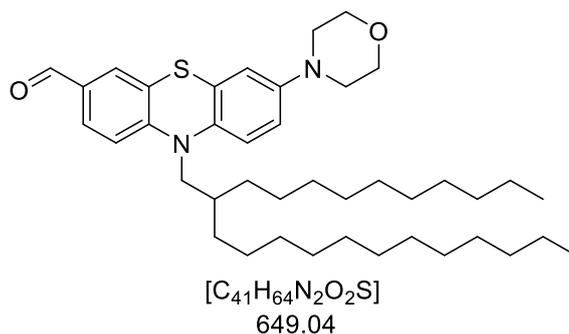
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): 14.38 (CH₃), 14.39 (CH₃), 23.4 (CH₂), 26.74 (CH₂), 26.77 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.46 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.74 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 32.00 (CH₂), 32.02 (CH₂), 32.64 (CH₂), 32.66 (CH₂), 35.5 (CH), 52.6 (CH₂), 117.4 (CH), 119.4 (CH), 123.3 (4CH), 126.0 (C_{quart}), 126.2 (4 CH), 127.4 (CH), 127.7 (C_{quart}), 128.0 (CH), 129.0 (CH), 130.9 (CH), 132.9 (C_{quart}), 141.4 (C_{quart}), 143.6 (2C_{quart}), 144.2 (C_{quart}), 151.6 (C_{quart}), 152.8 (2C_{quart}), 190.5 (CH).

MS (EI) m/z (%): 821 ([M]⁺, 100), 497 ([C₂₆H₁₇N₄O₅S]⁺, 90), 483 ([C₂₅H₁₅N₄O₅S]⁺, 90), 437 (30), 57 ([C₄H₉]⁺, 40).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹): 2922 (m), 2851 (m), 1688 (m), 1595 (m), 1580 (m), 1493 (m), 1460 (m), 1416 (w), 1404 (w), 1375 (w), 1337 (m), 1300 (s), 1279 (s), 1198 (m), 1180 (w), 1157 (w), 1144 (w), 1109 (s), 1042 (w), 1007 (w), 955 (w), 922 (w), 897 (w), 872 (w), 843 (m), 818 (m), 775 (w), 750 (m), 737 (w), 725 (w), 691 (m), 679 (w), 648 (w), 633 (w), 621 (w).

EA ber. für C₄₉H₆₄N₄O₅S [821.1]: C 71.67, H 7.86, N 6.82, S 3.90; gef.: C 71.53, H 7.67, N 6.65, S 3.97.

10-(2-Decyltetradecyl)-7-morpholino-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (4g)



In einem trockenen *Schlenk*-Rohr wurden 0.642 g (1.0 mmol, 1.0 Äq.) von Verbindung **1g**, 0.019 g (10 mol%) Kupfer(I)-iodid, 0.276 g (2.0 mmol, 2.0 Äq.) Kaliumcarbonat und 0.023 g (20 mol%) *L*-Prolin vorgelegt und dreimal sekuriert. Nach der Zugabe von 1.3 mL DMSO wurde die Lösung mit 0.261 g (3.0 mmol, 3.0 Äq.) Morpholin versetzt und 10 min lang mit Stickstoff entgast. Nach einer Reaktionszeit von 24 h bei 100 °C wurde die Lösung auf RT abgekühlt, bevor erneut 0.13 g (1.5 mmol, 1.5 Äq.) Morpholin, 0.138 g (1.0 mmol, 1.0 Äq.) Kaliumcarbonat, 15 mg (10 mol%) Kupferiodid sowie 7 mg (6 mol%) *L*-Prolin im Stickstoffgegenstrom zugegeben wurden. Die Reaktionslösung wurden erneut bei 100 °C 24 h lang gerührt. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches wurde das Rohprodukt mit CH₂Cl₂ verdünnt und dreimal mit Wasser gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Trocknungsmittel filtriert. Das Rohprodukt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem Eluentengemisch bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether (30:1 - 1:1) gereinigt. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 39 % (0.25 g, 0.39 mmol) in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 1:1): 0.35.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 0.83 – 0.92 (m, 6H), 1.18 – 1.45 (m, 40H), 1.96 – 2.02 (m, 1H), 3.07 – 3.09 (m, 4H), 3.73 – 3.78 (m, 4H), 3.90 (d, ³J = 7.2 Hz, 2H), 6.79 (d, ⁴J = 2.8 Hz, 1H), 6.85 (dd, ³J = 8.9, ⁴J = 2.8 Hz, 1H), 7.01 (d, ³J = 8.9 Hz, 1H), 7.14 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H), 7.61 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.71 (dd, ³J = 8.4, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 9.81 (s, 1H).

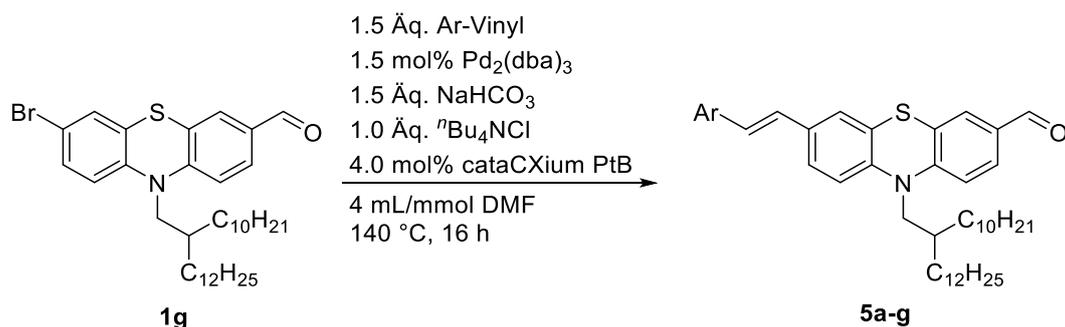
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 14.38 (CH₃), 14.39 (CH₃), 23.4 (2CH₂), 26.78 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.46 (CH₂), 30.48 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.59 (CH₂), 30.60 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.74 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.99 (CH₂), 32.00 (CH₂), 32.02 (CH₂), 32.64 (CH₂), 32.66 (CH₂), 35.5 (CH), 50.3 (2CH₂), 52.3 (CH₂), 67.3 (2 CH₂), 115.3 (CH), 115.7 (CH), 116.3 (CH), 118.4 (CH), 126.1 (C_{quart}), 126.3 (C_{quart}), 128.7 (CH), 130.7 (CH), 131.9 (C_{quart}), 137.1 (C_{quart}), 149.3 (C_{quart}), 152.8 (C_{quart}), 190.3 (CH).

MS (EI) *m/z* (%): 649 ([M]⁺, 55), 325 ([C₁₈H₁₇N₂O₂S]⁺, 35), 311 ([C₁₇H₁₅N₂O₂S]⁺, 100), 57 ([C₄H₉]⁺, 15).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2953 (w), 2920 (s), 2851 (s), 2718 (w), 2162 (w), 1684 (s), 1603 (m), 1582 (m), 1553 (w), 1503 (m), 1474 (s), 1464 (s), 1451 (w), 1414 (w), 1375 (w), 1333 (w), 1310 (w), 1283 (w), 1254 (m), 1229 (s), 1198 (s), 1146 (w), 1123 (m), 1070 (w), 1061 (w), 1036 (w), 1026 (w), 1003 (w), 953 (s), 920 (w), 897 (w), 870 (w), 845 (w), 812 (m), 746 (m), 721 (m), 691 (w), 648 (w), 629 (w).

EA ber. für C₄₁H₆₄N₂O₂S [649.0]: C 75.87, H 76.03, N 4.32, S 4.94; gef.: C 76.03, H 10.06, N 4.41, S 5.05.

6.7 Allgemeine Synthesevorschrift V für die Heck-Kupplung (AS5)

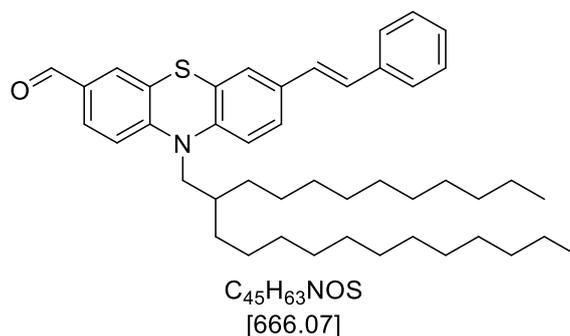


In einem trockenen *Schlenk*-Rohr wurden 0.321 g (0.5 mmol, 1.0 Äq.) von Verbindung **1g**, 6.8 mg (1.5 mol%) Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0), 0.063 g (0.75 mmol, 1.5 Äq.) Natriumbicarbonat, 0.139 g (0.5 mmol, 1.0 Äq.) Tetrabutylammoniumchlorid, 6.0 mg (4.0 mol%) cataCXium®PtB sowie 1.5 Äq. der Vinylverbindung vorgelegt und dreimal sekuriert. Die Komponenten wurden daraufhin in 2 mL trockenem DMF gelöst bevor die Lösung 16 h lang bei 140 °C gerührt wurde. Nach einer dünnschichtchromatographischen Reaktionskontrolle wurde das Rohprodukt an Celite® adsorbiert. Es folgte eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch bestehend aus *n*-Hexan und Diethylether.

Tabelle 31: Experimentelle Details zur Darstellung der vinylierten Phenothiazine **5a-g**.

Eintrag	Styrol	Ausbeute von 5
1	0.078 g (0.085 mL) Styrol	463 mg (82 %) 5a
2	0.101 g (0.101 mL) 4-Methoxystyrol	330 mg (78 %) 5b
3	0.096 g (0.096 mL) 4-Cyanostyrol	291 mg (92 %) 5c
4	0.111 g (0.096 mL) 4-Nitrostyrol	303 mg (86 %) 5d
5	0.129 g (0.110 mL) 4-Trifluormethylstyrol	294 mg (80 %) 5e
6	0.203 g <i>N,N</i> -Diphenyl-4-vinylanilin	312 mg (74 %) 5f
7	0.310 g 10-(2-Decyltetradecyl)-3-vinyl-10 <i>H</i> -phenothiazin	899 mg (80 %) 5g

(E)-10-(2-Decyltetradecyl)-7-styryl-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (5a)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS5**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 35:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 82 % (271 mg) in Form eines hellgelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 30:1): 0.35.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.81 – 0.92 (m, 6H), 1.13 – 1.51 (m, 40H), 1.98 – 2.04 (m, 1H), 3.99 (d, ³J = 7.2 Hz, 2H), 7.13 (d, ³J = 8.2 Hz, 1H), 7.17 – 7.19 (m, 2H), 7.20 – 7.29 (m, 2H), 7.32 – 7.40 (m, 2H), 7.43 – 7.49 (m, 2H), 7.55 – 7.61 (m, 2H), 7.66 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.75 (dd, ³J = 8.4, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 9.85 (s, 1H).

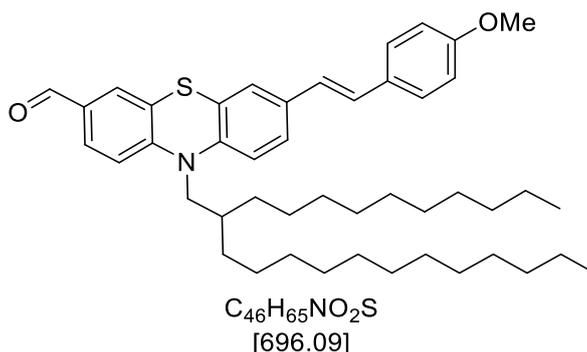
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 14.38 (CH₃), 14.39 (CH₃), 23.4 (CH), 26.72 (CH₂), 26.76 (CH₂), 30.42 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.47 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 31.9 (CH₂), 32.11 (CH₃), 32.67 (CH₂), 32.68 (CH₂), 52.5 (CH₂), 117.1 (CH), 118.1 (C_{quart}), 125.85 (CH), 125.9 (CH), 126.2 (C_{quart}), 127.1 (CH), 127.3 (2CH), 127.9 (CH), 128.3 (CH), 128.7 (CH), 128.8 (CH), 129.5 (2CH), 130.7 (CH), 132.6 (C_{quart}), 134.3 (C_{quart}), 138.4 (C_{quart}), 144.3 (C_{quart}), 151.9 (C_{quart}), 190.5 (CH).

MS (EI) m/z (%): 666 ([M]⁺, 80), 342 ([C₂₂H₁₆NOS]⁺, 100), 328 ([C₂₁H₁₄NOS]⁺, 45), 310 (30), 57 ([C₄H₉]⁺, 25).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3663 (w), 2990 (w), 2955 (w), 2920 (s), 2851 (m), 2722 (w), 1688 (s), 1599 (m), 1578 (s), 1564 (w), 1553 (w), 1495 (w), 1462 (s), 1404 (w), 1377 (w), 1337 (m), 1304 (m), 1281 (w), 1248 (m), 1198 (s), 1155 (w), 1146 (w), 1101 (w), 1057 (w), 1028 (w), 957 (m), 918 (w), 895 (w), 883 (w), 845 (w), 810 (m), 750 (m), 735 (w), 719 (m), 691 (s), 648 (w), 625 (w).

EA ber. für C₅₀H₆₄N₄O₄S [666.1]: C 81.15, H 9.53, N 2.10, S 4.81; gef.: C 81.17, H 9.38, N 2.05, S 4.65.

(E)-10-(2-Decyltetradecyl)-7-(4-methoxystyryl)-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (5b)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS5**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 35:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 78 % (277 mg) in Form eines hellgelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 20:1): 0.40.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 0.84 – 0.90 (m, 6H), 1.19 – 1.41 (m, 40H), 2.00 – 2.03 (m, 1H), 3.98 (d, ³J = 7.2 Hz, 2H), 6.93 (d, 2H), 7.01 (d, ³J = 16.4 Hz, 1H), 7.10 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H), 7.13 (d, ³J = 16.4 Hz, 1H), 7.21 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H), 7.40 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 1H), 7.42 (dd, ³J = 8.5, ⁴J = 2.1 Hz, 1H), 7.51 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H), 7.65 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.74 (dd, ³J = 8.4, ⁴J = 2.3 Hz, 1H), 9.85 (s, 1H).

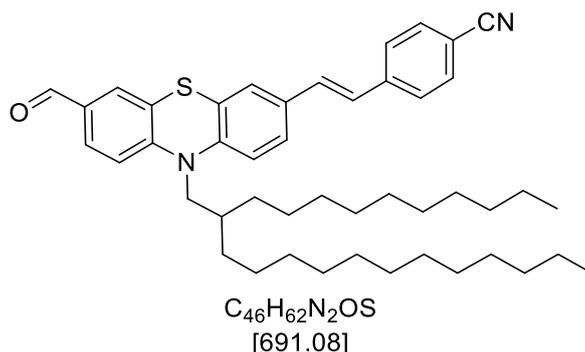
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 14.37 (CH₃), 14.39 (CH₃), 23.4 (CH), 26.72 (CH₂), 26.76 (CH₂), 30.42 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.47 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 31.9 (CH₂), 32.11 (CH₃), 32.67 (CH₂), 32.68 (CH₂), 52.4 (CH₂), 55.6 (CH₃), 115.0 (2CH), 117.0 (CH), 118.1 (CH), 125.59 (CH), 125.64 (CH), 125.8 (C_{quart}), 126.3 (C_{quart}), 126.7 (CH), 128.4 (CH), 128.5 (2CH), 128.8 (CH), 130.7 (CH), 131.1 (C_{quart}), 132.5 (C_{quart}), 134.7 (C_{quart}), 143.9 (C_{quart}), 152.0 (C_{quart}), 160.4 (C_{quart}), 190.5 (CH).

MS (EI) *m/z* (%): 692 ([M]⁺, 95), 372 ([C₂₃H₁₈NO₂S]⁺, 85), 358 ([C₂₂H₁₆NO₂S]⁺, 75), 340 (20), 57 ([C₄H₉]⁺, 30).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3015 (w), 2999 (w), 2922 (s), 2851 (s), 2716 (w), 1688 (s), 1599 (m), 1578 (m), 1564 (w), 1551 (w), 1510 (s), 1464 (s), 1443 (w), 1416 (w), 1404 (w), 1373 (w), 1339 (w), 1302 (w), 1290 (w), 1248 (s), 1198 (s), 1173 (m), 1146 (w), 1101 (w), 1036 (m), 1003 (w), 959 (w), 918 (w), 895 (w), 883 (w), 849 (w), 822 (s), 772 (w), 746 (w).

EA ber. für C₄₆H₆₅NO₂S [696.1]: C 79.37, H 9.41, N 2.01, S 4.61; gef.: C 79.16, H 9.43, N 1.99, S 4.51.

(E)-4-(2-(10-(2-Decyltetradecyl)-7-formyl-10H-phenothiazin-3-yl)vinyl)benzonitril (5c)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS5**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 5:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 82 % (290 mg) in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 4:1): 0.30.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.81 – 0.92 (m, 6H), 1.15 – 1.52 (m, 40H), 2.02 – 2.05 (m, 1H), 4.00 (d, ³J = 7.2 Hz, 2H), 7.16 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H), 7.22 – 7.25 (m, 1H), 7.27 (d, ³J = 16.4 Hz, 1H), 7.39 (d, ³J = 16.4 Hz, 1H), 7.48 – 7.54 (m, 2H), 7.66 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.71 – 7.81 (m, 5H), 9.86 (s, 1H).

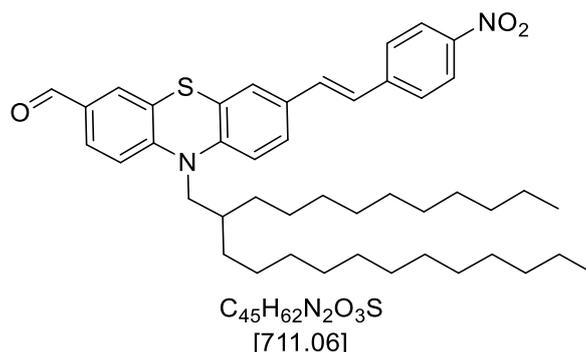
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 14.37 (CH₃), 14.39 (CH₃), 23.4 (CH), 26.72 (CH₂), 26.76 (CH₂), 30.42 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.47 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 31.9 (CH₂), 32.11 (CH₃), 32.67 (CH₂), 32.68 (CH₂), 52.5 (CH₂), 111.1 (C_{quart}), 117.2 (CH), 118.2 (CH), 119.5 (C_{quart}), 126.0 (C_{quart}), 126.2 (C_{quart}), 126.3 (CH), 126.8 (CH), 127.8 (CH), 127.9 (2CH), 128.8 (CH), 130.8 (CH), 131.7 (CH), 132.7 (C_{quart}), 133.3 (2 CH), 133.4 (C_{quart}), 143.1 (C_{quart}), 145.2 (C_{quart}), 151.7 (C_{quart}), 190.5 (CH).

MS (EI) *m/z* (%): 691 ([M]⁺, 70), 367 ([C₂₃H₁₅N₂OS]⁺, 100), 353 ([C₂₂H₁₃N₂OS]⁺, 45), 335 (40), 57 ([C₄H₉]⁺, 15).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹): 2949 (w), 2922 (s), 2851 (s), 2725 (w), 2222 (m), 1684 (s), 1634 (w), 1597 (s), 1578 (s), 1551 (m), 1506 (m), 1464 (s), 1416 (w), 1344 (m), 1283 (m), 1263 (w), 1250 (w), 1219 (w), 1196 (s), 1173 (m), 1146 (w), 1101 (w), 968 (m), 918 (w), 905 (w), 893 (w), 868 (w), 824 (s), 806 (w), 756 (w), 725 (w), 712 (w), 683 (w), 648 (w).

EA ber. für C₄₆H₆₂N₂OS [691.1]: C 79.95, H 9.04, N 4.05, S 4.64; gef.: C 79.89, H 9.26, N 3.86, S 4.39.

(E)-10-(2-Decyltetradecyl)-7-(4-nitrostyryl)-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (4d)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS5**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 5:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 86 % (303 mg) in Form eines roten Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 5:1): 0.35.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.80 – 0.91 (m, 6H), 1.17 – 1.48 (m, 40H), 1.98 – 2.04 (m, 1H), 4.01 (d, ³J = 7.2 Hz, 2H), 7.15 – 7.20 (m, 1H), 7.25 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H), 7.35 (d, ³J = 16.4 Hz, 1H), 7.46 (d, ³J = 16.4 Hz, 1H), 7.52 – 7.57 (m, 2H), 7.67 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.77 (dd, ³J = 8.4, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.84 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H), 8.23 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H), 9.86 (s, 1H).

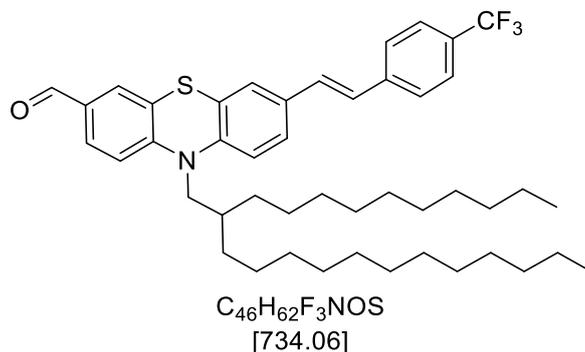
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 14.38 (CH₃), 14.40 (CH₃), 23.4 (CH), 26.72 (CH₂), 26.76 (CH₂), 30.42 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.47 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 31.9 (CH₂), 32.11 (CH₃), 32.67 (CH₂), 32.68 (CH₂), 52.2 (CH₂), 117.2 (CH), 118.2 (C_{quart}), 124.8 (2CH), 126.0 (C_{quart}), 126.1 (C_{quart}), 126.3 (CH), 126.4 (CH), 126.6 (CH), 127.9 (2CH), 128.0 (CH), 128.9 (CH), 130.8 (CH), 132.7 (CH), 132.8 (C_{quart}), 133.3 (C_{quart}), 145.3 (C_{quart}), 145.4 (C_{quart}), 147.5 (C_{quart}), 190.5 (CH).

MS (EI) *m/z* (%): 711 ([M]⁺, 65), 387 ([C₂₂H₁₅N₂O₃S]⁺, 100), 373 ([C₂₁H₁₃N₂O₃S]⁺, 30), 355 (20), 57 ([C₄H₉]⁺, 25).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2951 (w), 2922 (m), 2851 (m), 1684 (s), 1591 (w), 1576 (m), 1564 (w), 1551 (w), 1504 (m), 1460 (s), 1335 (s), 1325 (w), 1285 (m), 1265 (w), 1250 (w), 1219 (w), 1196 (s), 1163 (w), 1148 (w), 1107 (m), 968 (w), 918 (w), 905 (w), 864 (w), 837 (w), 818 (w), 808 (w), 746 (w), 719 (w), 691 (w).

EA ber. für C₄₅H₆₂N₂O₃S [711.1]: C 76.01, H 8.79, N 4.07, S 4.51; gef.: C 76.31, H 9.15, N 3.94, S 4.47.

**(E)-10-(2-Decyltetradecyl)-7-(4-(trifluoromethyl)styryl)-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd
(5e)**



Die Synthese erfolgte gemäß **AS5**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 25:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 80 % (294 mg) in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 20:1): 0.30.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): 0.81 – 0.92 (m, 6H), 1.14 – 1.50 (m, 40H), 1.97 – 2.03 (m, 1H), 3.98 (d, ³J = 7.2 Hz, 2H), 7.14 (d, ³J = 8.3 Hz, 1H), 7.22 (d, ³J = 8.6 Hz, 1H), 7.30 (d, ³J = 9.1 Hz, 1H), 7.46 – 7.53 (m, 2H), 7.64 – 7.72 (m, 3H), 7.73 – 7.83 (m, 4H), 9.85 (s, 1H).

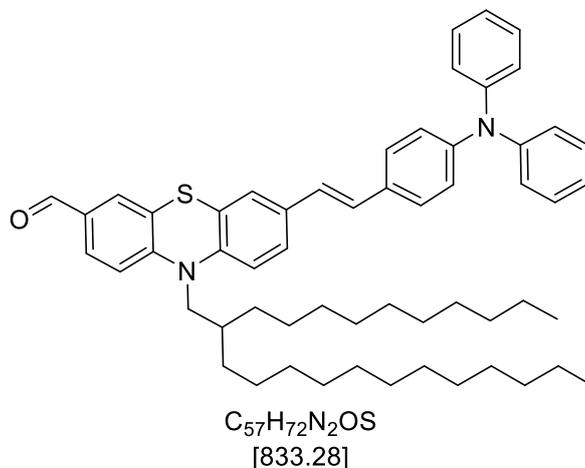
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 14.38 (CH₃), 14.40 (CH₃), 23.3 (CH), 26.70 (CH₂), 26.74 (CH₂), 30.42 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.47 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 31.9 (CH₂), 32.11 (CH₃), 32.66 (CH₂), 32.67 (CH₂), 35.5 (CH), 52.5 (CH₂), 117.1 (CH), 118.1 (CH), 125.9 (C_{quart}), 126.2 (CH), 126.2 (C_{quart}), 126.4 (CF₃), 126.9 (CH), 127.6 (2CH), 127.7 (CH), 128.8 (CH), 129.0 (C_{quart}), 130.78 (2 CH), 130.82 (CH), 132.7 (C_{quart}), 133.6 (C_{quart}), 142.5 (C_{quart}), 144.9 (C_{quart}), 151.7 (C_{quart}), 190.4 (CH).

MS (EI) m/z (%): 734 ([M]⁺, 75), 410 ([C₂₃H₁₅F₃NOS]⁺, 100), 397 ([C₂₂H₁₃F₃NOS]⁺, 35), 378 (30), 173 (30).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2922 (m), 2853 (m), 2725 (w), 1688 (m), 1612 (w), 1599 (m), 1578 (m), 1553 (w), 1499 (w), 1462 (s), 1416 (w), 1373 (w), 1321 (s), 1283 (w), 1248 (w), 1196 (m), 1186 (w), 1161 (w), 1107 (s), 1067 (s), 1043 (w), 1015 (m), 968 (w), 949 (w), 918 (w), 895 (w), 864 (w), 826 (m), 812 (w), 739 (w), 718 (m), 685 (w), 658 (w).

EA ber. für C₄₆H₆₂F₃NOS [734.1]: C 75.27, H 8.51, N 1.91, S 4.37; gef.: C 75.23, H 8.79, N 1.87, S 4.29.

**(E)-10-(2-Decyltetradecyl)-7-(4-(diphenylamino)styryl)-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd
(5f)**



Die Synthese erfolgte gemäß **AS5**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 35:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 74 % (312 mg) in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 35:1): 0.30.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.82 – 0.93 (m, 6H), 1.16 – 1.53 (m, 40H), 2.06 - 2.08 (m, 1H), 3.98 (d, ³J = 7.2 Hz, 1H), 6.96 – 7.04 (m, 2H), 7.05 – 7.15 (m, 9H), 7.22 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H), 7.27 – 7.36 (m, 4H), 7.39 – 7.45 (m, 2H), 7.46 – 7.53 (m, 2H), 7.65 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.75 (dd, ³J = 8.4, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 9.85 (s, 1H).

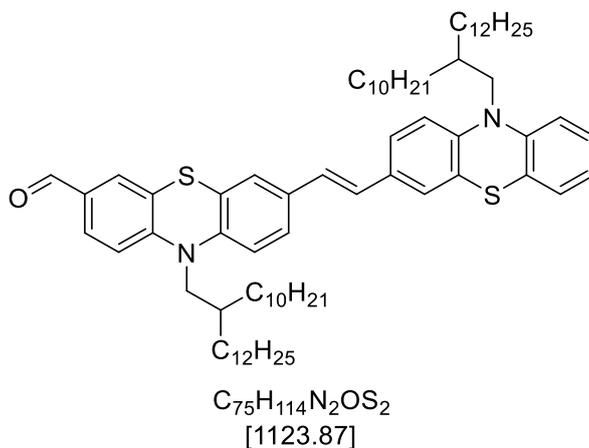
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 14.39 (CH₃), 14.40 (CH₃), 23.4 (CH), 26.74 (CH₂), 26.78 (CH₂), 30.42 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.47 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 31.9 (CH₂), 32.11 (CH₃), 32.66 (CH₂), 32.67 (CH₂), 35.4 (CH), 52.5 (CH₂), 117.0 (CH), 118.1 (C_{quart}), 123.9 (CH), 124.03 (CH), 124.06 (2CH), 124.3 (2CH), 125.26 (4CH), 125.7 (CH), 125.8 (C_{quart}), 126.9 (CH), 128.2 (CH), 128.3 (2 CH), 130.3 (4 CH), 130.6 (CH), 130.7 (CH), 132.5 (C_{quart}), 132.8 (C_{quart}), 134.6 (C_{quart}), 144.0 (C_{quart}), 148.2 (C_{quart}), 148.5 (2C_{quart}), 151.9 (C_{quart}), 190.4 (CH).

MS (EI) m/z (%): 833 ([M]⁺, 2), 591 (55), 268 (100), 255 (50), 236 (30).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3026 (w), 2922 (s), 2851 (m), 2722 (w), 1688 (s), 1589 (s), 1578 (w), 1564 (w), 1506 (s), 1493 (s), 1464 (s), 1416 (w), 1404 (w), 1373 (w), 1329 (m), 1312 (m), 1288 (s), 1198 (s), 1177 (w), 1153 (w), 1146 (w), 1101 (w), 1074 (w), 1028 (w), 999 (w), 959 (m), 941 (w), 918 (w), 895 (w), 881 (w), 853 (w), 820 (s), 752 (s), 723 (s), 694 (s).

EA ber. für C₅₇H₇₂N₂OS [833.3]: C 82.16, H 8.71, N 3.36, S 3.85; gef.: C 82.11, H 8.79, N 3.27, S 3.87.

(E)-10-(2-Decyltetradecyl)-7-(2-(10-(2-decyltetradecyl)-10H-phenothiazin-3-yl)vinyl)-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (5g)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS5**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 30:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 80 % (899 mg) in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 30:1): 0.30.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.82 – 0.92 (m, 12H), 1.16 – 1.53 (m, 80H), 1.97 – 2.03 (m, 1H), 3.86 (d, ³J = 7.1 Hz, 2H), 3.95 (d, ³J = 7.2 Hz, 2H), 6.91 – 6.99 (m, 1H), 7.00 – 7.10 (m, 4H), 7.13 – 7.23 (m, 3H), 7.34 – 7.42 (m, 3H), 7.63 (d, ³J = 1.9 Hz, 1H), 7.73 (dd, ³J = 8.4, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 9.84 (s, 1H).

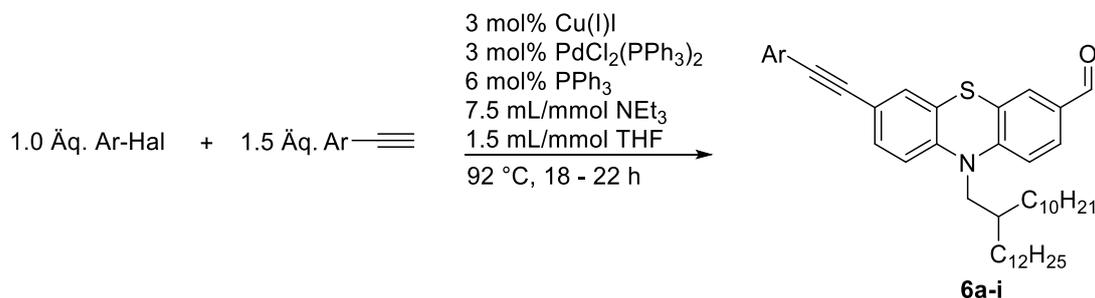
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 14.4 (4CH₃), 23.4 (4CH₂), 26.7 (2CH₂), 26.8 (CH₂), 26.8 (2CH₂), 26.9 (2CH₂), 31.9 (2CH₂), 32.1 (4CH₂), 32.7 (4CH₂), 35.3 (CH₂), 35.4 (CH₂), 52.1 (CH₂), 52.5 (CH₂), 117.0 (CH), 117.2 (CH), 118.1 (C_{quart}), 123.4 (CH), 125.66 (C_{quart}), 125.69 (C_{quart}), 125.8 (CH), 125.9 (CH), 126.2 (CH), 126.3 (CH), 126.7 (2CH), 126.9 (CH), 127.5 (C_{quart}), 128.2 (CH), 128.27 (CH), 128.34 (CH), 128.8 (CH), 130.7 (CH), 132.5 (C_{quart}), 133.1 (C_{quart}), 134.5 (C_{quart}), 144.0 (C_{quart}), 145.9 (C_{quart}), 146.5 (C_{quart}), 151.9 (C_{quart}), 190.4 (CH).

MALDI-MS (*m/z*): 1123.17 [M]⁺.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3015 (w), 2920 (s), 2851 (m), 2718 (w), 1692 (m), 1643 (w), 1597 (w), 1578 (w), 1564 (w), 1555 (w), 1499 (w), 1460 (s), 1443 (w), 1412 (w), 1400 (w), 1375 (w), 1339 (m), 1308 (w), 1285 (w), 1248 (m), 1198 (s), 1161 (w), 1146 (w), 1132 (w), 1101 (w), 1038 (w), 999 (w), 955 (w), 920 (w), 895 (w), 876 (w), 845 (w), 814 (m), 745 (s), 719 (m), 685 (w), 640 (w), 633 (w), 615 (w).

MS(ESI-HRMS) *m/z* ber. für [C₇₅H₁₁₄N₂OS₂+H⁺]: 1123.8445; gef.: 1123.8427.

6.8 Allgemeine Synthesevorschrift VI zur Darstellung der alkylierten Phenothiazinaldehyde (AS6)



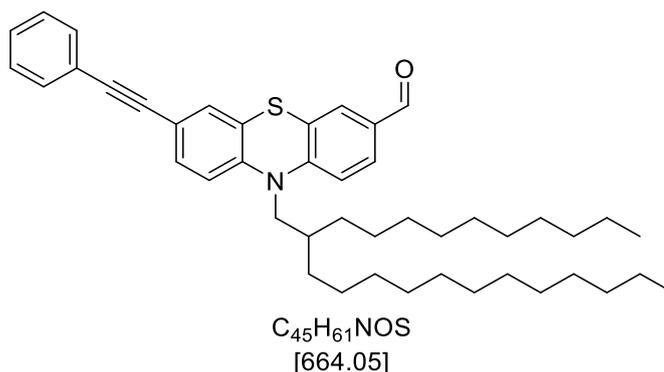
In einem trockenen *Schlenk*-Rohr wurden (1.0 mmol, 1.0 Äq.) des jeweiligen Arylhalogenids oder 0.640 g (1.0 mmol, 1.0 Äq.) von 7-Brom-10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd (**1g**), 9.12 mg (0.03 mmol, 3 mol%) Kupfer(I)-iodid, 15.7 mg (0.06 mmol, 6 mol%) Triphenylphosphan, 21 mg (0.03 mmol, 3 mol%) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid, und 1.5 Äq. des jeweiligen Arylacetylen bzw. 0.880 g (1.5 mmol, 1.5 Äq.) von Verbindung **1i** vorgelegt und sekuriert. Es folgte die Zugabe von 7.5 mL trockenem TEA sowie 1.5 mL trockenem THF im Stickstoffgegenstrom. Die Suspension wurde 10 min lang mit Stickstoff entgast und anschließend bei 92 °C 18 h lang gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktionslösung mit 9 mL einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung versetzt und für weitere 15 min bei RT gerührt. Anschließend wurde die wässrige Phase dreimal mit CH₂Cl₂ gewaschen und die vereinigten organischen Phasen mit wasserfreiem MgSO₄ getrocknet. Nach der Filtration des Trockenmittels wurde das Rohprodukt an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

Tabelle 32: Experimentelle Details zur Darstellung der Alkin-verbrückten Phenothiazine **6a-i**.

Eintrag	Arylhalogenid	Arylacetylen	Ausbeute von 6
1	0.640 g 1g	0.17 mL Phenylacetylen	540 mg (81 %) 6a
2	0.640 g 1g	0.20 g 4-Methoxyphenylacetylen	570 mg (82 %) 6b
3	0.640 g 1g	0.19 g 4-Cyanophenylacetylen	332 mg (48 %) 6c
4	0.640 g 1g	0.22 mL 1-Ethynyl-4-(trifluoromethyl)benzol	400 mg (55 %) 6d

5	0.640 g 1g	0.400 g	650 mg (78 %) 6e
	4-Ethynyl- <i>N,N</i> -diphenylanilin		
6	0.250 g	0.880 g 1i	605 mg (84 %) 6f
	4-Iodnitrobenzol		
7	0.610 g	0.880 g 1i	460 mg (46 %) 6g
	3-Brom-10-(2-decyltetradecyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin		
8	0.410 g	0.880 g 1i	390 mg (43 %) 6h
	1-(4-Bromophenyl)-1,2,2-triphenylethylen		
9	0.614 g	0.840 g	190mg (53 %) 6i
	3-Brom-10-(2-decyltetradecyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin	10-(2-Decyltetradecyl)-3-ethynyl-10 <i>H</i> -phenothiazin	

10-(2-Decyltetradecyl)-7-(phenylethynyl)-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (6a)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 30:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 81 % (540 mg) in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 20:1): 0.35.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.80 – 0.94 (m, 6H), 1.18 – 1.44 (m, 40H), 1.94 – 2.03 (m, 1H), 3.97 (d, ³J = 7.2 Hz, 2H), 7.13 (d, ⁴J = 8.5 Hz, 1H), 7.22 (d, ⁴J = 8.5 Hz, 1H), 7.31 (d, ³J = 1.9 Hz, 1H), 7.34 – 7.47 (m, 4H), 7.48 – 7.57 (m, 2H), 7.64 (d, ³J = 1.9 Hz, 1H), 7.76 (dd, ³J = 8.4, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 9.86 (s, 1H).

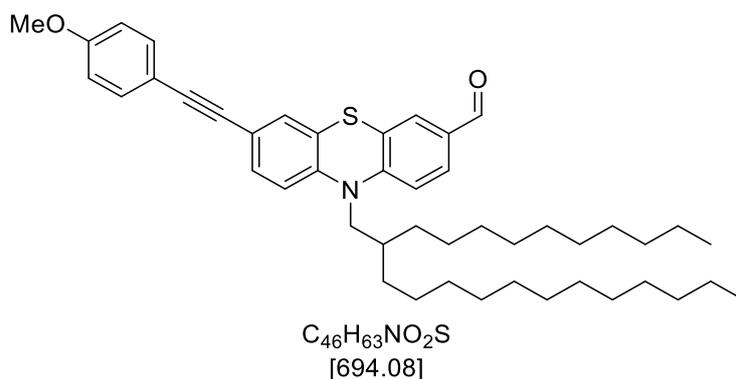
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 14.4 (2CH₃), 23.4 (2CH₂), 26.7 (2CH₂), 29.4 (CH₂), 29.5 (CH₂), 29.7 (CH₂), 29.8 (CH₂), 30.2 (CH₂), 30.26 (2CH₂), 30.29 (2CH₂), 30.39 (2CH₂), 30.43 (CH₂), 31.9 (2CH₂), 32.7 (2 CH₂), 35.4 (CH), 52.5 (CH₂), 89.2 (C_{quart}), 90.4 (C_{quart}), 117.3 (CH), 118.0 (CH), 119.1 (C_{quart}), 124.1 (C_{quart}), 125.8 (C_{quart}), 126.0 (C_{quart}), 128.9 (CH), 129.3 (CH), 129.4 (2CH), 130.8 (CH), 130.8 (CH), 132.0 (CH), 132.2 (2CH), 132.9 (C_{quart}), 145.3 (C_{quart}), 151.5 (C_{quart}), 190.5 (CH).

MS (EI) *m/z* (%): 666 (13), 665 (36), 664 ([M]⁺, 84), 341 (24), 340 ([C₂₂H₁₄NOS]⁺, 100), 328 (18), 327 (50), 326 ([C₂₁H₁₂NOS]⁺, 40), 308 (36), 298 (19), 240 (15), 57 ([C₄H₉]⁺, 15).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3053 (w), 2920 (s), 2851 (s), 2718 (w), 2193 (w), 1692 (s), 1597 (m), 1578 (s), 1562 (m), 1547 (m), 1501 (m), 1489 (m), 1460 (s), 1443 (m), 1416 (m), 1396 (m), 1373 (m), 1339 (m), 1304 (m), 1267 (m), 1246 (m), 1198 (s), 1148 (m), 1098 (m), 1069 (m), 1055 (m), 1042 (m), 1026 (m), 999 (w), 984 (w), 912 (m), 881 (m), 816 (s), 754 (s), 739 (m), 721 (m), 689 (s), 667 (m), 642 (m), 629 (m).

EA ber. für C₄₅H₆₁NOS [664.1]: C 81.39, H 9.29, N 2.11, S 4.83; gef.: C 81.39, H 9.36, N 2.03, S 4.82.

**10-(2-Decyltetradecyl)-7-((4-methoxyphenyl)ethynyl)-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd
(6b)**



Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 15:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 81 % (570 mg) in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 10:1): 0.26.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 0.82 – 0.95 (m, 6H), 1.23 – 1.50 (m, 40H), 1.95 – 2.03 (m, 1H), 3.84 (s, 3H), 3.98 (d, ³*J* = 7.2 Hz, 2H), 6.91 – 7.02 (m, 2H), 7.12 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1H), 7.23 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1H), 7.29 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H), 7.37 (dd, ³*J* = 8.4, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H), 7.42 – 7.51 (m, 2H), 7.65 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H), 7.76 (dd, ³*J* = 8.4, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H), 9.86 (s, 1H).

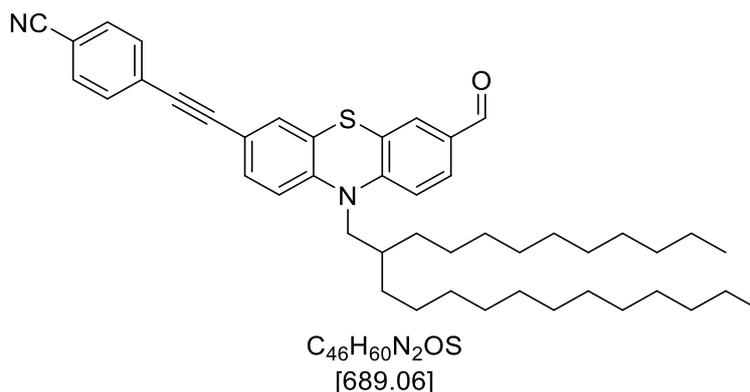
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 14.4 (2CH₃), 23.4 (2CH₂), 26.69 (CH₂), 26.71 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.7 (CH₂), 30.0 (CH₂), 30.3 (CH₂), 30.39 (2CH₂), 30.44 (2CH₂), 30.56 (2CH₂), 30.57 (2CH₂), 31.9 (2CH₂), 32.7 (2 CH₂), 35.4 (CH), 52.5 (CH₂), 55.7 (CH₃), 87.7 (C_{quart}), 90.5 (C_{quart}), 115.1 (2CH), 116.0 (C_{quart}), 117.3 (CH), 118.0 (C_{quart}), 119.6 (C_{quart}), 125.8 (C_{quart}), 126.1 (C_{quart}), 128.9 (CH), 130.6 (CH), 130.7 (CH), 131.7 (CH), 132.8 (CH), 133.7 (2CH), 145.0 (C_{quart}), 151.6 (C_{quart}), 160.9 (C_{quart}), 190.5 (CH).

MS (EI) *m/z* (%): 694 ([M]⁺, 29), 397 (27), 396 (100), 395 (15), 382 (13), 381 (52), 370 ([C₂₃H₁₆NO₂S]⁺, 28), 366 (22), 365 (72), 357 (17), 356 ([C₂₂H₁₄NO₂S]⁺, 15), 350 (19), 349 (12), 338 (14), 289 (31), 288 (24), 276 (14), 275 (25), 273 (13), 263 (13), 262 (23), 251 (30), 247 (23), 245 (15), 176 (16), 167 (13), 145 (13), 138 (24), 133 (13), 132 (12), 121 (21), 57 ([C₄H₉]⁺, 13).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2953 (w), 2922 (s), 2851 (m), 2722 (w), 1688 (m), 1597 (m), 1578 (m), 1562 (w), 1547 (w), 1512 (s), 1460 (s), 1414 (w), 1396 (w), 1373 (w), 1339 (m), 1302 (m), 1288 (m), 1265 (m), 1246 (s), 1198 (s), 1173 (m), 1148 (m), 1105 (w), 1032 (m), 920 (w), 881 (w), 829 (s), 816 (m), 748 (w), 737 (w), 719 (w), 702 (w), 687 (w), 648 (w), 627 (w).

EA ber. für C₄₆H₆₃NO₂S [694.1]: C 79.60, H 9.15, N 2.02, S 4.62; gef.: C 79.74, H 9.29, N 1.92, S 4.78.

4-((10-(2-Decyltetradecyl)-7-formyl-10H-phenothiazin-3-yl)ethynyl)benzonitril (6c)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 20:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 48 % (330 mg) in Form eines orangen Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 3:1): 0.40.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.82 – 0.94 (m, 6H), 1.13 – 1.61 (m, 40H), 1.96 – 2.04 (m, 1H), 3.99 (d, ³J = 7.2 Hz, 2H), 7.17 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H), 7.25 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H), 7.37 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.45 (dd, ³J = 8.4, ⁴J = 2.0 Hz, 1H), 7.66 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.68 – 7.74 (m, 2H), 7.77 (dd, ³J = 8.4, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.79 – 7.85 (m, 2H), 9.87 (s, 1H).

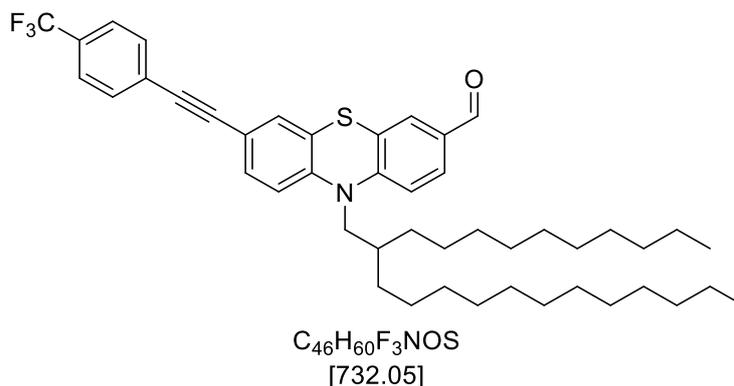
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 14.4 (2CH₃), 23.4 (2CH₂), 26.69 (CH₂), 26.71 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.7 (CH₂), 30.0 (CH₂), 30.3 (CH₂), 30.40 (2CH₂), 30.44 (2CH₂), 30.55 (2CH₂), 30.57 (2CH₂), 31.9 (2CH₂), 32.7 (2CH₂), 35.4 (CH), 52.5 (CH₂), 89.0 (C_{quart}), 93.4 (C_{quart}), 112.4 (C_{quart}), 117.5 (2CH), 118.1 (C_{quart}), 119.0 (C_{quart}), 125.97 (C_{quart}), 125.99 (C_{quart}), 128.8 (C_{quart}), 129.0 (CH), 130.8 (CH), 131.1 (CH), 132.3 (CH), 132.9 (2CH), 133.0 (C_{quart}), 133.2 (2CH), 146.1 (C_{quart}), 151.3 (C_{quart}), 190.5 (CH).

MALDI-MS (m/z): 688.55 [M]⁺.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2922 (s), 2851 (m), 2725 (w), 2226 (w), 2201 (w), 1688 (m), 1595 (m), 1578 (w), 1564 (m), 1557 (w), 1503 (w), 1460 (s), 1396 (w), 1375 (w), 1339 (m), 1306 (w), 1269 (m), 1248 (m), 1198 (s), 1148 (w), 1119 (w), 1101 (w), 1084 (w), 1055 (w), 1042 (w), 1018 (w), 999 (w), 968 (w), 918 (w), 995 (w), 883 (w), 868 (w), 837 (m), 818 (m), 787 (w), 773 (m), 739 (m), 721 (m), 694 (w), 637 (w).

EA ber. für C₄₆H₆₀N₂OS [689.1]: C 80.18, H 8.78, N 4.07, S 4.65; gef.: C 80.36, H 8.80, N 4.11, S 4.70.

10-(2-Decyltetradecyl)-7-((4-(trifluoromethyl)phenyl)ethynyl)-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (6d)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 30:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 55 % (400 mg) in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 10:1): 0.28.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 0.81 – 0.93 (m, 6H), 1.16 – 1.40 (m, 40H), 1.97 – 2.02 (m, 1H), 3.99 (d, ³*J* = 7.2 Hz, 2H), 7.16 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1H), 7.24 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1H), 7.37 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H), 7.45 (dd, ³*J* = 8.4, ⁴*J* = 2.0 Hz, 1H), 7.66 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H), 7.70 – 7.80 (m, 5H), 9.87 (s, 1H).

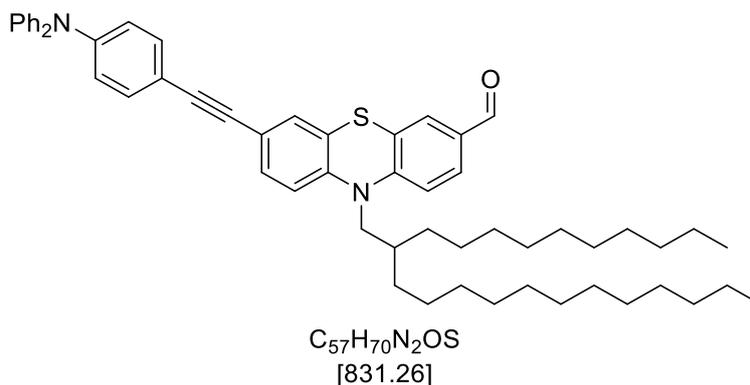
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 14.4 (2CH₃), 23.4 (2CH₂), 26.68 (CH₂), 26.71 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.7 (CH₂), 30.0 (CH₂), 30.3 (CH₂), 30.40 (2CH₂), 30.44 (2CH₂), 30.55 (2CH₂), 30.57 (2CH₂), 31.88 (CH₂), 31.90 (CH₂), 32.7 (2CH₂), 35.4 (CH), 52.5 (CH₂), 89.0 (C_{quart}), 91.9 (C_{quart}), 117.5 (CH), 118.1 (CH), 118.3 (C_{quart}), 125.98 (C_{quart}), 126.00 (C_{quart}), 126.3 (CF₃), 128.3 (2CH), 129.0 (CH), 130.0 (C_{quart}), 130.4 (C_{quart}), 130.8 (CH), 131.1 (CH), 132.3 (CH), 132.8 (2CH), 133.0 (C_{quart}), 145.9 (C_{quart}), 151.4 (C_{quart}), 190.5 (CH).

MALDI-MS (*m/z*): 731.55 [M]⁺.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2922 (m), 2853 (m), 2726 (w), 2683 (w), 2224 (w), 1692 (m), 1614 (w), 1599 (w), 1578 (m), 1562 (w), 1547 (w), 1518 (w), 1494 (w), 1460 (s), 1396 (w), 1373 (w), 1321 (s), 1269 (m), 1246 (m), 1198 (m), 1167 (m), 1150 (m), 1126 (s), 1105 (m), 1065 (s), 1016 (m), 968 (w), 953 (w), 920 (w), 883 (w), 841 (m), 818 (m), 748 (w), 735 (m), 721 (m), 704 (w), 687 (w), 671 (w), 640 (w).

EA ber. für C₄₆H₆₀F₃NOS [723.1]: C 75.47, H 8.26, N 1.91, S 4.38; gef.: C 75.38, H 8.23, N 1.87, S 4.20.

10-(2-Decyltetradecyl)-7-((4-(diphenylamino)phenyl)ethynyl)-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (6e)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 20:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 78 % (650 mg) in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 10:1): 0.39.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.82 – 0.92 (m, 6H), 1.15 – 1.54 (m, 40H), 1.97 – 2.04 (m, 1H), 3.98 (d, ³J = 7.2 Hz, 2H), 6.91 – 7.02 (m, 2H), 7.05 – 7.17 (m, 7H), 7.23 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H), 7.29 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.30 – 7.42 (m, 7H), 7.65 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.76 (dd, ³J = 8.4, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 9.85 (s, 1H).

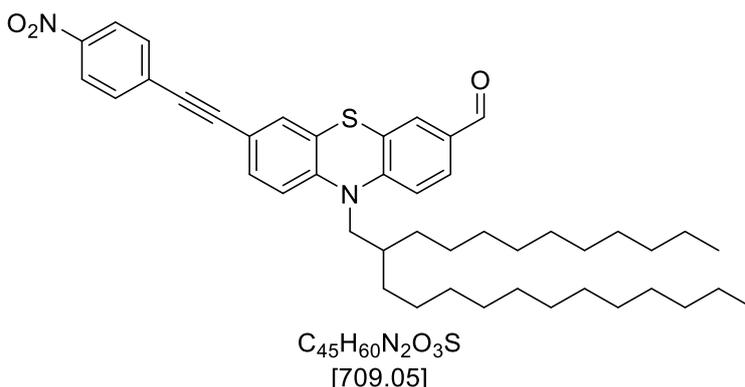
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 14.4 (2CH₃), 23.4 (2CH₂), 26.72 (CH₂), 26.68 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.7 (CH₂), 30.0 (CH₂), 30.3 (CH₂), 30.40 (2CH₂), 30.44 (2CH₂), 30.55 (2CH₂), 30.56 (2CH₂), 31.91 (CH₂), 31.89 (CH₂), 32.7 (2CH₂), 35.4 (CH), 52.5 (CH₂), 88.4 (C_{quart}), 90.8 (C_{quart}), 116.8 (C_{quart}), 117.3 (CH), 118.0 (CH), 119.6 (C_{quart}), 122.7 (2CH), 124.8 (2CH), 125.8 (C_{quart}), 125.95 (4CH), 126.05 (C_{quart}), 129.0 (CH), 130.4 (4CH), 130.6 (CH), 130.7 (CH), 131.8 (CH), 132.8 (C_{quart}), 133.3 (2CH), 145.0 (C_{quart}), 148.0 (2C_{quart}), 149.0 (C_{quart}), 151.6 (C_{quart}), 190.5 (CH).

MALDI-MS (*m/z*): 830.68 [M]⁺.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3080 (w), 3061 (w), 3024 (w), 2922 (w), 2851 (m), 2722 (w), 1692 (m), 1589 (m), 1589 (m), 1576 (m), 1562 (w), 1547 (w), 1508 (s), 1493 (s), 1460 (s), 1416 (w), 1396 (w), 1373 (w), 1331 (m), 1314 (m), 1273 (s), 1248 (m), 1099 (w), 1074 (w), 1028 (w), 999 (w), 964 (w), 920 (w), 895 (w), 881 (w), 818 (m), 752 (s), 721 (m), 694 (s), 662 (w), 648 (w), 617 (m).

EA ber. für C₅₇H₇₀N₂OS [831.3]: C 82.36, H 8.49, N 3.37, S 3.86; gef.: C 82.42, H 8.38, N 3.25, S 3.79.

10-(2-Decyltetradecyl)-7-((4-nitrophenyl)ethynyl)-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (6f)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 20:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 84 % (600 mg) in Form eines roten Harzes erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 10:1): 0.25.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 0.84 – 0.90 (m, 6H), 1.21 – 1.43 (m, 40H), 1.97 – 2.03 (m, 1H), 4.00 (d, ³*J* = 7.2 Hz, 2H), 7.18 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1H), 7.25 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1H), 7.40 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H), 7.48 (dd, ³*J* = 8.4, ⁴*J* = 2.0 Hz, 1H), 7.66 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H), 7.73 – 7.84 (m, 3H), 8.24 – 8.33 (m, 2H), 9.87 (s, 1H).

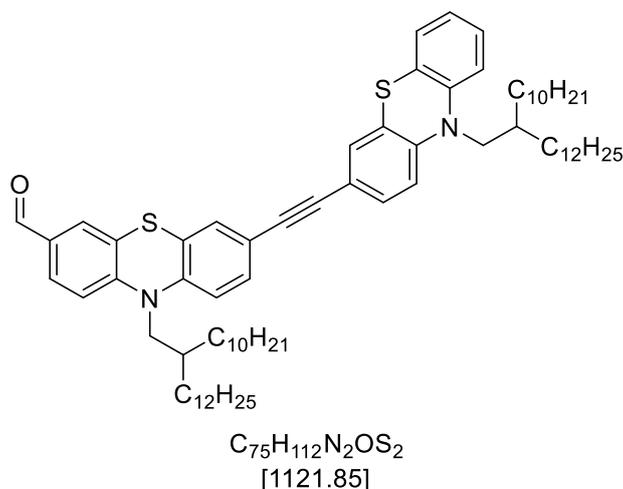
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 14.4 (2CH₃), 23.4 (2CH₂), 26.70 (CH₂), 26.68 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.7 (CH₂), 30.0 (CH₂), 30.3 (CH₂), 30.40 (2CH₂), 30.44 (2CH₂), 30.55 (2CH₂), 30.57 (2CH₂), 31.9 (CH₂), 32.7 (2 CH₂), 35.4 (CH), 52.2 (CH₂), 52.4 (CH₂), 88.8 (C_{quart}), 94.4 (C_{quart}), 117.5 (CH), 117.9 (CH), 118.1 (C_{quart}), 124.6 (2CH), 125.96 (C_{quart}), 126.02 (C_{quart}), 129.0 (CH), 130.8 (CH), 130.9 (C_{quart}), 131.2 (CH), 132.5 (CH), 133.0 (C_{quart}), 133.1 (2CH), 146.3 (C_{quart}), 148.0 (C_{quart}), 151.3 (C_{quart}), 190.5 (CH).

MS (EI) *m/z* (%): 709 ([M]⁺, 85), 386 (27), 385 ([C₂₂H₁₃N₂O₃S]⁺, 100), 373 (19), 372 (46), 371 ([C₂₁H₁₁N₂O₃S]⁺, 21), 353 (30), 339 ([C₂₂H₁₃NOS]⁺, 14), 325 (13), 307 (13), 71 (11), 57 ([C₄H₉]⁺, 16).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2955 (w), 2920 (m), 2851 (m), 2801 (w), 2752 (w), 2731 (w), 2683 (w), 2666 (w), 2652 (w), 2629 (w), 2438 (w), 2230 (w), 1875 (w), 1788 (w), 1778 (w), 1753 (w), 1680 (s), 1641 (w), 1593 (m), 1576 (m), 1547 (w), 1508 (s), 1487 (w), 1460 (m), 1396 (w), 1337 (s), 1304 (m), 1275 (w), 1246 (m), 1231 (m), 1200 (s), 1179 (w), 1152 (m), 1105 (m), 912 (w), 901 (w), 856 (s), 814 (s), 766 (w), 748 (m), 721 (m), 689 (m).

EA ber. für C₄₅H₆₀N₂O₃S [709.1]: C 76.23, H 8.53, N 3.95, S 4.52; gef.: C 76.45, H 8.70, N 3.86, S 4.32.

10-(2-Decyltetradecyl)-7-((10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)ethynyl)-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd (6g)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 70:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 46 % (510 mg) in Form eines gelben Harzes erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 15:1): 0.41.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 0.85 – 0.90 (m, 12H), 1.15 – 1.46 (m, 80H), 1.97 – 2.03 (m, 2H), 3.87 (d, ³*J* = 7.1 Hz, 2H), 3.97 (d, ³*J* = 7.2 Hz, 2H), 6.91 – 7.41 (m, 11H), 7.64 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H), 7.75 (dd, ³*J* = 8.4, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H), 9.86 (s, 1H).

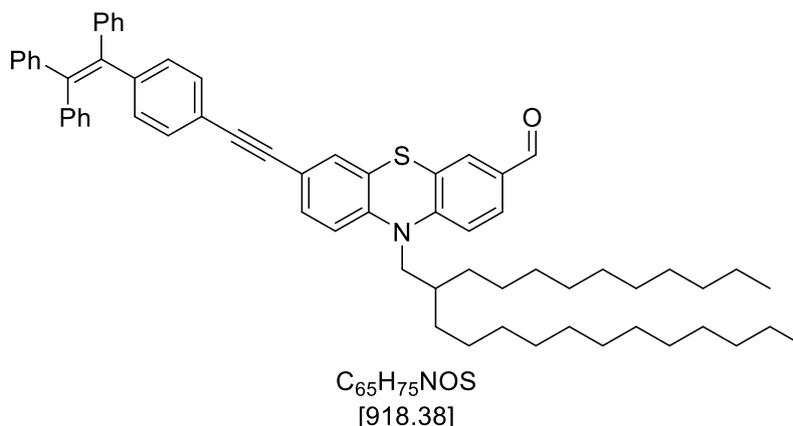
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 14.4 (4CH₃), 23.4 (4CH₂), 26.69 (CH₂), 26.74 (CH₂), 26.77 (CH₂), 26.83 (CH₂), 29.4 (2CH₂), 29.5 (2CH₂), 29.70 (2CH₂), 29.72 (2CH₂), 30.00 (2CH₂), 30.01 (2CH₂), 30.2 (2CH₂), 30.4 (4CH₂), 30.5 (4CH₂), 30.6 (2CH₂), 31.91 (CH₂), 31.93 (CH₂), 32.05 (CH₂), 32.08 (CH₂), 32.7 (4CH₂), 35.3 (CH), 35.4 (CH), 52.1 (CH₂), 52.5 (CH₂), 89.0 (C_{quart}), 90.0 (C_{quart}), 117.1 (CH), 117.3 (CH), 117.5 (CH), 117.9 (C_{quart}), 118.0 (CH), 119.4 (C_{quart}), 123.8 (CH), 125.6 (C_{quart}), 125.8 (C_{quart}), 126.0 (C_{quart}), 126.6 (C_{quart}), 128.2 (CH), 128.4 (CH), 128.9 (CH), 130.6 (CH), 130.7 (CH), 130.8 (CH), 131.6 (CH), 131.8 (CH), 132.8 (C_{quart}), 145.1 (C_{quart}), 146.1 (C_{quart}), 146.9 (C_{quart}), 151.6 (C_{quart}), 190.5 (CH).

MALDI-MS (*m/z*): 1120.86 [M]⁺.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2951 (w), 2920 (s), 2851 (s), 1692 (m), 1503 (w), 1460 (s), 1375 (w), 1339 (m), 1306 (w), 1263 (m), 1250 (m), 1198 (s), 1148 (m), 1101 (w), 1040 (w), 881 (w), 814 (m), 745 (m), 721 (m).

EA ber. für C₇₅H₁₁₂N₂OS₂ [1121.9]: C 80.30, H 10.06, N 2.50, S 5.72; gef.: C 80.30, H 9.99, N 2.42, S 5.68.

10-(2-Decyltetradecyl)-7-((4-(1,2,2-triphenylvinyl)phenyl)ethynyl)-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (6h)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 70:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 43 % (390 mg) in Form eines gelben Harzes erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 10:1): 0.27.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 0.82 – 0.93 (m, 6H), 1.08 – 1.60 (m, 40H), 1.92 – 2.04 (m, 1H), 3.98 (d, ³*J* = 7.2 Hz, 2H), 7.00 – 7.43 (m, 22H), 7.36 (dd, ³*J* = 8.4, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H), 7.65 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H), 7.76 (dd, ³*J* = 8.4, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H), 9.85 (s, 1H).

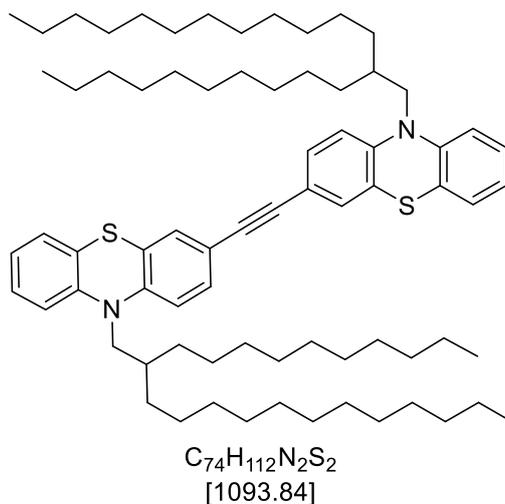
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 14.4 (2CH₃), 23.4 (2CH₂), 26.7 (2CH₂), 30.3 – 30.6 (12CH₂), 31.9 (CH₂), 32.7 (2CH₂), 35.4 (CH), 89.5 (C_{quart}), 90.5 (C_{quart}), 117.36 (CH), 117.40 (CH), 117.9 (C_{quart}), 119.1 (C_{quart}), 122.0 (C_{quart}), 125.8 (C_{quart}), 126.0 (C_{quart}), 127.49 (C_{quart}), 127.54 (CH), 127.60 (CH), 127.64 (C_{quart}), 128.6 (2 CH), 128.68 (2 CH), 128.72 (2 CH), 129.0 (CH), 130.74 (CH), 130.79 (CH), 131.6 (2CH), 131.90 (2 CH), 131.94 (2CH), 132.0 (2CH), 132.19 (2 CH), 132.23 (CH), 132.9 (C_{quart}), 141.3 (C_{quart}), 142.8 (C_{quart}), 144.2 (CH), 144.4 (C_{quart}), 145.0 (CH), 145.3 (C_{quart}), 151.5 (C_{quart}), 190.5 (CH).

MALDI-MS (*m/z*): 917.72 [M]⁺.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3053 (w), 3026 (w), 2922 (s), 2851 (s), 2722 (w), 1692 (m), 1597 (m), 1578 (m), 1562 (w), 1508 (m), 1491 (w), 1462 (s), 1443 (m), 1416 (w), 1396 (w), 1373 (w), 1339 (m), 1304 (w), 1267 (m), 1246 (m), 1198 (s), 1150 (w), 1099 (w), 1074 (w), 1030 (w), 918 (w), 893 (w), 881 (w), 851 (w), 820 (m), 762 (m), 733 (m), 721 (m), 696 (s), 664 (w), 644 (w), 629 (m), 602 (m).

EA ber. für C₆₅H₇₅NOS [918.4]: C 85.01, H 8.23, N 1.53, S 3.49; gef.: C 85.09, H 8.27, N 1.46, S 3.52.

1,2-Bis(10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)ethin (6i)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Dichlormethan 100:5. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 54 % (190 mg) in Form eines gelben Harzes erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Dichlormethan 100:1): 0.25.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 0.82 – 0.93 (m, 12H), 1.16 – 1.49 (m, 80H), 1.97 – 2.03 (m, 2H), 3.88 (d, ³*J* = 7.2 Hz, 4H), 6.95 – 6.99 (m, 2H), 7.04 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2H), 7.05 – 7.08 (m, 2H), 7.16 (dd, ³*J* = 7.6, ⁴*J* = 1.5 Hz, 2H), 7.19 – 7.23 (m, 2H), 7.26 (d, ³*J* = 1.9 Hz, 2H), 7.32 (dd, ³*J* = 8.5, ⁴*J* = 1.9 Hz, 2H).

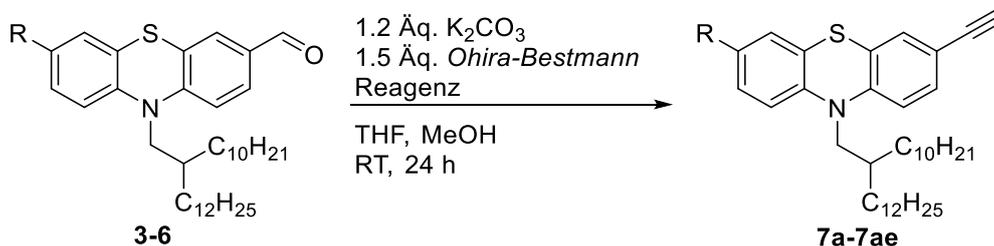
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 14.4 (4CH₃), 23.4 (4CH₂), 26.7 (4CH₂), 29.4 (2CH₂), 29.46 (2CH₂), 29.49 (2CH₂), 29.7 (2CH₂), 29.9 (2CH₂), 30.2 (2CH₂), 30.40 (4CH₂), 30.43 (4CH₂), 30.6 (4CH₂), 31.9 (4CH₂), 32.7 (4CH₂), 35.3 (2CH), 52.1 (2CH₂), 89.4 (2C_{quart}), 117.1 (2CH), 117.4 (2CH), 118.1 (C_{quart}), 123.8 (2CH), 125.7 (2C_{quart}), 126.6 (2C_{quart}), 128.2 (CH), 128.4 (2 CH), 130.5 (2CH), 131.5 (2CH), 146.2 (2C_{quart}), 146.8 (2C_{quart}).

MALDI-MS (*m/z*): 1093 [M]⁺.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2951 (w), 2920 (s), 2851 (s), 1595 (w), 1578 (w), 1497 (m), 1460 (s), 1445 (w), 1396 (w), 1337 (w), 1294 (w), 1283 (w), 1250 (m), 1215 (w), 1152 (w), 1132 (w), 1103 (w), 1038 (w), 926 (w), 881 (w), 864 (w), 814 (s), 743 (s), 721 (w), 686 (w), 679 (w), 631 (w).

EA ber. für C₇₄H₁₁₂N₂S₂ [1093.8]: C 81.26, H 10.32, N 2.56, S 5.86; gef.: C 81.35, H 10.44, N 2.43, S 5.58.

6.9 Allgemeine Synthesevorschrift VII zur Darstellung der terminalen Alkine via *Ohira-Bestmann*-Reaktion (AS7)



In einem trockenen *Schlenk*-Rohr wurden 1.0 Äq. der Aldehyde **3-6** sowie 1.2 Äq. Kaliumcarbonat vorgelegt und sekuriert. Das Gemisch wurde anschließend in 5 mL/mmol THF und 5 mL/mmol Methanol suspendiert. Es folgte die Zugabe von 1.5 Äq. Dimethyl (1-diazo-2-oxopropyl)phosphonat (*Ohira-Bestmann*-Reagenz) im Stickstoffgegenstrom. Die Reaktionsmischung wurde bei RT 24 h lang gerührt. Nach einer dünnschichtchromatographischen Reaktionskontrolle wurde das Rohprodukt mit dest. Wasser verdünnt und mit Diethylether versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde anschließend dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach der Filtration des Trockenmittels wurde das Rohprodukt an Celite® adsorbiert. Es folgte eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit einem Eluentengemisch bestehend aus *n*-Hexan und Diethylether.

Tabelle 33: Experimentelle Details zur Synthese der alkylierten Phenothiazine **7a-7ae**.

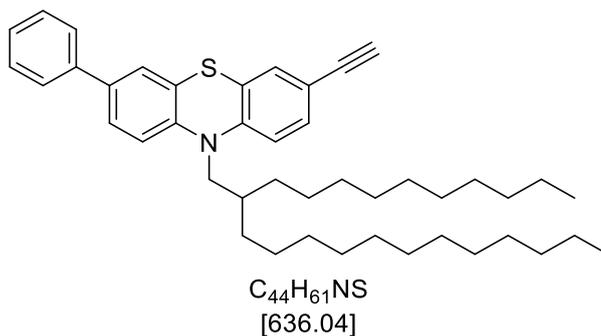
Eintrag	Aldehyd	K ₂ CO ₃	<i>Ohira-Bestmann</i> Reagenz	THF	MeOH	7
1	0.500 g (0.78 mmol) 3a	0.129 g (0.94 mmol)	0.26 mL (1.17 mmol)	3.9 mL	3.9 mL	0.210 g (40 %) 7a
2	0.400 g (0.60 mmol) 3b	0.100 g (0.72 mmol)	0.14 mL (0.90 mmol)	3.0 mL	3.0 mL	0.250 g (62 %) 7b
3	0.300 g (0.45 mmol) 3c	0.074 g (0.54 mmol)	0.10 mL (0.68 mmol)	2.3 mL	2.3 mL	0.100 g (30 %) 7c
4	0.300 g (0.44 mmol) 3d	0.073 g (0.53 mmol)	0.09 mL (0.60 mmol)	2.2 mL	2.2 mL	0.180 g (60 %) 7d

5	0.400 g (0.56 mmol)	0.092 g (0.67 mmol)	0.13 mL (0.84 mmol)	2.8 mL	2.8 mL	0.243 g (61 %)
	3e					7e
6	0.316 g (0.40 mmol)	0.110 g (0.80 mmol)	0.09 mL (0.61 mmol)	2.0 mL	2.0 mL	0.120 g (38 %)
	3f					7f
7	0.600 g (0.69 mmol)	0.114 g (0.83 mmol)	0.16 mL (1.03 mmol)	3.5 mL	3.5 mL	0.315 g (57 %)
	3g					7g
8	0.170 g (0.22 mmol)	0.036 g (0.26 mmol)	0.05 mL (0.33 mmol)	1.1 mL	1.1 mL	0.052 g (35 %)
	3h					7h
9	0.400 g (0.58 mmol)	0.096 g (0.63 mmol)	0.13 mL (0.87 mmol)	2.9 mL	2.9 mL	0.130 g (33 %)
	3i					7i
10	0.346 g (0.46 mmol)	0.075 g (0.54 mmol)	0.10 mL (0.68 mmol)	2.3 mL	2.3 mL	0.170 g (50 %)
	4a					7j
11	0.180 g (0.25 mmol)	0.042 g (0.31 mmol)	0.06 mL (0.38 mmol)	1.3 mL	1.3 mL	0.052 g (28 %)
	4b					7k
12	0.407 g (0.50 mmol)	0.083 g (0.61 mmol)	0.11 mL (0.75 mmol)	2.5 mL	2.5 mL	0.183 g (83 %)
	4c					7l
13	0.407 g (0.50 mmol)	0.083 g (0.61 mmol)	0.11 mL (0.75 mmol)	2.5 mL	2.5 mL	0.205 g (56 %)
	4e					7m
14	0.409 g (0.50 mmol)	0.083 g (0.61 mmol)	0.11 mL (0.75 mmol)	2.5 mL	2.5 mL	0.090 g (22 %)
	4f					7n
15	0.182 g (0.28 mmol)	0.047 g (0.34 mmol)	0.06 mL (0.42 mmol)	1.4 mL	1.4 mL	0.101 g (55 %)
	4g					7o
16	0.280 g (0.42 mmol)	0.070 g (0.51 mmol)	0.09 mL (0.68 mmol)	2.1 mL	2.1 mL	0.098 g (35 %)
	5a					7p

17	0.300 g (0.43 mmol)	0.072 g (0.52 mmol)	0.10 mL (0.69 mmol)	2.2 mL	2.2 mL	0.190 g (63 %)
	5b					7q
18	0.250 g (0.36 mmol)	0.060 g (0.43 mmol)	0.08 mL (0.54 mmol)	1.8 mL	1.8 mL	0.092 g (37 %)
	5c					7r
19	0.330 g (0.48 mmol)	0.080 g (0.58 mmol)	0.11 mL (0.72 mmol)	2.4 mL	2.4 mL	0.083 g (25 %)
	5d					7s
20	0.428 g (0.58 mmol)	0.097 g (0.70 mmol)	0.13 mL (0.87 mmol)	2.9 mL	2.9 mL	0.155 g (38 %)
	5e					7t
21	0.250 g (0.30 mmol)	0.050 g (0.36 mmol)	0.07 mL (0.45 mmol)	1.5 mL	1.5 mL	0.050 g (22 %)
	5f					7u
22	0.500 g (0.44 mmol)	0.073 g (0.53 mmol)	0.10 mL (0.66 mmol)	2.2 mL	2.2 mL	0.132 g (27 %)
	5g					7v
23	0.500 g (0.75 mmol)	0.125 g (0.90 mmol)	0.17 mL (1.13 mmol)	3.8 mL	3.8 mL	0.320 g (64 %)
	6a					7w
24	0.300 g (0.44 mmol)	0.073 g (0.54 mmol)	0.10 mL (0.60 mmol)	2.2 mL	2.2 mL	0.260 g (86 %)
	6b					7x
25	0.280 g (0.40 mmol)	0.066 g (0.48 mmol)	0.09 mL (0.62 mmol)	2.0 mL	2.0 mL	0.120 g (45 %)
	6c					7y
26	0.350 g (0.48 mmol)	0.079 g (0.58 mmol)	0.11 mL (0.72 mmol)	2.4 mL	2.4 mL	0.170 g (50 %)
	6d					7z
27	0.320 g (0.39 mmol)	0.065 g (0.47 mmol)	0.09 mL (0.59 mmol)	2.0 mL	2.0 mL	0.270 g (84 %)
	6e					7aa

28	0.440 g (0.62 mmol)	0.102 g (0.74 mmol)	0.14 mL (0.93 mmol)	3.1 mL	3.1 mL	0.250 g (57 %)
	6f					7ab
29	0.870 g (0.77 mmol)	0.127 g (0.92 mmol)	0.17 (1.15 mmol)	3.7 mL	3.7 mL	0.270 g (31 %)
	6g					7ac
30	0.360 g (0.39 mmol)	0.065 g (0.48 mmol)	0.09 mL (0.62 mmol)	2.0 mL	2.0 mL	0.190 g (54 %)
	6h					7ad
31	0.656 g (1.0 mmol)	0.166 g (1.2 mmol)	1.23 mL (1.5 mmol)	5.0 mL	5.0 mL	0.176 g (27 %)
	1f					7ae

10-(2-Decyltetradecyl)-3-ethynyl-7-phenyl-10*H*-phenothiazin (7a)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 20:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 40 % (210 mg) in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 20:1): 0.38.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.81 – 0.94 (m, 6H), 1.19 – 1.47 (m, 40H), 1.98 – 2.02 (m, 1H), 3.59 (s, 1H), 3.91 (d, ³J = 7.2 Hz, 2H), 7.05 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H), 7.14 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H), 7.26 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.30 – 7.35 (m, 2H), 7.39 – 7.47 (m, 3H), 7.51 (dd, ³J = 8.4, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.60 – 7.65 (m, 2H).

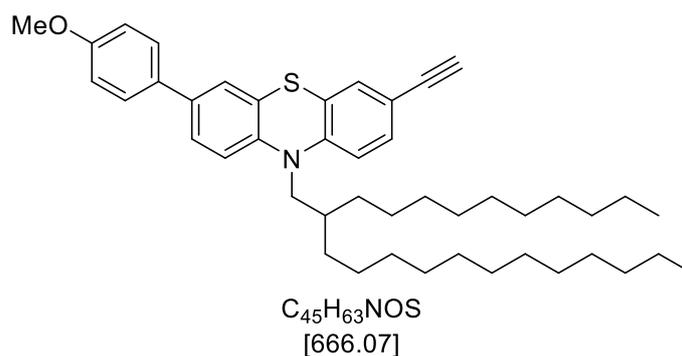
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 14.38 (CH₃), 14.39 (CH₃), 23.4 (2CH₂), 26.91 (CH₂), 26.93 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.46 (CH₂), 30.48 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.74 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 31.5 (CH₃), 32.68 (CH₂), 32.69 (CH₂), 33.1 (CH), 35.3 (CH₂), 52.2 (CH₂), 83.5 (CH), 84.2 (C_{quart}), 117.06 (CH), 117.12 (C_{quart}), 117.8 (CH), 126.18 (C_{quart}), 126.2 (CH), 126.3 (CH), 126.9 (CH), 127.2 (2CH), 128.0 (CH), 129.7 (2 CH), 131.2 (CH), 132.2 (CH), 136.7 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 145.3 (C_{quart}), 147.1 (C_{quart}).

MS (EI) *m/z* (%): 636 ([M]⁺, 100), 312 ([C₂₁H₁₄NS]⁺, 40), 298 ([C₂₀H₁₂NS]⁺, 30), 280 (18), 57 ([C₄H₉]⁺, 8).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3306 (w), 3030 (w), 2953 (w), 2920 (s), 2851 (m), 2108 (w), 1601 (w), 1581 (w), 1506 (w), 1460 (s), 1396 (w), 1377 (w), 1337 (m), 1298 (w), 1275 (w), 1248 (m), 1198 (w), 1180 (w), 1163 (w), 1146 (w), 1105 (w), 1074 (w), 1051 (w), 1022 (w), 883 (m), 849 (w), 818 (m), 793 (w), 760 (s), 739 (w), 719 (w), 696 (s), 675 (w), 648 (w).

EA ber. für C₄₄H₆₁NS [636.0]: C 83.09, H 9.67, N 2.20, S 5.04; gef.: C 83.36, H 9.88, N 2.14, S 5.29.

10-(2-Decyltetradecyl)-3-ethynyl-7-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin (7b)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 20:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 65 % (256 mg) in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 20:1): 0.35.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 0.87 (m, 6H), 1.20 – 1.47 (m, 40H), 1.99 – 2.03 (m, 1H), 3.59 (s, 1H), 3.83 (s, 3H), 3.90 (d, ³J = 7.2 Hz, 2H), 6.99 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H), 7.04 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H), 7.11 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H), 7.26 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.32 (dd, ³J = 8.4, ⁴J = 2.0 Hz, 1H), 7.39 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 1H), 7.45 (dd, ³J = 8.4, ⁴J = 2.2 Hz, 1H), 7.56 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H).

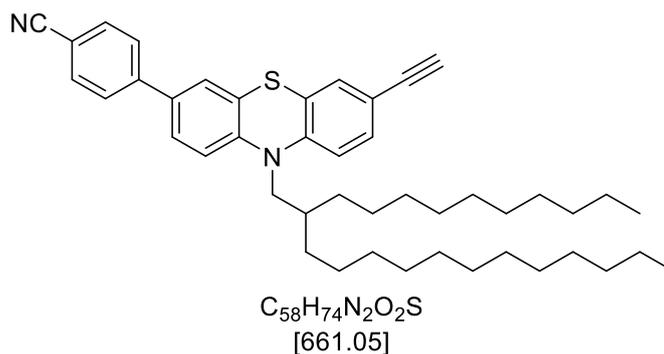
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 14.38 (CH₃), 14.39 (CH₃), 23.4 (2CH₂), 26.91 (CH₂), 26.93 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.46 (CH₂), 30.48 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.74 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 31.5 (CH₃), 32.68 (CH₂), 32.69 (CH₂), 33.1 (CH), 35.3 (CH₂), 52.2 (CH₂), 54.7 (CH₃), 78.8 (CH), 83.6 (C_{quart}), 115.1 (2CH), 117.0 (CH), 117.7 (CH), 125.9 (CH), 126.1 (C_{quart}), 126.3 (C_{quart}), 126.4 (CH), 128.2 (2CH), 130.3 (CH), 131.2 (CH), 132.2 (C_{quart}), 132.9 (C_{quart}), 136.5 (C_{quart}), 144.6 (C_{quart}), 147.3 (C_{quart}), 160.2 (C_{quart}).

MS (EI) m/z (%): 666 ([M]⁺, 100), 342 ([C₂₂H₁₆NOS]⁺, 75), 328 ([C₂₁H₁₄NOS]⁺, 55), 310 (25), 57 ([C₄H₉]⁺, 15).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3304 (w), 3034 (w), 2997 (w), 2953 (w), 2922 (s), 2851 (s), 2108 (w), 1609 (w), 1582 (w), 1518 (w), 1495 (m), 1460 (s), 1422 (w), 1393 (w), 1377 (w), 1339 (m), 1308 (w), 1290 (w), 1261 (w), 1244 (s), 1179 (m), 1163 (w), 1146 (w), 1103 (w), 1043 (w), 1028 (w), 1009 (w), 980 (w), 939 (w), 883 (m), 814 (s), 766 (w), 721 (w), 696 (w), 664 (w), 648 (m).

EA ber. für C₄₅H₆₃NOS [666.1]: C 81.15, H 9.53, N 2.10, S 4.81; gef.: C 80.97, H 9.63, N 1.98, S 4.56.

4-(10-(2-Decyltetradecyl)-7-ethynyl-10H-phenothiazin-3-yl)benzonnitril (7c)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 15:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 43 % (130 mg) in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 15:1): 0.35.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 0.83 – 0.90 (m, 6H), 1.17 – 1.39 (m, 40H), 2.03 – 2.06 (m, 1H), 3.61 (s, 1H), 3.94 (d, ³J = 7.2 Hz, 2H), 7.08 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H), 7.20 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H), 7.27 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.34 (dd, ³J = 8.4, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.55 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 1H), 7.62 (dd, ³J = 8.5, ⁴J = 2.2 Hz, 1H), 7.82 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H), 7.87 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H).

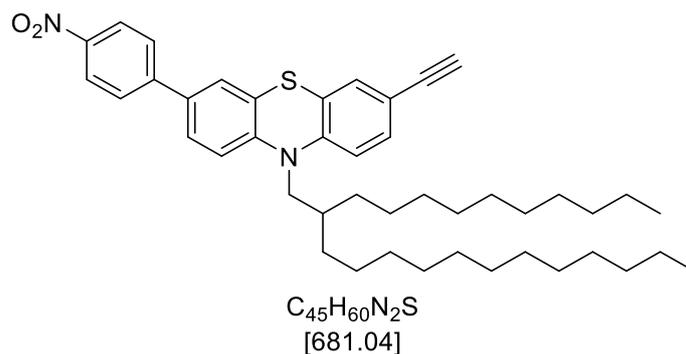
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 14.38 (CH₃), 14.39 (CH₃), 23.4 (2CH₂), 26.91 (CH₂), 26.93 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.46 (CH₂), 30.48 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.74 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 31.5 (CH₃), 32.68 (CH₂), 32.69 (CH₂), 33.1 (CH), 35.3 (CH₂), 52.2 (CH₂), 79.1 (CH), 83.5 (C_{quart}), 111.3 (C_{quart}), 117.3 (CH), 117.4 (C_{quart}), 117.9 (CH), 119.4 (C_{quart}), 126.0 (C_{quart}), 126.5 (C_{quart}), 126.6 (CH), 127.3 (CH), 127.9 (2CH), 131.2 (CH), 132.3 (CH), 133.5 (2CH), 134.4 (C_{quart}), 144.8 (C_{quart}), 146.6 (C_{quart}), 146.8 (C_{quart}).

MS (EI) m/z (%): 661 ([M]⁺, 100), 337 ([C₂₂H₁₃N₂S]⁺, 95), 323 ([C₂₁H₁₁N₂S]⁺, 40), 305 (35), 57 ([C₄H₉]⁺, 20).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2953 (w), 2922 (s), 2851 (s), 2797 (w), 2735 (w), 1682 (s), 1593 (m), 1578 (s), 1553 (m), 1510 (s), 1456 (s), 1420 (w), 1389 (w), 1377 (w), 1337 (s), 1310 (w), 1287 (m), 1196 (s), 1111 (m), 920 (w), 887 (w), 856 (w), 818 (s), 754 (s), 743 (w), 721 (w), 702 (m).

EA ber. für C₅₈H₇₄N₂O₂S [661.0]: C 81.76, H 9.15, N 4.24, S 4.85; gef.: C 81.84, H 9.24, N 4.17, S 5.03.

10-(2-Decyltetradecyl)-3-ethynyl-7-(4-nitrophenyl)-10H-phenothiazin (7d)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 25:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 60 % (180 mg) in Form eines roten Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 25:1): 0.48.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 0.83 – 0.90 (m, 6H), 1.16 – 1.35 (m, 40H), 2.01 – 2.03 (m, 1H), 3.62 (s, 1H), 3.94 (d, ³J = 7.2 Hz, 2H), 7.08 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H), 7.21 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H), 7.27 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.34 (dd, ³J = 8.4, ⁴J = 2.0 Hz, 1H), 7.60 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 1H), 7.67 (dd, ³J = 8.5, ⁴J = 2.2 Hz, 1H), 7.94 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H), 8.29 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H).

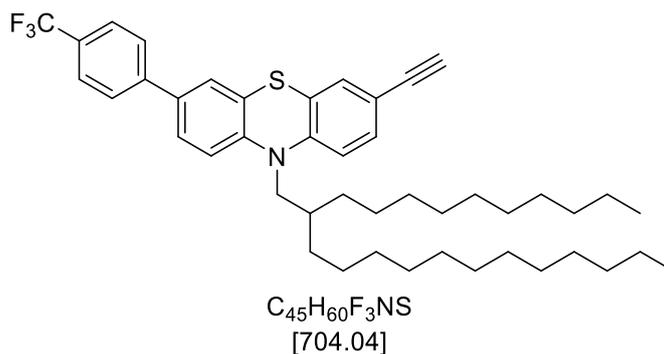
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 14.38 (CH₃), 14.39 (CH₃), 23.4 (2CH₂), 26.91 (CH₂), 26.93 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.46 (CH₂), 30.48 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.74 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 31.5 (CH₃), 32.68 (CH₂), 32.69 (CH₂), 33.1 (CH), 35.3 (CH₂), 52.2 (CH₂), 79.1 (CH), 83.4 (C_{quart}), 117.3 (CH), 117.5 (C_{quart}), 117.9 (CH), 124.9 (2CH), 126.0 (C_{quart}), 126.6 (C_{quart}), 126.8 (CH), 127.6 (CH), 128.0 (2CH), 131.2 (CH), 132.4 (CH), 133.9 (C_{quart}), 146.7 (C_{quart}), 146.8 (C_{quart}), 146.9 (C_{quart}), 147.7 (C_{quart}).

MS (EI) *m/z* (%): 681 ([M]⁺, 100), 357 ([C₂₁H₁₃N₂O₂S]⁺, 85), 344 ([C₂₀H₁₁N₂O₂S]⁺, 30), 325 (35), 297 (15), 57 ([C₄H₉]⁺, 20).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹): 3304 (w), 3046 (w), 3028 (w), 2922 (s), 2851 (s), 2727 (w), 2108 (w), 1603 (w), 1582 (w), 1499 (w), 1460 (s), 1443 (w), 1412 (w), 1396 (w), 1377 (w), 1358 (m), 1335 (w), 1292 (w), 1248 (m), 1221 (w), 1198 (w), 1157 (w), 1148 (w), 1140 (w), 1103 (m), 955 (w), 930 (w), 883 (s), 843 (m), 816 (s), 791 (m), 735 (s), 721 (w), 700 (w), 648 (m), 629 (w).

EA ber. für C₄₅H₆₀N₂S [681.0]: C 77.60, H 8.88, N 4.11, S 4.71; gef.: C 77.42, H 8.89, N 4.01, S 4.73.

10-(2-Decyltetradecyl)-3-ethynyl-7-(4-(trifluoromethyl)phenyl)-10H-phenothiazin (7e)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 25:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 61 % (234 mg) in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 25:1): 0.33.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 0.83 – 0.89 (m, 6H), 1.19 – 1.43 (m, 40H), 2.01 – 2.03 (m, 1H), 3.61 (s, 1H), 3.93 (d, ³*J* = 7.2 Hz, 2H), 7.07 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1H), 7.19 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1H), 7.27 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H), 7.33 (dd, ³*J* = 8.4, ³*J* = 1.9, 1H), 7.53 (d, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1H), 7.60 (dd, ³*J* = 8.5, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1H), 7.76 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 2H), 7.87 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 2H).

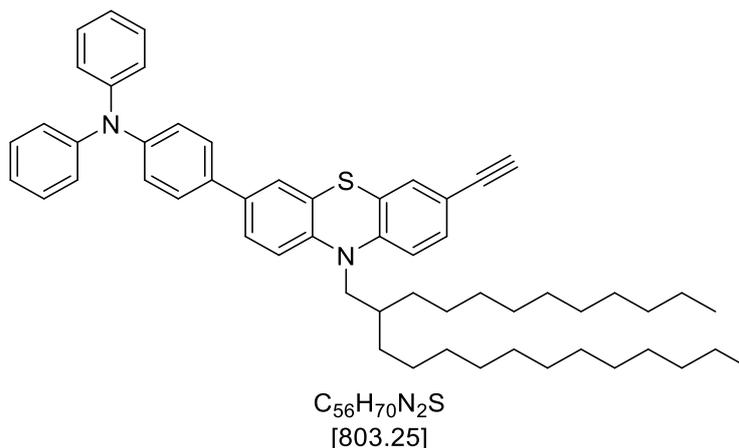
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 14.38 (CH₃), 14.39 (CH₃), 23.4 (2CH₂), 26.91 (CH₂), 26.93 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.46 (CH₂), 30.48 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.74 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 31.5 (CH₃), 32.68 (CH₂), 32.69 (CH₂), 33.1 (CH), 35.3 (CH₂), 52.2 (CH₂), 79.0 (CH), 83.5 (C_{quart}), 117.2 (CH), 117.4 (C_{quart}), 117.9 (CH), 126.1 (C_{quart}), 126.5 (C_{quart}), 126.5 (CF₃), 127.3 (CH), 127.7 (4CH), 129.2 (C_{quart}), 129.4 (C_{quart}), 131.2 (CH), 132.3 (CH), 134.8 (C_{quart}), 144.3 (C_{quart}), 146.3 (C_{quart}), 146.9 (C_{quart}).

MS (EI) *m/z* (%): 704 ([M]⁺, 100), 380 ([C₂₂H₁₃F₃NS]⁺, 90), 366 ([C₂₁H₁₁F₃NS]⁺, 45), 348 (40).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3006 (w), 3034 (w), 2953 (w), 2922 (s), 2853 (m), 2108 (w), 1616 (m), 1603 (w), 1582 (w), 1522 (w), 1495 (w), 1460 (s), 1420 (w), 1396 (w), 1377 (w), 1323 (s), 1302 (w), 1279 (w), 1263 (w), 1250 (w), 1219 (w), 1192 (w), 1163 (s), 1125 (s), 1111 (w), 1072 (s), 1047 (w), 1036 (w), 1015 (m), 966 (w), 953 (w), 937 (w), 885 (m), 843 (m), 814 (s), 764 (w), 719 (w), 692 (w), 648 (m), 608 (m).

EA ber. für C₄₅H₆₀F₃NS [704.0]: C 76.77, H 8.59, N 1.99, S 4.55; gef.: C 76.85, H 8.69, N 2.02, S 4.65.

4-(10-(2-Decyltetradecyl)-7-ethynyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)-*N,N*-diphenylanilin (7f)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 50:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 38 % (120 mg) in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 50:1): 0.75.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 0.84 – 0.89 (m, 6H), 1.16 – 1.44 (m, 40H), 2.01 – 2.04 (m, 1H), 3.59 (s, 1H), 3.90 (d, ³*J* = 7.2 Hz, 2H), 7.04 – 7.10 (m, 9H), 7.12 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1H), 7.26 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H), 7.28 – 7.35 (m, 5H), 7.43 (d, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1H), 7.49 (dd, ³*J* = 8.5, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1H), 7.56 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H).

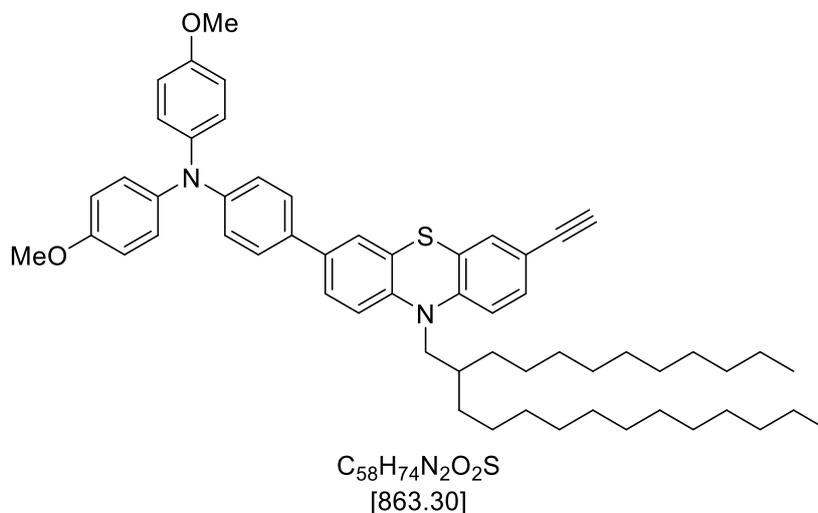
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 14.38 (CH₃), 14.39 (CH₃), 23.4 (2CH₂), 26.91 (CH₂), 26.93 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.46 (CH₂), 30.48 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.74 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 31.5 (CH₃), 32.68 (CH₂), 32.69 (CH₂), 33.1 (CH), 35.3 (CH₂), 52.2 (CH₂), 78.9 (CH), 83.6 (C_{quart}), 117.0 (CH), 117.1 (C_{quart}), 117.8 (CH), 124.0 (2 CH), 124.6 (2CH), 125.2 (4CH), 125.8 (CH), 126.17 (C_{quart}), 126.22 (C_{quart}), 126.4 (CH), 128.0 (2CH), 130.3 (4CH), 131.2 (CH), 132.2 (CH), 134.5 (C_{quart}), 136.1 (C_{quart}), 144.9 (C_{quart}), 147.2 (C_{quart}), 148.0 (C_{quart}), 148.6 (2C_{quart}).

MS (EI) *m/z* (%): 803 ([M]⁺, 100), 479 ([C₃₃H₂₃N₂S]⁺, 40), 465 ([C₃₂H₂₁N₂S]⁺, 65), 240 (35), 233 (25).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3310 (w), 3300 (w), 3061 (w), 3034 (w), 2920 (s), 2851 (s), 2108 (w), 1585 (s), 1541 (w), 1516 (w), 1493 (s), 1456 (s), 1393 (w), 1377 (w), 1327 (w), 1314 (w), 1273 (s), 1250 (m), 1196 (w), 1179 (w), 1146 (w), 1105 (w), 1074 (w), 1049 (w), 1028 (w), 1013 (w), 999 (w), 976 (w), 961 (w), 937 (w), 920 (w), 883 (m), 837 (w), 814 (s), 752 (s), 723 (w), 694 (s), 644 (m).

EA ber. für C₅₆H₇₀N₂S [803.3]: C 83.74, H 8.78, N 3.49, S 3.99; gef.: C 83.73, H 8.54, N 3.52, S 4.01.

4-(10-(2-Decyltetradecyl)-7-ethynyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)anilin (7g)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 10:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 53 % (315 mg) in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 10:1): 0.58.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 0.84 – 0.90 (m, 6H), 1.18 – 1.45 (m, 40H), 1.97 – 2.03 (m, 1H), 3.58 (s, 1H), 3.79 (s, 6H), 3.89 (d, ³*J* = 7.2 Hz, 3H), 6.87 – 6.94 (m, 6H), 7.01 – 7.12 (m, 6H), 7.25 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H), 7.31 (dd, ³*J* = 8.4, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H), 7.39 (d, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1H), 7.42 – 7.49 (m, 3H).

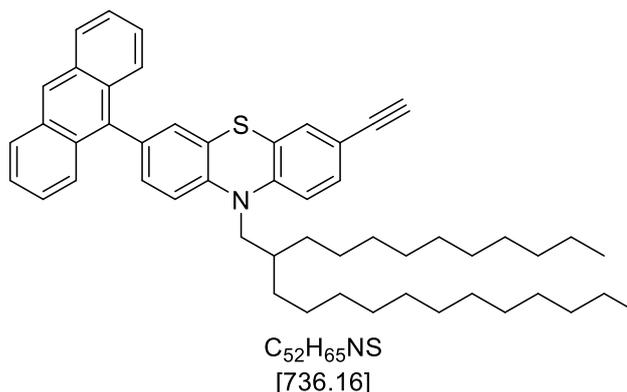
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 14.38 (CH₃), 14.39 (CH₃), 23.4 (2CH₂), 26.91 (CH₂), 26.93 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.46 (CH₂), 30.48 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.74 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 31.5 (CH₃), 32.68 (CH₂), 32.69 (CH₂), 33.1 (CH), 35.3 (CH₂), 52.2 (CH₂), 55.7 (2CH₃), 78.8 (CH), 83.6 (C_{quart}), 115.7 (4 CH), 117.0 (2CH), 117.7 (CH), 121.0 (4CH), 125.6 (CH), 126.09 (C_{quart}), 126.11 (C_{quart}), 126.2 (C_{quart}), 127.6 (CH), 127.7 (4CH), 131.15 (CH), 131.19 (C_{quart}), 132.2 (CH), 136.5 (C_{quart}), 141.6 (2C_{quart}), 144.5 (C_{quart}), 147.3 (C_{quart}), 149.1 (C_{quart}), 157.3 (2C_{quart}).

MS (EI) *m/z* (%): 863 ([M]⁺, 100), 539 ([C₃₅H₂₇N₂O₂S]⁺, 15), 525 ([C₃₄H₂₅N₂O₂S]⁺, 40), 270 (20), 246 (15), 57 ([C₄H₉]⁺, 15).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3302 (w), 3287 (w), 3034 (w), 2995 (w), 2922 (s), 2851 (s), 2108 (w), 1603 (m), 1582 (w), 1504 (s), 1495 (w), 1460 (s), 1441 (w), 1393 (w), 1377 (w), 1317 (m), 1273 (w), 1238 (s), 1194 (w), 1179 (w), 1165 (w), 1148 (w), 1105 (m), 1036 (s), 1011 (w), 939 (w), 912 (w), 883 (w), 816 (s), 781 (w), 752 (w), 718 (w), 696 (w), 648 (w).

EA ber. für $C_{58}H_{74}N_2O_2S$ [863.3]: C 80.69, H 8.64, N 3.24, S 3.71; gef.: C 80.96, H 8.92, N 3.16, S 3.62.

3-(Anthracen-9-yl)-10-(2-decyltetradecyl)-7-ethynyl-10*H*-phenothiazin (7h)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 50:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 35 % (52 mg) in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 50:1): 0.70.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 0.81 – 0.88 (m, 6H), 1.18 – 1.50 (m, 40H), 2.13 – 2.20 (m, 1H), 3.61 (s, 1H), 4.03 (d, ³J = 7.2 Hz, 2H), 7.15 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H), 7.22 (d, ⁴J = 2.0 Hz, 1H), 7.26 (dd, ³J = 8.1, ⁴J = 2.0 Hz, 1H), 7.30 (d, ⁴J = 2.0 Hz, 1H), 7.33 – 7.35 (m, 1H), 7.37 – 7.42 (m, 3H), 7.48 – 7.52 (m, 2H), 7.67 (dd, ³J = 8.8, ⁴J = 1.0 Hz, 2H), 8.12 (d, ³J = 8.4 Hz, 2H), 8.62 (s, 1H).

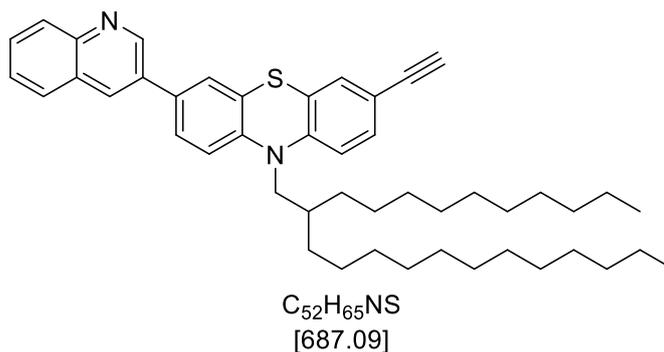
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 14.38 (CH₃), 14.39 (CH₃), 23.4 (2CH₂), 26.91 (CH₂), 26.93 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.46 (CH₂), 30.48 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.74 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 31.5 (CH₃), 32.68 (CH₂), 32.69 (CH₂), 33.1 (CH), 35.3 (CH₂), 52.2 (CH₂), 79.0 (CH), 83.6 (C_{quart}), 117.26 (CH), 117.29 (C_{quart}), 117.5 (CH), 126.0 (C_{quart}), 126.1 (CH), 126.4 (C_{quart}), 126.5 (2 CH), 127.2 (2 CH), 127.6 (CH), 129.3 (2 CH), 130.51 (CH), 130.52 (CH), 131.2 (2C_{quart}), 131.3 (2CH), 132.3 (2C_{quart}), 132.4 (CH), 134.1 (C_{quart}), 136.5 (C_{quart}), 145.6 (C_{quart}), 147.3 (C_{quart}).

MS (EI) *m/z* (%): 784 (45), 735 ([M]⁺, 100), 460 (35), 444 (25), 412 ([C₂₉H₁₈NS]⁺, 70), 398 ([C₂₈H₁₆NS]⁺, 40), 368 (25), 228 (35), 200 (55), 129 (30), 69 (45), 57 ([C₄H₉]⁺, 100).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3304 (w), 3050 (w), 2922 (s), 2851 (s), 2727 (w), 2108 (w), 1603 (w), 1582 (w), 1499 (w), 1460 (s), 1443 (w), 1411 (m), 1396 (w), 1377 (w), 1358 (m), 1335 (w), 1292 (w), 1248 (s), 1221 (w), 1198 (w), 1157 (w), 1148 (w), 1140 (w), 1103 (w), 1045 (w), 1030 (w), 1015 (m), 955 (w), 930 (w), 883 (s), 843 (s), 816 (s), 791 (m), 735 (s), 721 (w), 700 (w), 648 (m), 629 (w).

EA ber. für C₅₂H₆₅NS [736.2]: C 84.84, H 8.90, N 1.90, S 4.36; gef.: C 84.61, H 9.17, N 1.82, S 4.20.

10-(2-Decyltetradecyl)-3-ethynyl-7-(chinolin-3-yl)-10*H*-phenothiazin (7i)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 5:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 33 % (130 mg) in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 5:1): 0.56.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 1.19 – 1.42 (m, 40H), 2.06 – 2.07 (m, 1H), 3.61 (s, 1H), 3.96 (d, ³J = 7.2 Hz, 2H), 7.09 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H), 7.25 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H), 7.29 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.35 (dd, ³J = 8.4, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.60 – 7.64 (m, 1H), 7.68 (d, ³J = 2.2 Hz, 1H), 7.71 – 7.77 (m, 2H), 7.99 – 8.03 (m, 1H), 8.05 – 8.07 (m, 1H), 8.52 – 8.53 (m, 1H), 9.22 (d, ³J = 2.4 Hz, 1H).

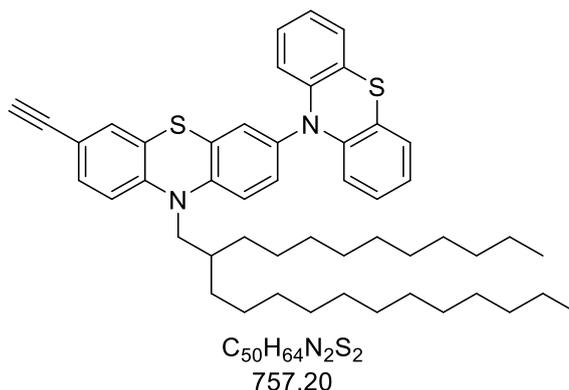
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 14.38 (CH₃), 14.39 (CH₃), 23.4 (2CH₂), 26.91 (CH₂), 26.93 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.46 (CH₂), 30.48 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.74 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 31.5 (CH₃), 32.68 (CH₂), 32.69 (CH₂), 33.1 (CH), 35.3 (CH₂), 52.2 (CH₂), 79.0 (CH), 83.5 (C_{quart}), 117.2 (CH), 117.3 (C_{quart}), 118.1 (CH), 126.1 (C_{quart}), 126.67 (C_{quart}), 126.72 (CH), 127.4 (CH), 127.8 (CH), 129.0 (C_{quart}), 129.1 (CH), 129.98 (CH), 130.02 (CH), 131.2 (CH), 132.3 (CH), 132.8 (CH), 133.1 (C_{quart}), 133.4 (C_{quart}), 146.0 (C_{quart}), 147.0 (C_{quart}), 148.3 (C_{quart}), 150.1 (CH).

MS (EI) *m/z* (%): 687 (100), 735 ([M]⁺, 100), 363 ([C₂₄H₁₅N₂S]⁺, 75), 349 ([C₂₃H₁₃N₂S]⁺, 40), 331 (25), 182 (15), 57 ([C₄H₉]⁺, 100).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3304 (w), 2922 (s), 2851 (s), 2621 (w), 2158 (w), 2108 (w), 1605 (w), 1585 (w), 1503 (w), 1456 (s), 1427 (w), 1396 (m), 1377 (w), 1341 (s), 1296 (w), 1250 (s), 1229 (w), 1200 (w), 1163 (w), 1142 (w), 1125 (w), 1103 (m), 1042 (w), 1018 (w), 962 (w), 939 (w), 910 (w), 883 (s), 858 (w), 816 (s), 785 (m), 750 (s), 719 (w), 698 (w), 644 (w), 617 (w).

EA ber. für C₅₂H₆₅NS [687.1]: C 82.16, H 9.10, N 4.08, S 4.67; gef.: C 82.15, H 9.24, N 3.99, S 4.68.

10-(2-Decyltetradecyl)-7-ethynyl-10*H*-3,10'-biphenothiazin (7j)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 50:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 50 % (170 mg) in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 50:1): 0.80.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 0.80 – 1.00 (m, 6H), 1.19 – 1.52 (m, 40H), 2.09 – 2.17 (m, 1H), 3.62 (s, 1H), 3.97 (d, ³*J* = 7.2 Hz, 2H), 6.28 (dd, ³*J* = 8.0, ³*J* = 1.5 Hz, 2H), 6.78 – 6.98 (m, 4H), 7.02 (dd, ³*J* = 7.4, ⁴*J* = 1.8 Hz, 2H), 7.12 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1H), 7.20 – 7.31 (m, 3H), 7.31 – 7.42 (m, 2H).

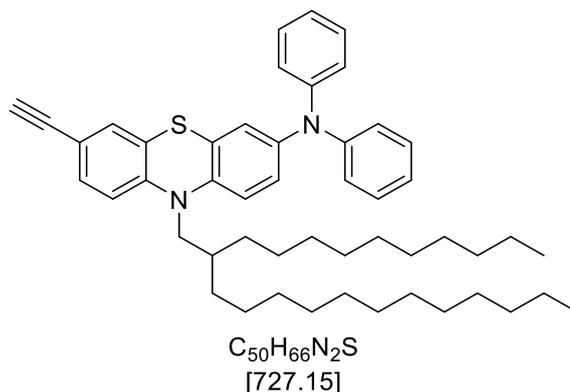
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 14.35 (CH₃), 14.36 (CH₃), 23.3 (CH), 26.78 (CH₂), 26.83 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.46 (CH₂), 30.48 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 31.99 (CH₂), 32.11 (CH₃), 32.66 (CH₂), 32.67 (CH₂), 35.3 (CH), 52.3 (CH₂), 79.1 (CH), 83.4 (C_{quart}), 116.9 (2CH), 117.4 (CH), 117.6 (C_{quart}), 119.2 (CH), 120.8 (2C_{quart}), 123.5 (2CH), 126.1 (C_{quart}), 127.4 (2CH), 128.0 (2CH), 128.1 (C_{quart}), 130.3 (CH), 131.0 (CH), 131.3 (CH), 132.4 (CH), 136.5 (C_{quart}), 145.1 (2C_{quart}), 146.2 (C_{quart}), 146.9 (C_{quart}).

MS (EI) *m/z* (%): 757 ([M]⁺, 60), 433 ([C₂₇H₁₇N₂S₂]⁺, 35), 419 ([C₂₆H₁₅N₂S₂]⁺, 100), 401 (20), 198 (25), 57 ([C₄H₉]⁺, 25).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2920 (m), 2851 (m), 1593 (w), 1572 (w), 1497 (w), 1456 (s), 1441 (m), 1396 (w), 1377 (w), 1333 (w), 1304 (m), 1236 (m), 1152 (w), 1128 (w), 1101 (w), 1082 (w), 1043 (w), 922 (w), 883 (w), 845 (w), 818 (m), 777 (w), 741 (s), 716 (w), 710 (w), 698 (w), 611 (w).

EA ber. für C₅₀H₆₄N₂S₂ [725.1]: C 79.31, H 8.52, N 3.70, S 8.47; gef.: C 79.55, H 8.72, N 3.64, S 8.57.

10-(2-Decyltetradecyl)-7-ethynyl-*N,N*-diphenyl-10*H*-phenothiazin-3-amin (7k)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 70:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 28 % (52 mg) in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 70:1): 0.80.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 0.84 – 0.90 (m, 6H), 1.19 – 1.47 (m, 40H), 1.99 – 2.04 (m, 1H), 3.58 (s, 1H), 3.85 (d, ³*J* = 7.2 Hz, 2H), 6.86 (d, ⁴*J* = 2.5 Hz, 1H), 6.92 (dd, ³*J* = 8.7, ⁴*J* = 2.5 Hz, 1H), 6.99 – 7.04 (m, 8H), 7.21 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H), 7.24 – 7.29 (m, 4H), 7.32 (dd, ³*J* = 8.4, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H).

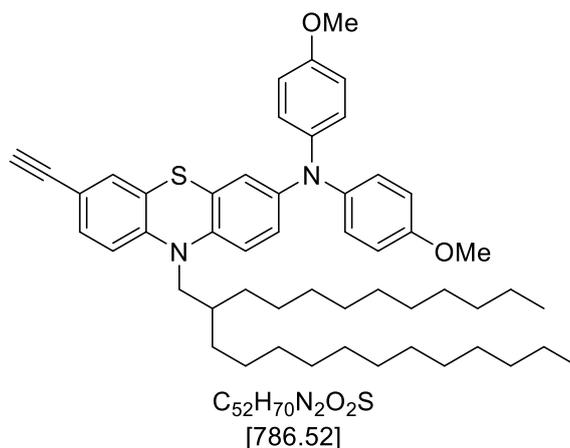
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 14.38 (CH₃), 14.39 (CH₃), 23.4 (CH), 26.74 (CH₂), 26.77 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.46 (CH₂), 30.48 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 31.99 (CH₂), 32.11 (CH₃), 32.63 (CH₂), 32.64 (CH₂), 35.2 (CH), 52.1 (CH₂), 76.9 (CH), 81.8 (C_{quart}), 116.91 (C_{quart}), 116.96 (CH), 118.1 (CH), 123.5 (2CH), 124.3 (4CH), 124.4 (CH), 125.0 (CH), 126.0 (C_{quart}), 126.7 (C_{quart}), 130.2 (4CH), 131.2 (CH), 132.2 (CH), 141.7 (C_{quart}), 144.1 (C_{quart}), 147.4 (C_{quart}), 148.7 (2C_{quart}).

MS (EI) *m/z* (%): 727 ([M]⁺, 45), 403 ([C₂₇H₁₉N₂S]⁺, 20), 389 ([C₂₆H₁₇N₂S]⁺, 100), 121 (20), 57 ([C₄H₉]⁺, 15).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3292 (w), 2922 (s), 2851 (s), 2110 (w), 1587 (m), 1493 (s), 1456 (s), 1398 (w), 1377 (w), 1329 (w), 1310 (w), 1296 (w), 1273 (m), 1260 (m), 1250 (w), 1229 (w), 1175 (w), 1153 (w), 1144 (w), 1103 (w), 1076 (w), 1043 (w), 1028 (w), 957 (w), 883 (w), 868 (w), 816 (m), 750 (s), 719 (w), 694 (s), 640 (w).

EA ber. für C₅₀H₆₆N₂S [727.2]: C 82.59, H 9.15, N 3.85, S 4.41; gef.: C 82.57, H 9.06, N 3.83, S 4.40.

**10-(2-Decyltetradecyl)-7-ethynyl-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)-10*H*-phenothiazin-3-amin
(7I)**



Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 70:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 43 % (183 mg) in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 30:1): 0.28.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 0.83 – 0.90 (m, 6H), 1.19 – 1.47 (m, 40H), 1.96 – 2.03 (m, 1H), 3.56 (s, 1H), 3.78 (s, 6H), 3.81 (d, ³*J* = 7.2 Hz, 2H), 6.69 (d, ⁴*J* = 2.6 Hz, 1H), 6.76 (dd, ³*J* = 8.8, ⁴*J* = 2.6 Hz, 1H), 6.85 – 6.89 (m, 4H), 6.92 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 1H), 6.96 – 7.01 (m, 5H), 7.19 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H), 7.30 (dd, ³*J* = 8.4, ⁴*J* = 2.0 Hz, 1H).

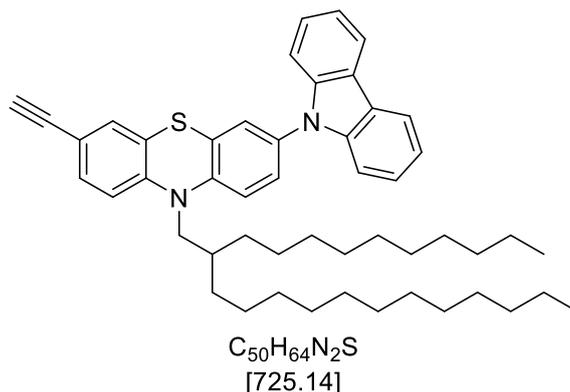
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 14.38 (CH₃), 14.39 (CH₃), 23.4 (CH), 26.74 (CH₂), 26.77 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.46 (CH₂), 30.48 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 31.99 (CH₂), 32.01 (CH₃), 32.66 (CH₂), 32.67 (CH₂), 35.3 (CH), 52.0 (CH₂), 55.7 (2CH₃), 78.7 (CH), 83.7 (C_{quart}), 115.6 (4CH), 116.6 (C_{quart}), 116.7 (CH), 117.9 (CH), 121.0 (CH), 121.5 (CH), 126.0 (C_{quart}), 126.3 (C_{quart}), 126.8 (4CH), 131.1 (CH), 132.2 (CH), 139.6 (C_{quart}), 141.9 (2C_{quart}), 145.6 (C_{quart}), 147.7 (C_{quart}), 156.8 (2C_{quart}).

MS (EI) *m/z* (%): 787 ([M]⁺, 55), 463 ([C₂₉H₂₃N₂O₂S]⁺, 15), 449 ([C₂₈H₂₁N₂O₂S]⁺, 100).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3306 (w), 3038 (w), 2994 (w), 2922 (m), 2851 (m), 2108 (w), 1601 (w), 1582 (w), 1503 (s), 1460 (s), 1441 (w), 1400 (w), 1377 (w), 1321 (w), 1296 (w), 1238 (s), 1179 (w), 1169 (w), 1105 (w), 1038 (m), 1009 (w), 959 (w), 916 (w), 883 (w), 868 (w), 826 (m), 818 (w), 806 (w), 781 (w), 750 (w), 719 (w), 698 (w), 648 (w).

EA ber. für C₅₂H₇₀N₂O₂S [786.5]: C 79.34, H 8.96, N 3.56, S 4.07; gef.: C 79.55, H 9.03, N 3.55, S 4.00.

3-(9*H*-Carbazol-9-yl)-10-(2-decyltetradecyl)-7-ethynyl-10*H*-phenothiazin (7m)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 50:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 56 % (205 mg) in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 50:1): 0.63.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 0.83 – 0.89 (m, 6H), 1.21 – 1.44 (m, 40H), 2.09 – 2.13 (m, 1H), 3.62 (s, 1H), 4.00 (d, ³*J* = 7.2 Hz, 2H), 7.13 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1H), 7.26 – 7.29 (m, 2H), 7.30 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H), 7.33 – 7.39 (m, 4H), 7.40 – 7.43 (m, 3H), 7.45 (dd, ³*J* = 8.5, ⁴*J* = 2.4 Hz, 1H), 8.19 – 8.21 (m, 2H).

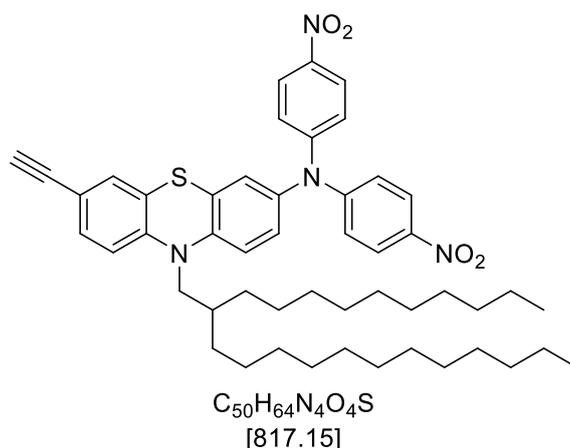
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 14.35 (CH₃), 14.36 (CH₃), 23.3 (CH), 26.78 (CH₂), 26.83 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.46 (CH₂), 30.48 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 31.99 (CH₂), 32.11 (CH₃), 32.66 (CH₂), 32.67 (CH₂), 35.3 (CH), 52.3 (CH₂), 79.1 (CH), 83.5 (C_{quart}), 110.5 (2CH), 117.4 (CH), 117.5 (C_{quart}), 118.5 (CH), 120.8 (2 CH), 121.1 (2 CH), 124.1 (2C_{quart}), 126.0 (C_{quart}), 126.6 (CH), 126.9 (2 CH), 127.3 (CH), 127.4 (C_{quart}), 131.3 (CH), 132.5 (CH), 133.3 (C_{quart}), 141.9 (2 C_{quart}), 145.5 (C_{quart}), 147.0 (C_{quart}).

MS (EI) *m/z* (%): 725 ([M]⁺, 75), 401 ([C₂₇H₁₇N₂S]⁺, 70), 387 ([C₂₆H₁₅N₂S]⁺, 100), 369 (35), 57 ([C₄H₉]⁺, 25).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3304 (w), 3055 (w), 2922 (s), 2160 (w), 2108 (w), 1969 (w), 1597 (w), 1584 (w), 1503 (m), 1462 (s), 1452 (s), 1396 (w), 1333 (m), 1312 (m), 1231 (s), 1179 (w), 1148 (w), 1119 (w), 1099 (w), 1045 (w), 1026 (w), 1015 (w), 1003 (w), 970 (w), 918 (w), 883 (w), 843 (w), 818 (m), 783 (w), 746 (s), 723 (s), 648 (m).

EA ber. für C₅₀H₆₄N₂S [725.1]: C 82.82, H 8.90, N 3.86, S 4.42; gef.: C 83.05, H 8.92, N 3.90, S 4.68.

10-(2-Decyltetradecyl)-7-ethynyl-*N,N*-bis(4-nitrophenyl)-10*H*-phenothiazin-3-amin (7n)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 50:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 20 % (90 mg) in Form eines roten Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 10:1): 0.38.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 0.81 – 0.92 (m, 6H), 1.15 – 1.54 (m, 40H), 1.98 – 2.04 (m, 1H), 3.61 (s, 1H), 3.91 (d, ³*J* = 7.2 Hz, 2H), 7.09 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 1H), 7.12 – 7.19 (m, 3H), 7.23 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H), 7.28 (d, ³*J* = 9.2 Hz, 4H), 7.35 (dd, ³*J* = 8.4, ⁴*J* = 2.0 Hz, 1H), 8.18 (d, ³*J* = 9.2 Hz, 4H).

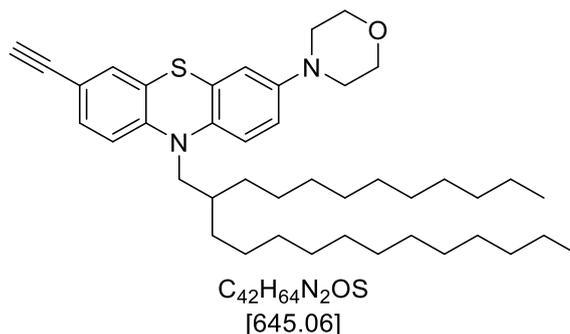
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 14.38 (CH₃), 14.39 (CH₃), 23.4 (CH), 26.72 (CH₂), 26.76 (CH₂), 30.42 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.47 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 31.9 (CH₂), 32.11 (CH₃), 32.67 (CH₂), 32.68 (CH₂), 52.2 (CH₂), 79.2 (CH), 83.4 (C_{quart}), 117.4 (CH), 117.6 (C_{quart}), 118.8 (CH), 123.1 (4 CH), 125.8 (C_{quart}), 126.2 (4CH), 127.4 (CH), 127.8 (C_{quart}), 127.9 (CH), 131.3 (CH), 132.5 (CH), 140.7 (C_{quart}), 143.5 (2C_{quart}), 145.2 (C_{quart}), 146.7 (C_{quart}), 152.8 (2C_{quart}).

MS (EI) *m/z* (%): 817 ([M]⁺, 95), 493 ([C₂₇H₁₇N₄O₄S]⁺, 70), 479 ([C₂₆H₁₅N₄O₄S]⁺, 100), 461 (15), 433 (25), 57 ([C₄H₉]⁺, 25).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3296 (w), 3076 (w), 2922 (m), 2851 (m), 2687 (w), 2642 (w), 2594 (w), 2444 (w), 2108 (w), 1597 (m), 1580 (s), 1510 (w), 1493 (s), 1456 (s), 1420 (w), 1400 (w), 1377 (w), 1337 (s), 1302 (s), 1279 (s), 1250 (w), 1179 (w), 1144 (w), 1109 (s), 1043 (w), 1005 (w), 955 (w), 924 (w), 883 (w), 843 (m), 818 (m), 770 (w), 712 (w), 691 (w), 648 (w), 621 (w).

EA ber. für C₅₀H₆₄N₄O₄S [817.2]: C 73.49, H 7.89, N 6.86, S 3.92; gef.: C 73.35, H 7.92, N 6.70, S 3.99.

4-(10-(2-Decyltetradecyl)-7-ethynyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)morpholin (7o)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 70:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 55 % (101 mg) in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 10:1): 0.41.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 0.85 – 0.91 (m, 6H), 1.18 – 1.43 (m, 40H), 1.94 – 2.00 (m, 1H), 3.04 – 3.08 (m, 4H), 3.55 (s, 1H), 3.73 – 3.78 (m, 4H), 3.80 (d, ³*J* = 7.2 Hz, 2H), 6.77 (d, ⁴*J* = 2.8 Hz, 1H), 6.83 (dd, ³*J* = 8.9, ⁴*J* = 2.8 Hz, 1H), 6.93 – 6.99 (m, 2H), 7.21 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H), 7.28 (dd, ³*J* = 8.4, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H).

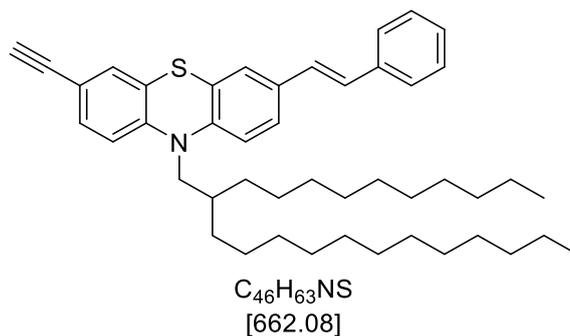
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 14.38 (CH₃), 14.39 (CH₃), 23.4 (2CH₂), 26.78 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.46 (CH₂), 30.48 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.59 (CH₂), 30.60 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.74 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.99 (CH₂), 32.00 (CH₂), 32.02 (CH₂), 32.64 (CH₂), 32.66 (CH₂), 35.3 (CH), 50.5 (2CH₂), 52.0 (CH₂), 67.4 (2 CH₂), 78.6 (CH), 83.9 (C_{quart}), 115.4 (CH), 115.8 (CH), 116.3 (C_{quart}), 116.5 (CH), 117.9 (CH), 126.1 (C_{quart}), 126.5 (C_{quart}), 131.0 (CH), 132.1 (CH), 138.3 (C_{quart}), 148.0 (C_{quart}), 148.8 (C_{quart}).

MS (EI) *m/z* (%): 645 ([M]⁺, 50), 321 ([C₁₉H₁₇N₂OS]⁺, 35), 307 ([C₁₈H₁₅N₂OS]⁺, 100).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3316 (w), 2954 (w), 2920 (s), 2851 (s), 2332 (w), 2108 (w), 1605 (w), 1585 (w), 1501 (m), 1462 (s), 1149 (w), 1412 (w), 1398 (w), 1377 (w), 1362 (w), 1329 (w), 1302 (w), 1254 (s), 1227 (s), 1173 (w), 1123 (s), 1070 (w), 1053 (w), 1038 (w), 953 (s), 932 (w), 883 (w), 866 (w), 843 (w), 814 (m), 800 (w), 719 (w), 702 (w), 679 (w), 644 (m).

EA ber. für C₄₂H₆₄N₂OS [645.1]: C 78.21, H 10.00, N 4.34, S 4.97; gef.: C 78.27, H 10.26, N 4.09, S 4.82.

(E)-10-(2-Decyltetradecyl)-3-ethynyl-7-styryl-10H-phenothiazin (7p)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 70:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 35 % (98 mg) in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 70:1): 0.80.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.82 – 0.92 (m, 6H), 1.18 – 1.48 (m, 40H), 1.95 – 2.02 (m, 1H), 3.59 (s, 1H), 3.89 (d, ³J = 7.2 Hz, 2H), 7.01 – 7.09 (m, 2H), 7.14 – 7.17 (m, 2H), 7.23 – 7.28 (m, 2H), 7.29 – 7.34 (m, 2H), 7.34 – 7.39 (m, 1H), 7.40 – 7.46 (m, 2H), 7.54 – 7.60 (m, 2H).

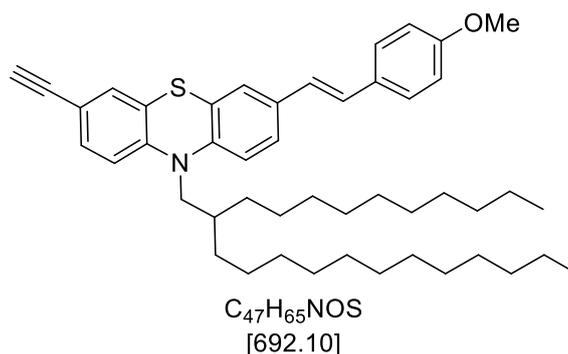
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 14.38 (CH₃), 14.39 (CH₃), 23.4 (CH), 26.72 (CH₂), 26.76 (CH₂), 30.42 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.47 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 31.9 (CH₂), 32.11 (CH₃), 32.67 (CH₂), 32.68 (CH₂), 52.1 (CH₂), 78.9 (CH), 83.6 (C_{quart}), 117.07 (CH), 117.13 (C_{quart}), 117.6 (CH), 125.8 (CH), 126.0 (C_{quart}), 126.1 (C_{quart}), 127.0 (CH), 127.2 (2CH), 128.1 (CH), 128.23 (CH), 128.25 (CH), 129.5 (2 CH), 131.2 (CH), 132.2 (CH), 133.6 (C_{quart}), 138.5 (C_{quart}), 145.3 (C_{quart}), 147.0 (C_{quart}).

MS (EI) *m/z* (%): 662 ([M]⁺, 80), 338 ([C₂₃H₁₆NS]⁺, 100), 324 ([C₂₂H₁₄NS]⁺, 70), 306 (30), 57 ([C₄H₉]⁺, 25).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3304 (w), 3024 (w), 2953 (w), 2920 (s), 2851 (s), 2108 (w), 1688 (w), 1599 (w), 1580 (w), 1495 (m), 1460 (s), 1396 (w), 1377 (w), 1337 (m), 1304 (w), 1248 (m), 1196 (w), 1155 (w), 1144 (w), 1103 (w), 1072 (w), 1042 (w), 1028 (w), 1001 (w), 980 (w), 957 (m), 937 (w), 920 (w), 883 (w), 843 (w), 814 (m), 768 (w), 750 (m), 721 (w), 691 (m), 648 (w).

EA ber. für C₄₆H₆₃NS [662.2]: C 83.45, H 9.59, N 2.12, S 4.84; gef.: C 83.19, H 9.39, N 2.15, S 4.82.

(E)-10-(2-Decyltetradecyl)-3-ethynyl-7-(4-methoxystyryl)-10H-phenothiazin (7q)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 70:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 63 % (190 mg) in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 70:1): 0.80.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.82 – 0.92 (m, 6H), 1.17 – 1.48 (m, 40H), 1.96 – 2.03 (m, 1H), 3.60 (s, 1H), 3.81 (s, 3H), 3.88 (d, ³J = 7.2 Hz, 2H), 6.93 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H), 7.01 – 7.06 (m, 3H), 7.07 – 7.15 (m, 1H), 7.25 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.31 (dd, ³J = 8.4, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.36 – 7.41 (m, 2H), 7.50 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H).

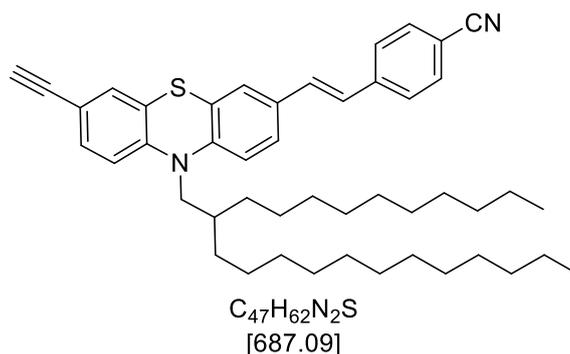
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 14.37 (CH₃), 14.39 (CH₃), 23.4 (CH), 26.72 (CH₂), 26.76 (CH₂), 30.42 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.47 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 31.9 (CH₂), 32.11 (CH₃), 32.67 (CH₂), 32.68 (CH₂), 52.1 (CH₃), 52.6 (CH₂), 78.9 (CH), 83.6 (C_{quart}), 114.9 (2CH), 117.0 (2CH), 117.5 (CH), 125.5 (C_{quart}), 125.8 (C_{quart}), 125.9 (C_{quart}), 126.1 (C_{quart}), 126.6 (CH), 127.9 (CH), 128.5 (2 CH), 131.1 (2 CH), 132.2 (CH), 134.0 (C_{quart}), 144.8 (C_{quart}), 147.1 (C_{quart}), 160.3 (C_{quart}).

MS (EI) *m/z* (%): 692 ([M]⁺, 95), 368 ([C₂₄H₁₈NOS]⁺, 90), 354 ([C₂₃H₁₆NOS]⁺, 80), 336 (25), 57 ([C₄H₉]⁺, 25).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3306 (w), 3019 (w), 2920 (s), 2851 (m), 2108 (w), 1607 (m), 1578 (w), 1510 (s), 1460 (s), 1398 (w), 1337 (w), 1296 (w), 1248 (s), 1211 (w), 1173 (m), 1148 (w), 1107 (w), 1036 (m), 957 (m), 883 (w), 849 (w), 820 (s), 772 (w), 721 (w), 698 (w), 648 (w).

EA ber. für C₅₀H₆₄N₄O₄S [692.1]: C 81.57, H 9.47, N 2.02, S 4.63; gef.: C 81.81, H 9.37, N 2.07, S 4.52.

(E)-4-(2-(10-(2-Decyltetradecyl)-7-ethynyl-10H-phenothiazin-3-yl)vinyl)benzotrifluorid (7r)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 15:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 37 % (92 mg) in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 10:1): 0.70.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.81 – 0.92 (m, 6H), 1.17 – 1.49 (m, 40H), 1.97 – 2.02 (m, 1H), 3.60 (s, 1H), 3.90 (d, ³J = 7.2 Hz, 2H), 7.05 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H), 7.09 (d, ³J = 8.3 Hz, 1H), 7.20 – 7.27 (m, 2H), 7.30 – 7.40 (m, 2H), 7.44 – 7.50 (m, 2H), 7.71 – 7.78 (m, 4H).

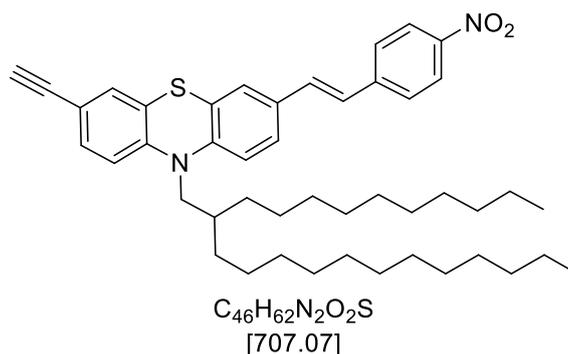
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 14.38 (CH₃), 14.40 (CH₃), 23.4 (CH), 26.72 (CH₂), 26.76 (CH₂), 30.42 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.47 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 31.9 (CH₂), 32.11 (CH₃), 32.67 (CH₂), 32.68 (CH₂), 52.2 (CH₂), 79.0 (CH), 83.5 (C_{quart}), 111.0 (C_{quart}), 117.2 (CH), 117.3 (C_{quart}), 117.6 (CH), 119.5 (C_{quart}), 126.0 (C_{quart}), 126.1 (C_{quart}), 126.3 (CH), 126.4 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (2CH), 131.2 (CH), 131.9 (CH), 132.3 (CH), 132.8 (C_{quart}), 133.3 (2CH), 143.2 (C_{quart}), 146.1 (C_{quart}), 146.8 (C_{quart}).

MS (EI) m/z (%): 687 ([M]⁺, 75), 363 ([C₂₄H₁₅N₂S]⁺, 100), 349 ([C₂₃H₁₃N₂S]⁺, 60), 331 (35), 57 ([C₄H₉]⁺, 25).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2920 (m), 2851 (m), 2224 (w), 1682 (m), 1599 (m), 1574 (m), 1551 (w), 1504 (m), 1460 (s), 1402 (w), 1377 (w), 1335 (s), 1323 (w), 1283 (w), 1248 (m), 1217 (w), 1196 (s), 1175 (w), 1146 (w), 1107 (m), 1040 (w), 1001 (w), 968 (m), 953 (w), 937 (w), 918 (w), 905 (w), 889 (w), 864 (m), 820 (s), 808 (w), 746 (w), 717 (s), 685 (m), 646 (w).

EA ber. für C₄₇H₆₂N₂S [687.1]: C 82.16, H 9.10, N 4.08, S 4.67; gef.: C 82.38, H 9.37, N 4.04, S 4.66.

(E)-10-(2-Decyltetradecyl)-3-ethynyl-7-(4-nitrostyryl)-10H-phenothiazin (7s)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 15:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 25 % (83 mg) in Form eines roten Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 15:1): 0.70.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 0.85 – 0.88 (m, 6H), 1.18 – 1.43 (m, 40H), 1.99 – 2.04 (m, 1H), 3.61 (s, 1H), 3.91 (d, ³J = 7.2 Hz, 2H), 7.06 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H), 7.10 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H), 7.26 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.29 – 7.34 (m, 2H), 7.43 (d, ³J = 16.4 Hz, 1H), 7.49 (d, ⁴J = 2.0 Hz, 1H), 7.50 – 7.52 (m, 1H), 7.82 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H), 8.23 (d, ³J = 9.0 Hz, 2H).

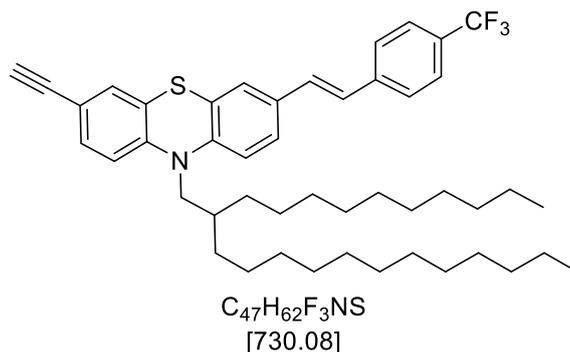
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 14.38 (CH₃), 14.40 (CH₃), 23.3 (CH), 26.73 (CH₂), 26.77 (CH₂), 30.42 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.47 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 31.9 (CH₂), 32.11 (CH₃), 32.67 (CH₂), 32.68 (CH₂), 52.2 (CH₂), 79.0 (CH), 83.5 (C_{quart}), 117.3 (CH), 117.4 (C_{quart}), 117.6 (CH), 124.8 (2CH), 125.9 (CH), 126.0 (C_{quart}), 126.1 (C_{quart}), 126.4 (CH), 127.8 (2CH), 127.9 (CH), 131.2 (CH), 132.3 (CH), 132.7 (C_{quart}), 132.9 (CH), 145.4 (C_{quart}), 146.3 (C_{quart}), 146.7 (C_{quart}), 147.5 (C_{quart}).

MS (EI) *m/z* (%): 707 ([M]⁺, 85), 383 ([C₂₃H₁₅N₂O₂S]⁺, 100), 369 ([C₂₂H₁₃N₂O₂S]⁺, 35), 321 (20), 64 (15), 57 ([C₄H₉]⁺, 25).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹): 3304 (w), 2920 (s), 2851 (m), 2108 (w), 1630 (w), 1591 (m), 1578 (m), 1506 (m), 1460 (s), 1400 (w), 1377 (w), 1337 (s), 1321 (w), 1300 (w), 1263 (w), 1250 (m), 1194 (m), 1159 (w), 1148 (w), 1109 (m), 1047 (w), 1013 (w), 966 (w), 953 (w), 937 (w), 893 (w), 862 (m), 827 (m), 808 (w), 748 (w), 743 (w), 723 (w), 712 (w), 691 (w), 648 (w).

EA ber. für C₄₆H₆₂N₂O₂S [707.1]: C 78.14, H 8.84, N 3.96, S 4.53; gef.: C 78.30, H 9.10, N 3.85, S 4.46.

(E)-10-(2-Decyltetradecyl)-3-ethynyl-7-(4-(trifluoromethyl)styryl)-10H-phenothiazin (7t)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 50:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 36 % (155 mg) in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 50:1): 0.80.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.81 – 0.93 (m, 6H), 1.09 – 1.53 (m, 40H), 1.97 – 2.02 (m, 1H), 3.60 (s, 1H), 3.90 (d, ³J = 7.2 Hz, 2H), 7.00 – 7.13 (m, 2H), 7.20 – 7.28 (m, 2H), 7.29 – 7.37 (m, 2H), 7.43 – 7.52 (m, 2H), 7.68 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H), 7.78 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H).

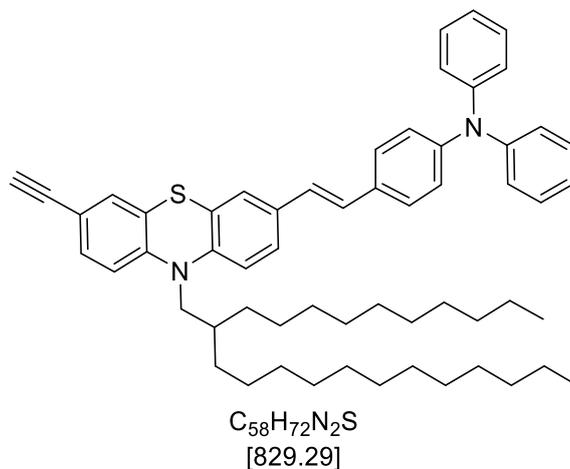
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 14.37 (CH₃), 14.39 (CH₃), 23.4 (CH), 26.74 (CH₂), 26.78 (CH₂), 30.42 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.47 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 31.9 (CH₂), 32.11 (CH₃), 32.66 (CH₂), 32.67 (CH₂), 35.4 (CH), 52.2 (CH₂), 79.0 (CH), 83.5 (C_{quart}), 117.2 (CH), 117.3 (C_{quart}), 117.6 (CH), 126.02 (C_{quart}), 126.05 (C_{quart}), 126.2 (C_{quart}), 126.37 (CH), 126.43 (CH), 126.5 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (2CH), 131.0 (CH), 131.2 (2CH), 132.3 (CH), 132.9 (C_{quart}), 142.6 (C_{quart}), 145.9 (C_{quart}), 146.0 (C_{quart}), 146.9 (C_{quart}).

MS (EI) m/z (%): 730 ([M]⁺, 85), 406 ([C₂₄H₁₅F₃NS]⁺, 100), 392 ([C₂₃H₁₃F₃NS]⁺, 60), 374 (35), 264 (25), 57 ([C₄H₉]⁺, 25).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3306 (w), 2922 (s), 2853 (w), 2641 (w), 2108 (w), 1612 (w), 1601 (w), 1580 (w), 1495 (w), 1460 (s), 1416 (w), 1400 (w), 1377 (w), 1321 (s), 1248 (m), 1184 (w), 1165 (m), 1125 (s), 1109 (w), 1067 (s), 1045 (w), 1015 (m), 961 (w), 949 (w), 883 (w), 862 (w), 822 (s), 721 (w), 710 (w), 648 (w).

EA ber. für C₄₇H₆₂F₃NS [730.1]: C 77.32, H 8.56, N 1.92, S 4.39; gef.: C 77.53, H 8.81, N 1.89, S 4.48.

(E)-4-(2-(10-(2-Decyltetradecyl)-7-ethynyl-10H-phenothiazin-3-yl)vinyl)-N,N-diphenylanilin (7u)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 50:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 22 % (55 mg) in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 50:1): 0.85.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.84 – 0.90 (m, 6H), 1.17 – 1.45 (m, 40H), 1.90 – 2.08 (m, 1H), 3.59 (s, 1H), 3.87 (d, ³J = 7.1 Hz, 2H), 6.96 – 7.11 (m, 12H), 7.24 (d, ³J = 1.9 Hz, 1H), 7.26 – 7.33 (m, 5H), 7.36 – 7.41 (m, 2H), 7.44 – 7.51 (m, 2H).

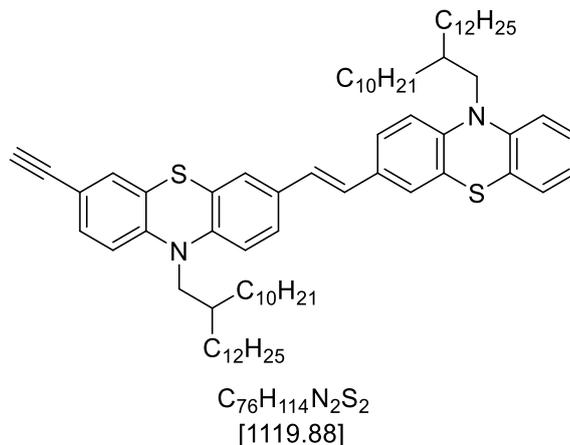
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 14.41 (CH₃), 14.42 (CH₃), 23.4 (CH), 26.75 (CH₂), 26.79 (CH₂), 30.42 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.47 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.71 (CH₂), 30.75 (CH₂), 30.76 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 30.99 (CH₂), 32.02 (CH₂), 32.11 (CH₃), 32.66 (CH₂), 32.67 (CH₂), 35.3 (CH), 52.1 (CH₂), 78.9 (CH), 83.6 (C_{quart}), 117.0 (CH), 117.1 (C_{quart}), 117.5 (CH), 124.0 (2CH), 124.3 (2CH), 125.2 (4CH), 125.6 (CH), 125.9 (C_{quart}), 126.1 (C_{quart}), 126.6 (CH), 126.8 (CH), 127.8 (CH), 128.2 (2CH), 130.3 (4CH), 131.2 (CH), 132.2 (CH), 132.9 (C_{quart}), 133.9 (C_{quart}), 145.0 (C_{quart}), 147.1 (C_{quart}), 148.1 (C_{quart}), 148.5 (2C_{quart}).

MS (EI) m/z (%): 829 ([M]⁺, 5), 587 (65), 264 (100), 251 (40).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3300 (w), 3026 (w), 2922 (s), 2851 (s), 2108 (w), 1722 (w), 1688 (w), 1589 (s), 1545 (w), 1506 (s), 1493 (s), 1460 (s), 1396 (w), 1377 (w), 1329 (m), 1314 (w), 1275 (s), 1250 (w), 1211 (w), 1177 (w), 1155 (w), 1103 (w), 1074 (w), 1042 (w), 1028 (w), 1015 (w), 999 (w), 959 (w), 941 (w), 920 (w), 883 (w), 854 (w), 818 (s), 752 (s), 721 (w), 694 (s), 644 (w), 621 (w).

EA ber. für C₅₈H₇₂N₂S [829.3]: C 84.00, H 8.75, N 3.38, S 3.87; gef.: C 84.24, H 8.74, N 3.36, S 3.88.

(E)-10-(2-Decyltetradecyl)-3-(2-(10-(2-decyltetradecyl)-10H-phenothiazin-3-yl)vinyl)-7-ethynyl-10H-phenothiazin (7v)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 50:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 27 % (132 mg) in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 50:1): 0.80.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.85 – 0.91 (m, 12H), 1.23 – 1.44 (m, 80H), 2.04 – 2.06 (m, 1H), 3.86 – 3.89 (m, 4H), 6.91 – 6.98 (m, 1H), 7.00 – 7.10 (m, 6H), 7.14 – 7.21 (m, 3H), 7.24 (d, ³J = 1.9 Hz, 1H), 7.29 – 7.32 (m, 1H), 7.36 – 7.40 (m, 3H).

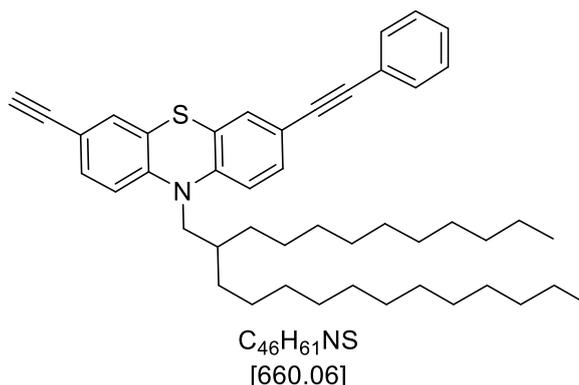
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 14.7 (4CH₃), 23.6 (4CH₂), 27.04 (2CH₂), 27.08 (2CH₂), 27.11 (2CH₂), 32.12 (2CH₂), 32.25 (2CH₂), 32.28 (2CH₂), 32.35 (CH₂), 35.41 (CH₂), 35.5 (CH₂), 52.15 (CH₂), 52.20 (CH₂), 78.9 (CH), 83.7 (C_{quart}), 116.8 (CH), 117.0 (CH), 117.30 (CH), 117.34 (CH), 123.3 (CH), 123.8 (CH), 125.7 (CH), 126.0 (C_{quart}), 126.1 (C_{quart}), 126.6 (CH), 126.7 (CH), 126.8 (C_{quart}), 127.1 (CH), 128.2 (CH), 128.3 (CH), 131.20 (CH), 131.24 (CH), 132.1 (CH), 133.1 (C_{quart}), 133.7 (C_{quart}), 144.9 (C_{quart}), 145.7 (C_{quart}), 145.9 (C_{quart}), 146.3 (C_{quart}), 146.9 (C_{quart}), 147.2 (C_{quart}).

MALDI-MS: 1119.05 [M]⁺.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3304 (w), 2951 (w), 2920 (s), 2851 (m), 2108 (w), 1599 (w), 1491 (w), 1460 (s), 1445 (w), 1396 (w), 1339 (w), 1288 (w), 1248 (m), 1161 (w), 1132 (w), 1103 (w), 1038 (w), 1020 (w), 1003 (w), 995 (w), 955 (w), 928 (w), 883 (w), 814 (m), 745 (w), 719 (w), 696 (w), 669 (w), 648 (w).

EA ber. für C₇₆H₁₁₄N₂S₂ [1119.9]: C 81.51, H 10.26, N 2.50, S 5.73; gef.: C 81.52, H 10.51, N 2.48, S 5.56.

10-(2-Decyltetradecyl)-3-ethynyl-7-(phenylethynyl)-10H-phenothiazin (7w)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 50:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 64 % (320 mg) in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 30:1): 0.67.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 0.85 – 0.90 (m, 6H), 1.20 – 1.52 (m, 40H), 1.94 – 2.03 (m, 1H), 3.61 (s, 1H), 3.91 (d, ³*J* = 7.2 Hz, 2H), 7.08 (t, ³*J* = 8.4 Hz, 2H), 7.26 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H), 7.29 – 7.47 (m, 6H), 7.45 – 7.57 (m, 2H).

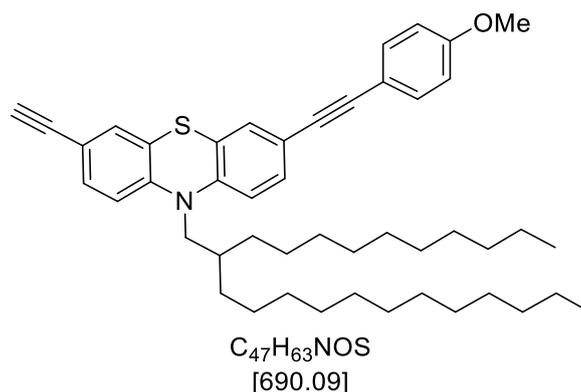
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 14.4 (2CH₃), 23.4 (2CH₂), 26.72 (CH₂), 26.74 (CH₂), 29.41 (CH₂), 29.45 (CH₂), 29.5 (CH₂), 29.7 (CH₂), 29.9 (CH₂), 30.2 (CH₂), 30.41 (2 CH₂), 30.44 (2 CH₂), 30.6 (2 CH₂), 32.0 (CH₂), 32.7 (2CH₂), 35.3 (CH), 52.2 (CH₂), 79.1 (CH), 83.4 (C_{quart}), 89.4 (C_{quart}), 90.1 (C_{quart}), 117.4 (CH), 117.5 (CH), 117.6 (C_{quart}), 118.4 (C_{quart}), 124.2 (C_{quart}), 125.87 (C_{quart}), 125.94 (C_{quart}), 129.2 (CH), 129.4 (2CH), 130.8 (CH), 131.2 (CH), 131.9 (CH), 132.2 (2CH), 132.3 (CH), 146.4 (C_{quart}), 146.7 (C_{quart}).

MS (EI) *m/z* (%): 660 ([M]⁺, 86), 337 (25), 336 ([C₂₃H₁₄NS]⁺, 100), 324 (17), 323 (46), 322 ([C₂₂H₁₂NS]⁺, 64), 304 (40), 236 (14), 71 (11), 57 ([C₄H₉]⁺, 16).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3304 (w), 2951 (w), 2920 (s), 2851 (m), 2108 (w), 1597 (w), 1578 (w), 1501 (m), 1489 (m), 1460 (s), 1443 (m), 1396 (m), 1377 (w), 1337 (m), 1290 (w), 1265 (m), 1248 (m), 1217 (m), 1177 (w), 1152 (w), 1101 (w), 1069 (w), 1043 (w), 1026 (w), 980 (w), 937 (w), 910 (w), 883 (m), 816 (m), 754 (s), 721 (w), 689 (s), 648 (m), 608 (w).

EA ber. für C₄₆H₆₁NS [660.1]: C 83.71, H 9.32, N 2.12, S 4.86; gef.: C 83.63, H 9.32, N 2.00, S 4.83.

10-(2-Decyltetradecyl)-3-ethynyl-7-((4-methoxyphenyl)ethynyl)-10H-phenothiazin (7x)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 40:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 86 % (260 mg) in Form eines gelben Harzes erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 10:1): 0.34.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.85 – 0.91 (m, 6H), 1.17 – 1.37 (m, 40H), 1.92 – 2.04 (m, 1H), 3.60 (s, 1H), 3.83 (s, 3H), 3.88 (d, ³J = 7.2 Hz, 2H), 6.91 – 7.00 (m, 2H), 7.00 – 7.09 (m, 2H), 7.21 – 7.28 (m, 2H), 7.28 – 7.38 (m, 2H), 7.39 – 7.50 (m, 2H).

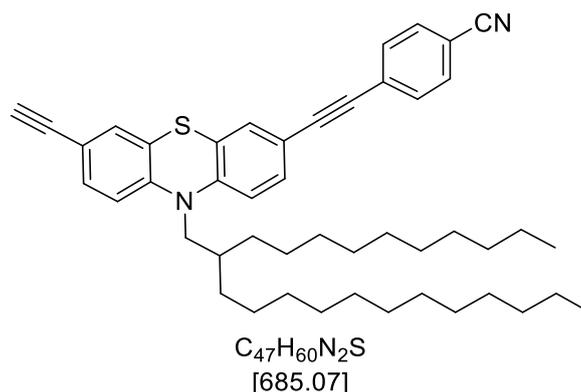
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 14.4 (2CH₃), 23.4 (2CH₂), 26.7 (2CH₂), 29.41 (CH₂), 29.44 (CH₂), 29.5 (CH₂), 29.7 (CH₂), 29.9 (CH₂), 30.2 (CH₂), 30.40 (2CH₂), 30.43 (2CH₂), 30.6 (2CH₂), 32.0 (2CH₂), 32.7 (2 CH₂), 35.3 (CH), 52.2 (CH₂), 55.7 (CH₃), 79.1 (CH), 83.4 (C_{quart}), 87.9 (C_{quart}), 90.2 (C_{quart}), 115.0 (2 CH), 116.1 (C_{quart}), 117.3 (CH), 117.4 (CH), 117.5 (C_{quart}), 118.9 (C_{quart}), 125.86 (C_{quart}), 125.89 (C_{quart}), 130.6 (CH), 131.2 (CH), 131.6 (CH), 132.3 (CH), 133.7 (2CH), 145.9 (C_{quart}), 146.7 (C_{quart}), 160.8 (C_{quart}).

MALDI-MS (*m/z*): 689.57 [M]⁺.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3302 (w), 2922 (s), 2851 (m), 2538 (w), 2108 (w), 1607 (m), 1541 (w), 1512 (s), 1495 (m), 1456 (s), 1396 (m), 1377 (w), 1337 (m), 1319 (m), 1302 (m), 1287 (m), 1246 (s), 1173 (m), 1150 (w), 1140 (w), 1105 (m), 1034 (m), 935 (w), 883 (m), 829 (s), 816 (m), 799 (m), 721 (m), 698 (w), 648 (m).

EA ber. für C₄₇H₆₃NOS [690.1]: C 81.80, H 9.20, N 2.03, S 4.65; gef.: C 82.03, H 9.29, N 2.10, S 4.76.

4-((10-(2-Decyltetradecyl)-7-ethynyl-10H-phenothiazin-3-yl)ethynyl)benzonitril (7y)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 15:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 45 % (120 mg) in Form eines gelben Harzes erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 15:1): 0.37.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.82 – 0.92 (m, 6H), 1.20 – 1.52 (m, 40H), 1.92 – 2.06 (m, 1H), 3.62 (s, 1H), 3.91 (d, ³J = 7.2 Hz, 2H), 7.02 – 7.15 (m, 2H), 7.25 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.29 – 7.38 (m, 2H), 7.43 (dd, ³J = 8.4, ⁴J = 2.0 Hz, 1H), 7.65 – 7.75 (m, 2H), 7.76 – 7.86 (m, 2H).

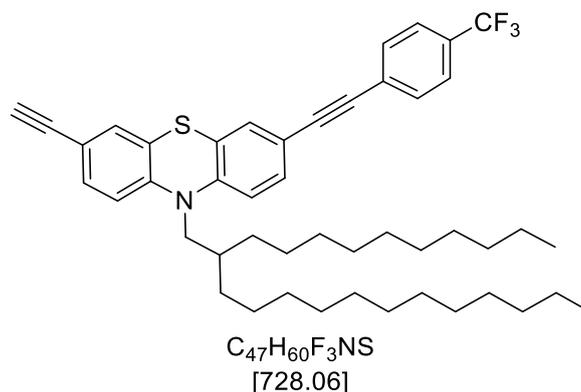
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 14.4 (2CH₃), 23.4 (2CH₂), 26.7 (2CH₂), 29.41 (CH₂), 29.45 (CH₂), 29.5 (CH₂), 29.7 (CH₂), 29.9 (CH₂), 30.2 (CH₂), 30.41 (2 CH₂), 30.44 (2 CH₂), 30.6 (2CH₂), 32.0 (2CH₂), 32.7 (2CH₂), 35.3 (CH), 52.2 (CH₂), 79.2 (CH), 83.4 (C_{quart}), 88.8 (C_{quart}), 93.7 (C_{quart}), 112.3 (C_{quart}), 117.3 (C_{quart}), 117.50 (CH), 117.54 (CH), 117.7 (C_{quart}), 119.0 (C_{quart}), 125.8 (C_{quart}), 126.0 (C_{quart}), 129.0 (C_{quart}), 131.0 (CH), 131.3 (CH), 132.3 (CH), 132.4 (CH), 132.8 (2 CH), 133.2 (2 CH), 146.4 (C_{quart}), 147.0 (C_{quart}).

MALDI-MS (m/z): 684.55 [M]⁺.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3302 (w), 2922 (s), 2851 (s), 2725 (w), 2226 (m), 2197 (w), 2108 (w), 1599 (m), 1578 (m), 1495 (m), 1456 (s), 1396 (m), 1377 (w), 1337 (m), 1292 (m), 1267 (m), 1248 (m), 1219 (m), 1180 (m), 1148 (m), 1101 (m), 1042 (m), 1016 (m), 939 (w), 883 (m), 837 (s), 816 (s), 719 (m), 698 (m), 648 (m), 602 (m).

EA ber. für C₄₇H₆₀N₂S [685.1]: C 82.40, H 8.83, N 4.09, S 4.68; gef.: C 82.25, H 8.79, N 4.00, S 4.78.

10-(2-Decyltetradecyl)-3-ethynyl-7-((4-(trifluoromethyl)phenyl)ethynyl)-10H-phenothiazin (7z)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 40:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 50 % (170 mg) in Form eines gelben Harzes erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 30:1): 0.65.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 0.82 – 0.94 (m, 6H), 1.23 – 1.49 (m, 40H), 1.95 – 2.03 (m, 1H), 3.62 (s, 1H), 3.91 (d, ³*J* = 7.2 Hz, 2H), 7.02 – 7.15 (m, 2H), 7.26 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H), 7.30 – 7.37 (m, 2H), 7.42 (dd, ³*J* = 8.4, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H), 7.68 – 7.80 (m, 4H).

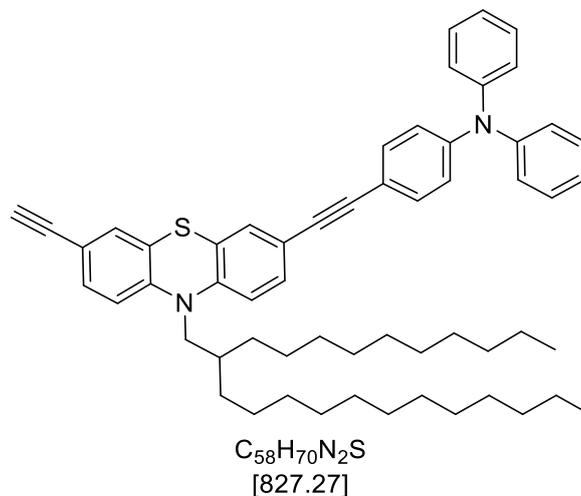
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 14.4 (2CH₃), 23.4 (2CH₂), 26.71 (CH₂), 26.74 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.47 (CH₂), 29.5 (CH₂), 29.7 (CH₂), 29.9 (CH₂), 30.2 (CH₂), 30.41 (2CH₂), 30.44 (2CH₂), 30.6 (2CH₂), 31.9 (2CH₂), 32.7 (2 CH₂), 35.3 (CH), 52.2 (CH₂), 79.2 (CH), 83.4 (C_{quart}), 88.7 (C_{quart}), 92.1 (C_{quart}), 117.46 (CH), 117.53 (2CH), 117.7 (C_{quart}), 123.3 (C_{quart}), 125.8 (C_{quart}), 126.0 (C_{quart}), 126.3 (CF₃), 128.4 (C_{quart}), 129.6 (C_{quart}), 131.0 (CH), 131.24 (CH), 132.25 (CH), 132.3 (CH), 132.4 (CH), 132.7 (2CH), 146.5 (C_{quart}), 146.9 (C_{quart}).

MALDI-MS (*m/z*): 727.54 [M]⁺.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3304 (w), 2922 (m), 2853 (m), 2220 (w), 2110 (w), 1614 (w), 1601 (w), 1580 (w), 1518 (w), 1491 (w), 1460 (s), 1396 (w), 1377 (w), 1319 (s), 1267 (w), 1248 (w), 1167 (w), 1150 (w), 1128 (s), 1105 (m), 1065 (w), 1016 (m), 964 (w), 937 (w), 883 (w), 839 (m), 816 (m), 785 (w), 766 (w), 733 (w), 721 (w), 698 (w), 648 (w), 602 (m).

EA ber. für C₄₇H₆₀F₃NS [728.1]: C 77.54, H 8.31, N 1.92, S 4.40; gef.: C 77.55, H 8.09, N 1.93, S 4.50.

**4-((10-(2-Decyltetradecyl)-7-ethynyl-10H-phenothiazin-3-yl)ethynyl)-N,N-diphenylanilin
(7aa)**



Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 40:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 84 % (270 mg) in Form eines gelben Harzes erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 10:1): 0.67.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.80 – 0.93 (m, 6H), 1.17 – 1.38 (m, 40H), 1.89 – 2.04 (m, 1H), 3.60 (s, 1H), 3.88 (d, ³J = 7.1 Hz, 2H), 6.93 – 6.99 (m, 2H), 7.01 – 7.13 (m, 9H), 7.24 – 7.26 (m, 1H), 7.29 – 7.40 (m, 8H).

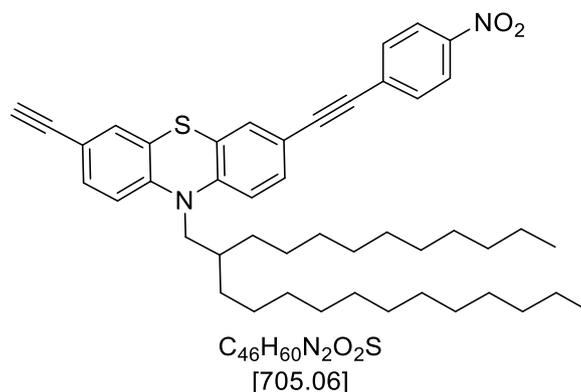
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 14.4 (2CH₃), 23.4 (2CH₂), 26.72 (CH₂), 26.8 (CH₂), 29.42 (CH₂), 29.46 (CH₂), 29.66 (CH₂), 29.72 (CH₂), 30.0 (CH₂), 30.2 (CH₂), 30.42 (2 CH₂), 30.45 (2CH₂), 30.6 (2 CH₂), 32.0 (2 CH₂), 32.7 (2CH₂), 35.3 (CH), 52.1 (CH₂), 79.09 (C_{quart}), 79.10 (CH), 83.4 (C_{quart}), 88.6 (C_{quart}), 90.5 (C_{quart}), 116.9 (C_{quart}), 117.3 (CH), 117.4 (CH), 117.5 (C_{quart}), 118.8 (C_{quart}), 122.8 (2CH), 124.7 (2CH), 125.87 (C_{quart}), 125.91 (4CH), 130.4 (4CH), 130.6 (CH), 131.2 (CH), 131.6 (CH), 132.3 (CH), 133.2 (2CH), 145.9 (C_{quart}), 146.7 (C_{quart}), 148.1 (2C_{quart}), 148.9 (C_{quart}).

MALDI-MS (*m/z*): 826.67 [M]⁺.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3285 (w), 3061 (w), 3036 (w), 2920 (s), 2851 (m), 2108 (w), 1589(m), 1508 (s), 1493 (s), 1456 (s), 1396 (m), 1377 (w), 1329 (m), 1314 (m), 1271 (s), 1250 (m), 1219 (m), 1179 (m), 1155 (m), 1140 (w), 1103 (w), 1074 (w), 1043 (w), 1028 (w), 999 (w), 976 (w), 959 (w), 941 (w), 920 (w), 883 (m), 816 (m), 752 (s), 721 (m), 694 (s), 648 (m), 617 (m).

EA ber. für C₅₈H₇₀N₂S [827.3]: C 84.21, H 8.53, N 3.39, S 3.88; gef.: C 84.34, H 8.78, N 3.32, S 3.88.

10-(2-Decyltetradecyl)-3-ethynyl-7-((4-nitrophenyl)ethynyl)-10H-phenothiazin (7ab)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 30:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 57 % (250 mg) in Form eines roten Harzes erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 10:1): 0.49.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 0.82 – 0.92 (m, 6H), 1.17 – 1.51 (m, 40H), 1.95 – 2.03 (m, 1H), 3.62 (s, 1H), 3.91 (d, ³*J* = 7.2 Hz, 2H), 7.07 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1H), 7.12 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1H), 7.26 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H), 7.29 – 7.41 (m, 2H), 7.45 (dd, ³*J* = 8.4, ⁴*J* = 2.0 Hz, 1H), 7.72 – 7.83 (m, 2H), 8.23 – 8.32 (m, 2H).

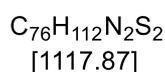
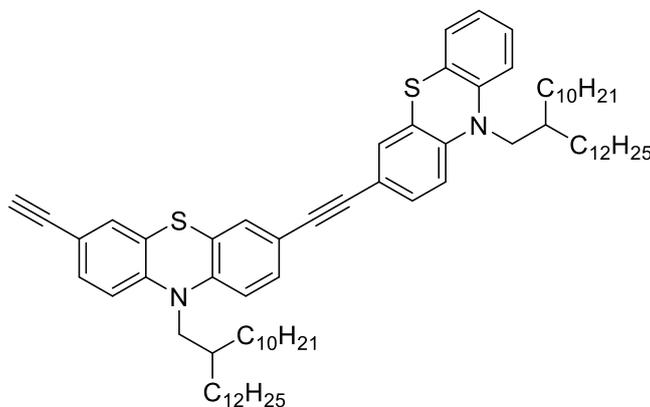
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 14.4 (2CH₃), 23.4 (2CH₂), 26.7 (2CH₂), 29.43 (CH₂), 29.46 (CH₂), 29.5 (CH₂), 29.7 (CH₂), 29.9 (CH₂), 30.2 (CH₂), 30.41 (2CH₂), 30.45 (2CH₂), 30.6 (2CH₂), 31.9 (2CH₂), 32.7 (2 CH₂), 35.3 (CH), 52.2 (CH₂), 79.3 (CH), 83.3 (C_{quart}), 88.6 (C_{quart}), 94.7 (C_{quart}), 117.2 (C_{quart}), 117.52 (CH), 117.55 (CH), 117.8 (C_{quart}), 124.6 (2CH), 125.7 (C_{quart}), 126.0 (C_{quart}), 131.0 (C_{quart}), 131.1 (CH), 131.3 (CH), 132.36 (CH), 132.41 (CH), 133.1 (2CH), 146.4 (C_{quart}), 147.2 (C_{quart}), 148.0 (C_{quart}).

MS (EI) *m/z* (%): 705 ([M]⁺, 85), 382 (24), 381 ([C₂₃H₁₃N₂O₂S]⁺, 100), 369 (13), 368 (41), 367 ([C₂₂H₁₁N₂O₂S]⁺, 35), 349 (30), 335 (16), 322 ([C₂₂H₁₂NS]⁺, 13), 321 (23), 303 (14), 57 ([C₄H₉]⁺, 11).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹): 3304 (w), 2922 (m), 2851 (m), 2197 (w), 1593 (m), 1578 (m), 1518 (m), 1503 (m), 1489 (m), 1460 (s), 1396 (m), 1377 (w), 1339 (s), 1308 (m), 1267 (m), 1248 (m), 1217 (m), 1175 (w), 1150 (m), 1105 (m), 1043 (w), 1013 (w), 883 (m), 853 (s), 816 (m), 758 (w), 748 (m), 721 (w), 687 (m), 648 (m), 606 (m).

EA ber. für C₄₆H₆₀N₂O₂S [705.1]: C 78.36, H 8.58, N 3.97, S 4.55; gef.: C 78.55, H 8.32, N 3.94, S 4.50.

10-(2-Decyltetradecyl)-3-((10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)ethynyl)-7-ethynyl-10*H*-phenothiazin (7ac)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 20:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 31 % (270 mg) in Form eines gelben Harzes erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 20:1): 0.75.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 0.85 – 0.92 (m, 12H), 1.19 – 1.48 (m, 80H), 1.94 – 2.02 (m, 2H), 3.60 (s, 1H), 3.83 – 3.92 (m, 4H), 6.91 – 7.10 (m, 5H), 7.14 – 7.34 (m, 8H).

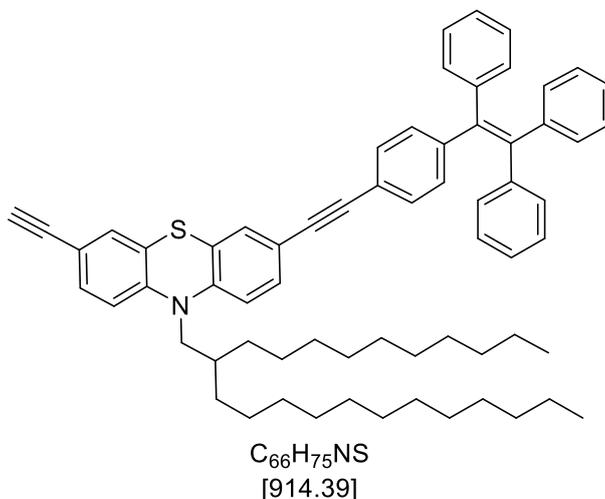
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 14.4 (4CH₃), 23.4 (4CH₂), 26.7 (CH₂), 26.77 (2CH₂), 26.83 (CH₂), 29.4 (2CH₂), 29.5 (2CH₂), 29.71 (2CH₂), 29.72 (2CH₂), 29.99 (2CH₂), 30.02 (2CH₂), 30.2 (2CH₂), 30.4 (4CH₂), 30.5 (2CH₂), 30.6 (4CH₂), 31.9 – 32.0 (4CH₂), 32.7 (4CH₂), 35.25 (CH), 35.28 (CH), 52.15 (CH₂), 52.19 (CH₂), 79.1 (C_{quart}), 83.4 (C_{quart}), 89.2 (C_{quart}), 117.1 (CH), 117.3 (CH), 117.4 (CH), 117.5 (C_{quart}), 118.0 (C_{quart}), 118.7 (C_{quart}), 123.8 (CH), 125.6 (C_{quart}), 125.86 (C_{quart}), 125.91 (C_{quart}), 126.6 (C_{quart}), 126.7 (CH), 128.2 (CH), 128.4 (CH), 130.5 (CH), 130.6 (CH), 131.2 (CH), 131.5 (CH), 131.7 (CH), 132.0 (CH), 132.2 (CH), 146.0 (C_{quart}), 146.1 (C_{quart}), 146.7 (C_{quart}), 146.8 (C_{quart}).

MALDI-MS (*m/z*): 1118.90 [M]⁺.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2953 (w), 2920 (s), 2851 (s), 1501 (m), 1456 (s), 1396 (w), 1337 (m), 1250 (m), 1215 (m), 1148 (w), 1103 (w), 1040 (w), 883 (m), 814 (m), 743 (m), 719 (w), 648 (m).

EA ber. für C₇₆H₁₁₂N₂S₂ [1117.9]: C 81.66, H 10.10, N 2.51, S 5.74; gef.: C 81.40, H 10.42, N 2.46, S 5.86.

10-(2-Decyltetradecyl)-3-ethynyl-7-((4-(1,2,2-triphenylvinyl)phenyl)ethynyl)-10H-phenothiazin (7ad)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 30:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 54 % (190 mg) in Form eines gelben Harzes erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 20:1): 0.40.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.81 – 0.92 (m, 6H), 1.17 – 1.50 (m, 40H), 1.92 – 2.03 (m, 1H), 3.61 (s, 1H), 3.89 (d, ³J = 7.2 Hz, 2H), 6.94 – 7.22 (m, 17H), 7.22 – 7.39 (m, 8H).

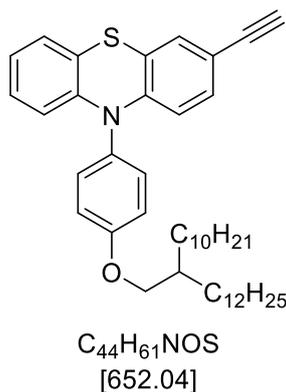
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 14.4 (2 CH₃), 23.4 (2 CH₂), 26.7 (2CH₂), 29.4 (CH₂), 29.46 (CH₂), 29.49 (CH₂), 29.7 (CH₂), 29.9 (CH₂), 30.2 (CH₂), 30.40 (2CH₂), 30.43 (2CH₂), 30.6 (2CH₂), 31.9 (2 CH₂), 32.7 (2 CH₂), 35.3 (CH), 52.2 (CH₂), 80.4 (CH), 85.5 (C_{quart}), 89.7 (C_{quart}), 90.2 (C_{quart}), 112.8 (C_{quart}), 117.4 (CH), 117.46 (CH), 117.54 (C_{quart}), 118.4 (CH), 122.1 (C_{quart}), 125.86 (C_{quart}), 125.89 (CH), 127.48 (C_{quart}), 127.54 (CH), 127.6 (C_{quart}), 128.6 (2 CH), 128.69 (2CH), 128.72 (2 CH), 130.7 (CH), 131.2 (CH), 131.5 (2 CH), 131.8 (CH), 131.90 (2CH), 131.94 (2CH), 132.0 (2CH), 132.2 (2CH), 132.3 (CH), 141.3 (C_{quart}), 142.7 (C_{quart}), 144.2 (C_{quart}), 144.4 (C_{quart}), 144.8 (C_{quart}), 146.3 (C_{quart}), 146.6 (C_{quart}).

MALDI-MS (m/z): 913.72 [M]⁺.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3304 (w), 3076 (w), 3053 (w), 3026 (w), 3017 (w), 2922 (s), 2851 (m), 2108 (w), 1597 (w), 1580 (w), 1541 (w), 1508 (m), 1493 (m), 1460 (s), 1443 (m), 1396 (m), 1377 (w), 1335 (m), 1292 (w), 1265 (m), 1248 (m), 1215 (w), 1182 (w), 1153 (w), 1103 (w), 1074 (w), 1030 (w), 1018 (w), 1001 (w), 976 (w), 966 (w), 949 (w), 937 (w), 883 (m), 851 (m), 818 (m), 762 (m), 745 (m), 731 (m), 719 (w), 696 (s), 646 (m), 631 (m), 606 (m).

EA ber. für C₆₆H₇₅NS [914.4]: C 86.69, H 8.27, N 1.53, S 3.51; gef.: C 86.46, H 8.15, N 1.52, S 3.59.

10-(4-((2-Decyltetradecyl)oxy)phenyl)-3-ethynyl-10H-phenothiazin (7ae)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Diethylether 40:1. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 27 % (176 mg) in Form eines gelben Harzes erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 40:1): 0.80.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.83 – 0.97 (m, 6H), 1.23 – 1.60 (m, 40H), 1.83 – 1.92 (m, 1H), 3.45 (s, 1H), 4.02 (d, ³J = 5.5 Hz, 2H), 6.14 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H), 6.19 (dd, ³J = 7.9, ⁴J = 1.6 Hz, 1H), 6.79 – 6.91 (m, 2H), 6.94 – 6.99 (m, 2H), 7.04 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.21 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H), 7.30 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H).

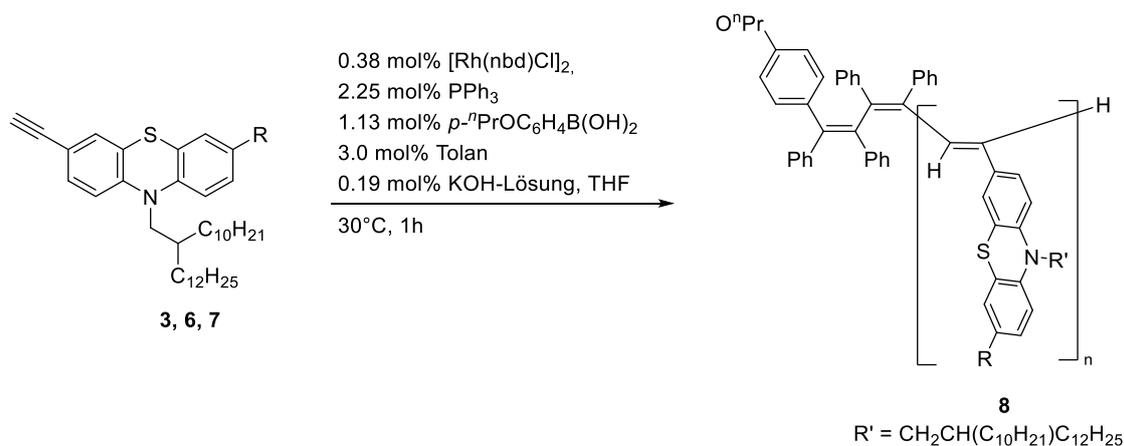
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 14.6 (2CH₃), 23.6 (2CH₂), 27.8 (4CH₂), 32.3 (2CH₂), 32.8 (2CH₂), 38.9 (CH₂), 71.9 (CH₂), 77.0 (CH), 78.8 (C_{quart}), 116.9 (CH), 117.5 (2CH), 119.7 (C_{quart}), 120.6 (CH), 122.1 (CH), 123.7 (C_{quart}), 127.3 (CH), 128.0 (CH), 130.3 (CH), 131.7 (CH), 132.7 (2CH), 133.2 (C_{quart}), 144.7 (C_{quart}), 145.7 (C_{quart}), 148.3 (C_{quart}), 160.3 (C_{quart}).

MS (EI) m/z (%): 652 ([M]⁺, 100), 314 ([C₂₀H₁₂NOS]⁺, 19), 222 (10), 85 ([C₆H₁₃]⁺, 3), 71 ([C₅H₁₁]⁺, 5), 57 ([C₄H₉]⁺, 8).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3314 (w), 2920 (m), 2851 (s), 2106 (w), 1607 (w), 1574 (w), 1505 (m), 1491 (w), 1460 (s), 1441 (m), 1391 (w), 1377 (w), 1304 (m), 1242 (s), 1190 (w), 1163 (w), 1130 (w), 1103 (w), 1078 (w), 1026 (w), 1010 (w), 943 (w), 914 (w), 881 (w), 854 (w), 816 (m), 743 (s), 719 (w), 687 (w), 644 (w), 627 (w), 604 (w).

EA ber. für C₃₈H₅₇NS [652.0]: C 81.05, H 9.43, N 2.15, S 4.92; gef.: C 80.84, H 9.37, N 2.15, S 4.95.

6.10 Allgemeine Vorschrift VIII zur Darstellung der Phenothiazinyl-substituierten Polyacetylene (AS8)



Herstellung der Katalysator-Lösung (Die Lösung wurde im 10-fachen Überschuss angesetzt): In einem sekurierten Zweihalskolben wurden 0.14 mg (0.3 µmol, 0.02 Äq.) Dichlorobis(norbornadien)dirhodium, 0.16 mg (0.9 µmol, 0.06 Äq.) 4-Propoxyphenylboronsäure und 0.43 mg (2.4 µmol, 0.16 Äq.) Diphenylacetylen vorgelegt und in 30 µL THF gelöst. Die Lösung wurde dann mit Hilfe eines Eisbads auf 0° C gekühlt und 5 Minuten lang gerührt. Im Anschluss erfolgte die Zugabe von 0.172 µL (1.5 µmol, 0.1 Äq.) einer 50%-igen wässrigen Kaliumhydroxid-Lösung. Nach weiteren 5 Minuten wurde die gelbe Reaktionslösung mit 0.47 mg (1.8 µmol, 0.16 Äq.) Triphenylphosphan versetzt.

Polymerisation:

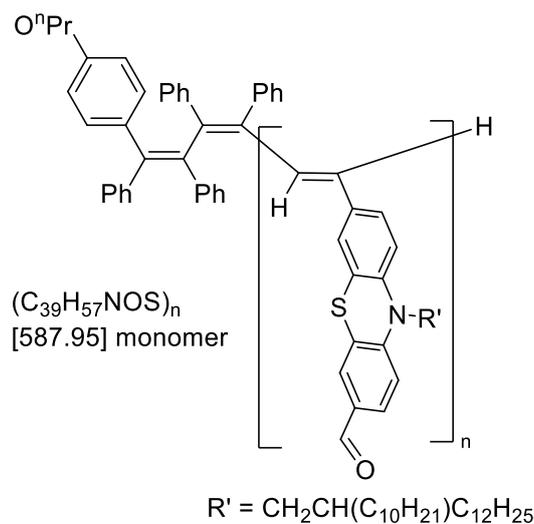
1.0 Äq. des Monomers wurde in einem Zweihalskolben in 1.9 mL/mmol THF gelöst und auf 30 °C erhitzt. Zu der Monomerlösung wurde dann ein Aliquot der Katalysatorlösung rasch zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 1 h wurde die Reaktion mit einigen Tropfen Essigsäure abgebrochen. Das Polymer wurde in einem Überschuss an Methanol ausgefällt. Der Rückstand wurde dreimal in Methanol suspendiert und zentrifugiert.

Tabelle 34: Experimentelle Details zur Darstellung der Phenothiazinyl-substituierten Polyacetylene **8a-8bb**.

Eintrag	Monomer	Ausbeute 8
2	48 mg (0.08 mmol) 1b	32 mg (67 %) 8bb
3	50 mg (0.08 mmol) 2a	28 mg (56 %) 8a
4	57 mg (0.08 mmol) 2b	42 mg (74 %) 8b
5	61 mg (0.08 mmol) 2c	40 mg (70 %) 8c
6	57 mg (0.08 mmol) 2d	49 mg (86 %) 8d
7	56 mg (0.08 mmol) 2e	25 mg (44 %) 8e
8	59 mg (0.08 mmol) 2f	20 mg (39 %) 8f
9	51 mg (0.08 mmol) 7a	39 mg (77 %) 8g
10	53 mg (0.08 mmol) 7b	42 mg (80 %) 8h
11	52 mg (0.08 mmol) 7c	36 mg (70 %) 8i
12	55 mg (0.08 mmol) 7d	41 mg (74 %) 8j
13	60 mg (0.08 mmol) 7e	49 mg (82 %) 8k
14	64 mg (0.08 mmol) 7f	55 mg (86 %) 8l
15	69 mg (0.08 mmol) 7g	54 mg (79 %) 8m
16	55 mg (0.08 mmol) 7h	30 mg (55 %) 8n
17	44 mg (0.08 mmol) 7i	39 mg (70 %) 8o
18	117 mg (0.08 mmol) 7j	70 mg (60 %) 8p
19	60 mg (0.08 mmol) 7k	45 mg (75 %) 8q
20	45 mg (0.08 mmol) 7l	38 mg (84 %) 8r
21	63 mg (0.08 mmol) 7m	48 mg (76 %) 8s
22	58 mg (0.08 mmol) 7n	47 mg (85 %) 8t
23	60 mg (0.08 mmol) 7o	43 mg (72 %) 8u
24	66 mg (0.08 mmol) 7p	52 mg (79 %) 8v
25	53 mg (0.08 mmol) 7q	40 mg (75 %) 8w
26	55 mg (0.08 mmol) 7r	37 mg (67 %) 8x
27	55 mg (0.08 mmol) 7s	46 mg (83 %) 8y
28	56 mg (0.08 mmol) 7t	44 mg (78 %) 8z

29	58 mg (0.08 mmol) 7u	42 mg (72 %) 8aa
30	66 mg (0.08 mmol) 7v	45 mg (68 %) 8ab
31	53 mg (0.08 mmol) 7w	45 mg (85 %) 8ac
32	55 mg (0.08 mmol) 7x	38 mg (69 %) 8ad
33	55 mg (0.08 mmol) 7y	13 mg (24 %) 8ae
34	58 mg (0.08 mmol) 7z	25 mg (43 %) 8af
35	60 mg (0.08 mmol) 7aa	62 mg (98 %) 8ag
36	58 mg (0.08 mmol) 7ab	38 mg (66 %) 8ah
37	89 mg (0.08 mmol) 7ac	52 mg (58 %) 8ai
38	70 mg (0.08 mmol) 1j	42 mg (60 %) 8aj
39	52 mg (0.08 mmol) 7ae	40 mg (77 %) 8ak
40	58 mg (0.08 mmol) 2g	8 mg (15 %) 8al

Poly[10 -(2-decyltetradecyl)-7-ethynyl-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd] (8bb)

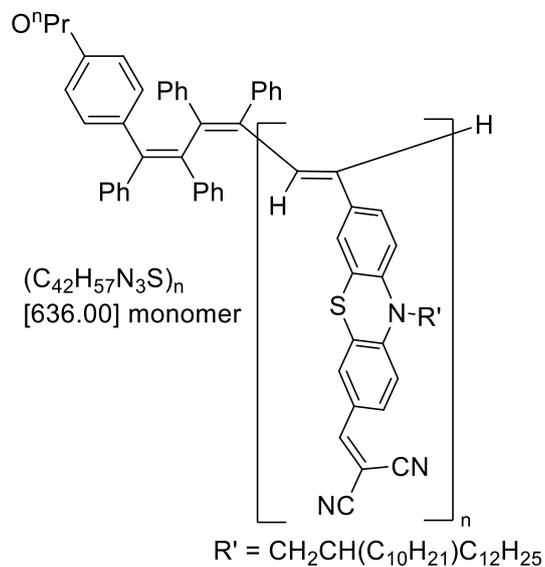


Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 67 % (32 mg) in Form eines orangen Feststoffs erhalten werden.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2957 (w), 2922 (s), 2851 (m), 2717 (w), 1686 (s), 1682 (w), 1599 (m), 1578 (s), 1460 (s), 1400 (w), 1337 (w), 1308 (w), 1260 (s), 1196 (s), 1146 (w), 1098 (m), 1020 (m), 920 (w), 895 (w), 883 (w), 876 (w), 800 (s), 739 (w), 722 (w), 698 (w), 687 (w), 664 (w).

GPC-RI-LS (THF): $M_w = 42602$ Da, $M_n = 35456$ Da, $M_w/M_n = 1.20$.

**Poly[2-((10-(2-decyltetradecyl)-7-ethynyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methylen)malononitril]
(8a)**

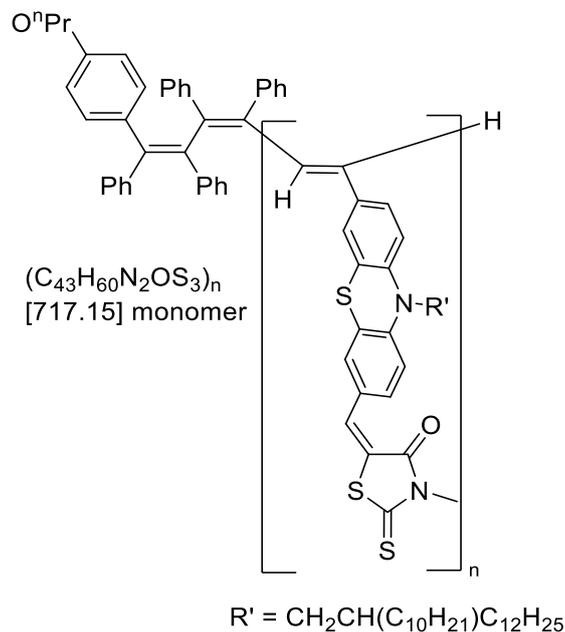


Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 56 % (28 mg) in Form eines dunkelroten Feststoffs erhalten werden.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2922 (s), 2851 (s), 2224 (m), 1599 (w), 1564 (w), 1533 (w), 1460 (s), 1406 (m), 1340 (m), 1312 (w), 1258 (w), 1219 (s), 1177 (w), 1150 (w), 1101 (w), 1038 (w), 920 (w), 880 (w), 814 (w), 719 (w), 614 (m).

GPC-RI-LS (THF): $M_w = 210826$ Da, $M_n = 77667$ Da, $M_w/M_n = 2.71$.

Poly[(Z)-5-((10-(2-decyltetradecyl)-7-ethynyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methylen)-3-methyl-2-thioxothiazolidin-4-on] (8b)

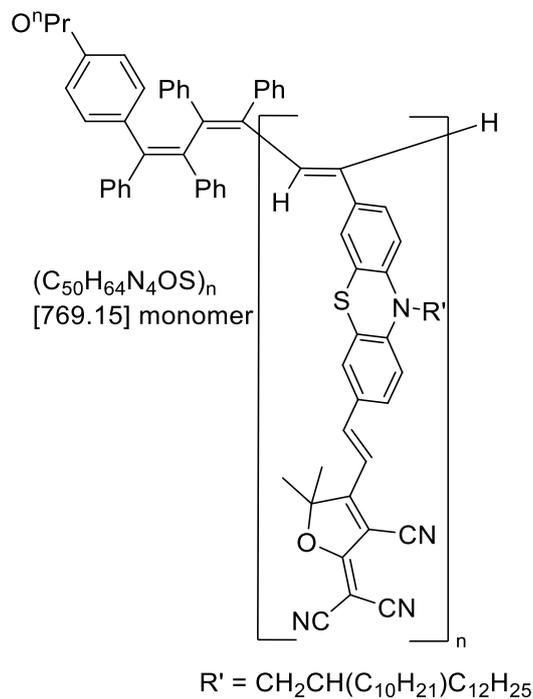


Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 74 % (42 mg) in Form eines dunkelroten Feststoffs erhalten werden.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2922 (s), 2851 (m), 1713 (s), 1591 (m), 1574 (s), 1456 (s), 1423 (m), 1402 (m), 1338 (m), 1287 (s), 1261 (s), 1219 (m), 1128 (s), 1099 (s), 1057 (w), 1042 (w), 1018 (w), 991 (w), 957 (w), 901 (w), 868 (w), 802 (s), 768 (w), 731 (m), 721 (m).

GPC-RI-LS (THF): $M_w = 96964$ Da, $M_n = 125000$ Da, $M_w/M_n = 1.58$.

Poly[(*E*)-2-(3-cyano-4-(2-(10-(2-decyltetradecyl)-7-ethynyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)vinyl)-5,5-dimethylfuran-2(5*H*)-ylidene)malononitril] (8c)

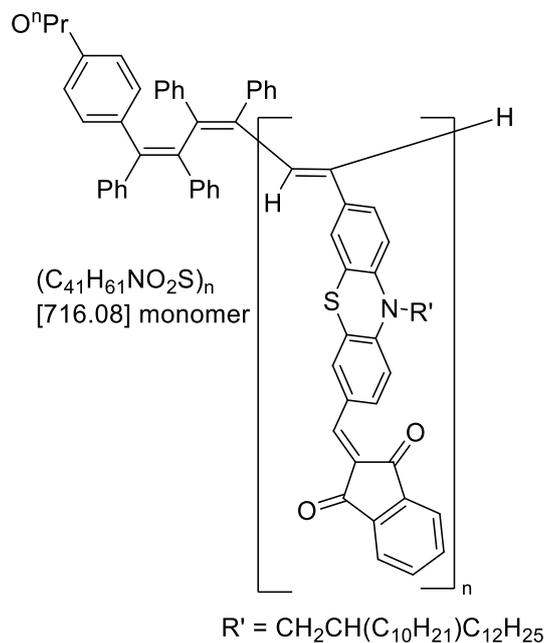


Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 70 % (40 mg) in Form eines dunkelvioletten Feststoffs erhalten werden.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2961 (m), 2922 (m), 2853 (m), 2224 (m), 1713 (w), 1568 (m), 1557 (m), 1520 (m), 1506 (w), 1462 (m), 1454 (m), 1396 (w), 1373 (w), 1339 (m), 1294 (w), 1260 (s), 1213 (m), 1165 (w), 1153 (w), 1099 (s), 1016 (s), 966 (w), 949 (w), 935 (w), 872 (m), 799 (s), 731 (w), 721 (w), 698 (w), 685 (w), 660 (w), 608 (w).

GPC-RI-LS (THF): $M_w = 5072$ Da, $M_n = 6994$ Da, $M_w/M_n = 1.36$.

Poly[2-((10-(2-decyltetradecyl)-7-ethynyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methylen)-1*H*-indan-1,3(2*H*)-dion] (8d)

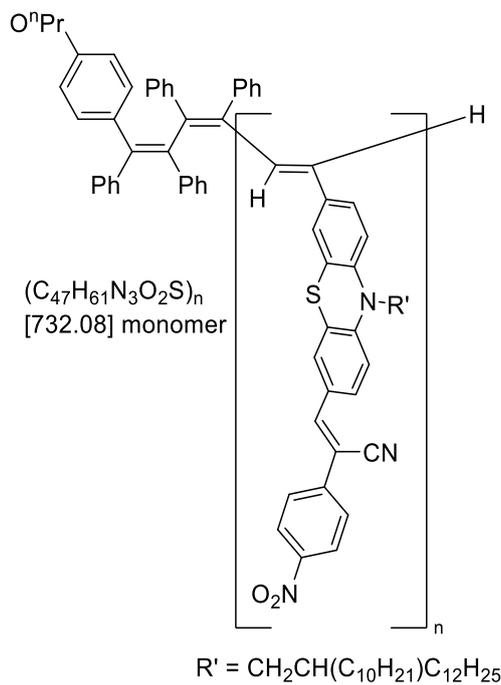


Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 86 % (49 mg) in Form eines dunkelroten Feststoffs erhalten werden.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2922 (s), 2851 (s), 1678 (s), 1587 (m), 1553 (s), 1531 (m), 1495 (w), 1462 (s), 1412 (m), 1398 (w), 1373 (w), 1331 (m), 1315 (m), 1292 (w), 1198 (s), 1172 (w), 1153 (s), 1105 (w), 1086 (m), 1038 (w), 1020 (m), 997 (m), 960 (w), 922 (w), 908 (w), 883 (w), 814 (m), 733 (s), 694 (w), 975 (m).

GPC-RI-LS (THF): $M_w = 152140$ Da, $M_n = 291980$ Da, $M_w/M_n = 1.91$.

Poly[(Z)-3-(10-(2-decyltetradecyl)-7-ethynyl-10H-phenothiazin-3-yl)-2-(4-nitrophenyl)acrylonitril] (8e)

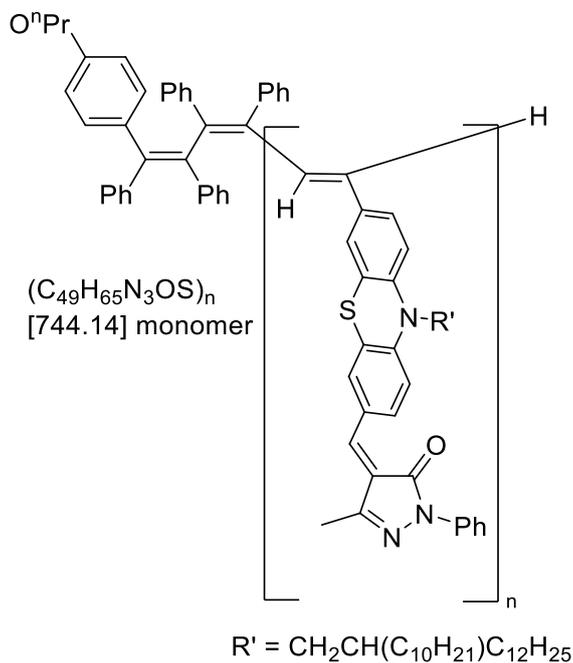


Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 44 % (25 mg) in Form eines roten Feststoffs erhalten werden.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2922 (s), 2853 (m), 1599 (w), 1568 (s), 1520 (m), 1456 (s), 1339 (s), 1312 (m), 1260 (m), 1206 (m), 1175 (w), 1111 (m), 1042 (w), 880 (w), 853 (s), 814 (m), 752 (m), 733 (w).

GPC-RI-LS (THF): $M_w = 268190$ Da, $M_n = 318570$ Da, $M_w/M_n = 1.19$.

Poly[(*E*)-4-((10-(2-decyltetradecyl)-7-ethynyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methylen)-5-methyl-2-phenyl-2,4-dihydro-3*H*-pyrazol-3-on] (8f)

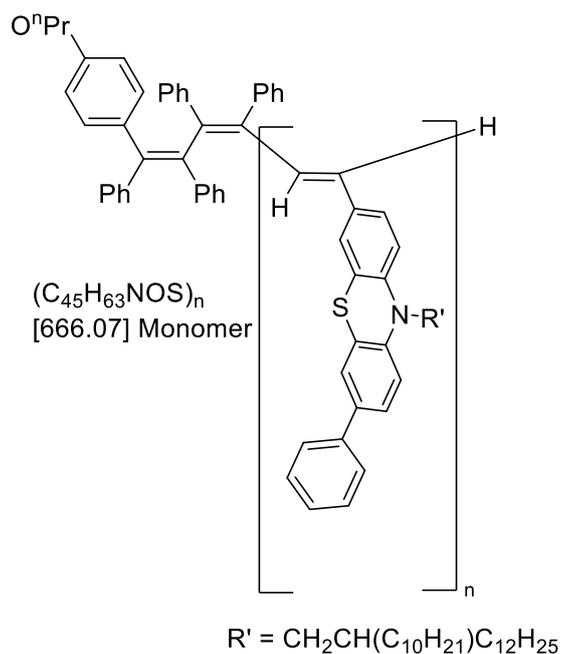


Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 39 % (20 mg) in Form eines roten Feststoffs erhalten werden.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3292 (w), 2953 (m), 2922 (s), 2851 (s), 1678 (m), 1614 (m), 1595 (m), 1553 (m), 1537 (w), 1497 (s), 1454 (s), 1418 (m), 1396 (m), 1317 (s), 1250 (m), 1215 (s), 1138 (s), 1101 (m), 1061 (w), 1022 (w), 995 (m), 930 (w), 903 (w), 881 (m), 816 (m), 768 (m), 752 (s), 723 (m), 691 (s), 664 (m), 648 (w), 637 (w), 606 (m).

GPC-RI-LS (THF): M_w = 284540 Da, M_n = 386570 Da, M_w/M_n = 1.36.

Poly[10-(2-decyltetradecyl)-3-ethynyl-7-phenyl-10*H*-phenothiazin] (8g)

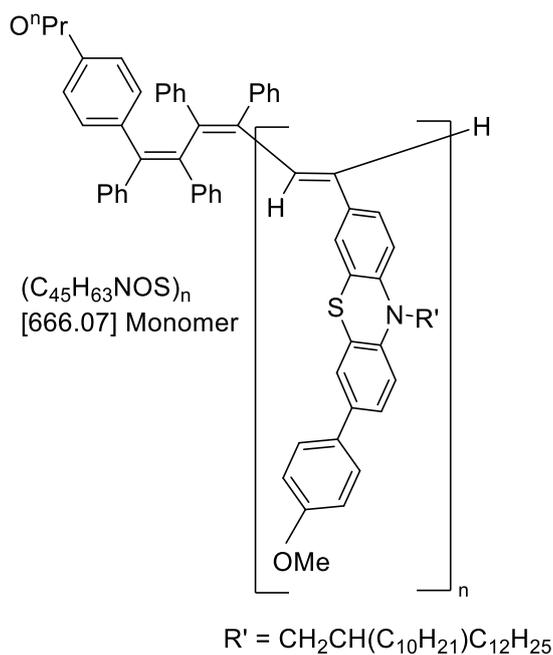


Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 77 % (39 mg) in Form eines orangen Feststoffs erhalten werden.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3028 (w), 2953 (w), 2920 (s), 2851 (s), 1601 (m), 1582 (w), 1460 (s), 1396 (w), 1377 (w), 1335 (m), 1300 (w), 1277 (w), 1250 (m), 1217 (w), 1196 (w), 1190 (w), 1150 (w), 1103 (w), 1092 (w), 1070 (w), 1049 (w), 1042 (w), 1022 (w), 943 (w), 891 (m), 839 (w), 818 (s), 789 (w), 758 (s), 719 (m), 696 (s), 669 (w).

GPC-RI-LS (THF): $M_w = 205270$ Da, $M_n = 188110$ Da, $M_w/M_n = 1.11$.

Poly[10-(2-decyltetradecyl)-3-ethynyl-7-(4-methoxyphenyl)-10*H*-phenothiazin] (8h)

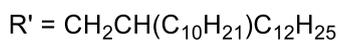
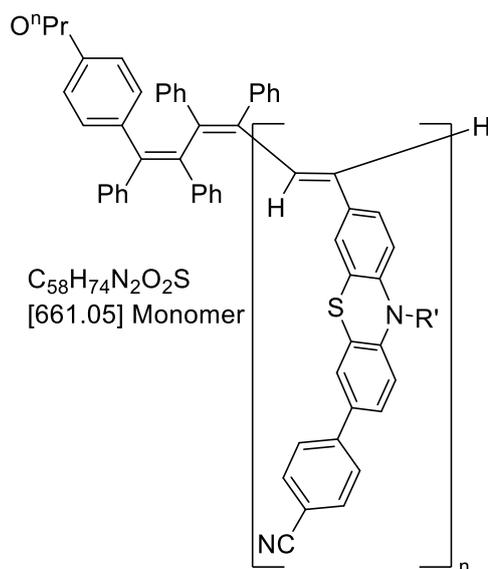


Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 80 % (42 mg) in Form eines orangen Feststoffs erhalten werden.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2995 (w), 2920 (s), 2851 (m), 1609 (m), 1580 (w), 1518 (w), 1493 (w), 1460 (s), 1441 (w), 1423 (w), 1391 (w), 1377 (w), 1335 (m), 1308 (w), 1288 (w), 1279 (w), 1244 (s), 1179 (m), 1152 (w), 1107 (w), 1076 (w), 1049 (m), 1028 (w), 881 (w), 831 (w), 804 (s), 770 (w), 719 (w), 696 (w), 667 (w), 660 (w), 633 (w), 613 (w).

GPC-RI-LS (THF): $M_w = 102820$ Da, $M_n = 106540$ Da, $M_w/M_n = 1.06$.

Poly[4-(10-(2-decyltetradecyl)-7-ethynyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)benzonitril] (8i)

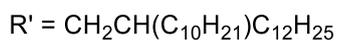
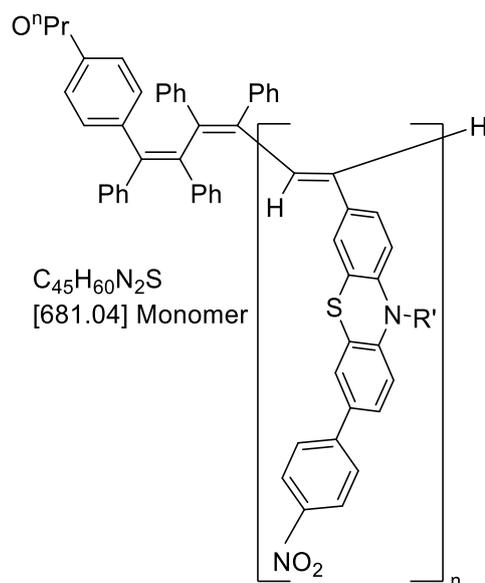


Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 70 % (70 mg) in Form eines orangen Feststoffs erhalten werden.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3036 (w), 2922 (s), 2851 (s), 2521 (w), 2226 (m), 2162 (w), 2145 (w), 1967 (w), 1605 (m), 1582 (w), 1460 (s), 1418 (w), 1393 (w), 1377 (w), 1335 (m), 1300 (w), 1275 (w), 1250 (m), 1179 (w), 1163 (w), 1107 (w), 1045 (w), 1016 (w), 883 (w), 841 (m), 812 (s), 752 (w), 719 (w), 698 (w), 646 (w).

GPC-RI-LS (THF): $M_w = 137820$ Da, $M_n = 133030$ Da, $M_w/M_n = 1.04$.

Poly[10-(2-decyltetradecyl)-3-ethynyl-7-(4-nitrophenyl)-10*H*-phenothiazin] (8j)

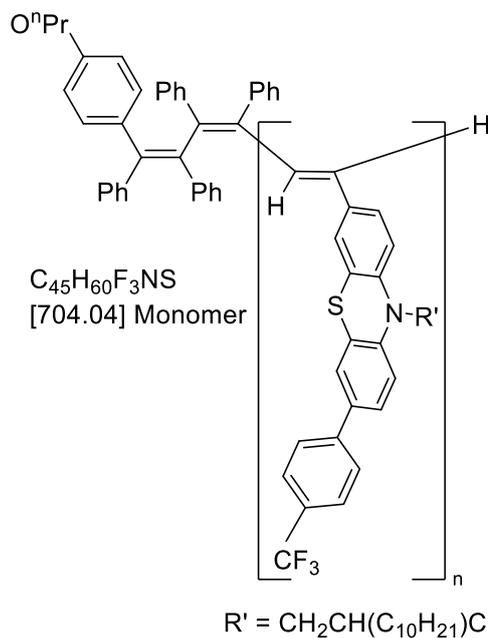


Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 74 % (41 mg) in Form eines dunkelroten Feststoffs erhalten werden.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3304 (w), 3277 (w), 2920 (s), 2851 (m), 2108 (w), 1595 (m), 1580 (w), 1539 (w), 1514 (m), 1460 (s), 1421 (w), 1393 (w), 1377 (w), 1337 (s), 1298 (w), 1281 (w), 1263 (w), 1250 (m), 1217 (w), 1186 (w), 1163 (w), 1152 (w), 1109 (w), 1047(w), 1034 (w), 1013 (w), 957 (w), 939 (w), 885 (w), 853 (m), 816 (m), 793 (w), 754 (m), 741 (w), 700 (w), 650 (w).

GPC-RI-LS (THF): $M_w = 1227200$ Da, $M_n = 859990$ Da, $M_w/M_n = 1.43$.

Poly[10-(2-decyltetradecyl)-3-ethynyl-7-(4-(trifluoromethyl)phenyl)-10*H*-phenothiazin]
(8k)

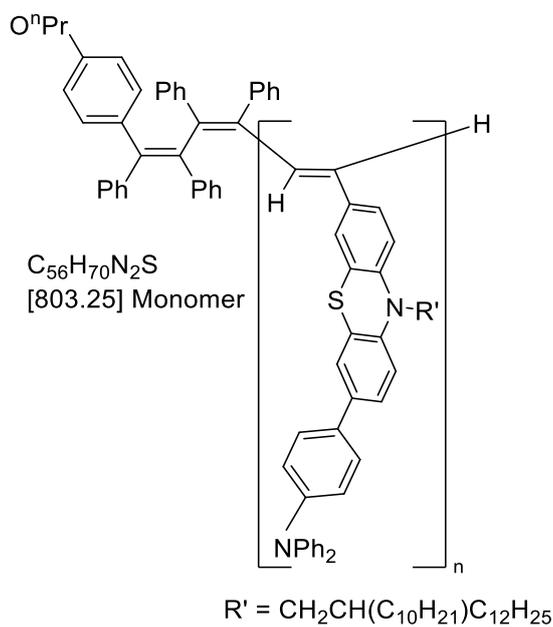


Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 82 % (49 mg) in Form eines orangen Feststoffs erhalten werden.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2920 (m), 2851 (m), 1460 (s), 1323 (s), 1302 (w), 1279 (w), 1261 (w), 1248 (w), 1215 (w), 1165 (m), 1125 (m), 1109 (w), 1072 (m), 843 (w), 814 (m).

GPC-RI-LS (THF): $M_w = 140230$ Da, $M_n = 134610$ Da, $M_w/M_n = 1.04$.

Poly[4-(10-(2-decyltetradecyl)-7-ethynyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)-*N,N*-diphenylanilin] (8I)

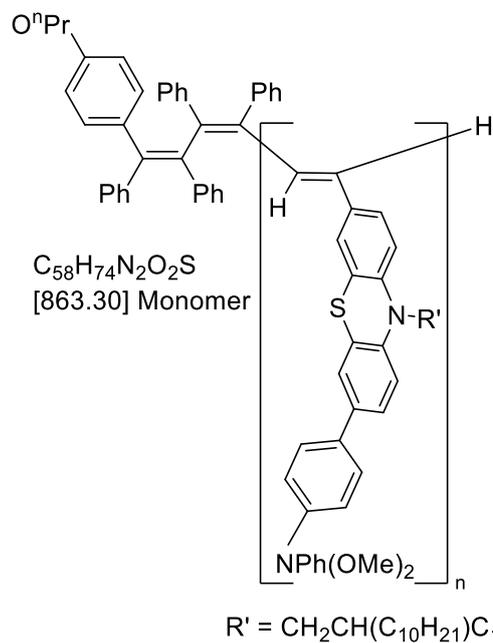


Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 86 % (55 mg) in Form eines orangen Feststoffs erhalten werden.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2920 (s), 2851 (s), 1587 (m), 1500 (m), 1464 (s), 1328 (m), 1314 (w), 1273 (m), 1254 (w), 1215 (w), 1153 (w), 812 (m), 750 (s), 694 (s).

GPC-RI-LS (THF): $M_w = 310690$ Da, $M_n = 293550$ Da, $M_w/M_n = 1.05$.

Poly[4-(10-(2-decyltetradecyl)-7-ethynyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)anilin] (8m)

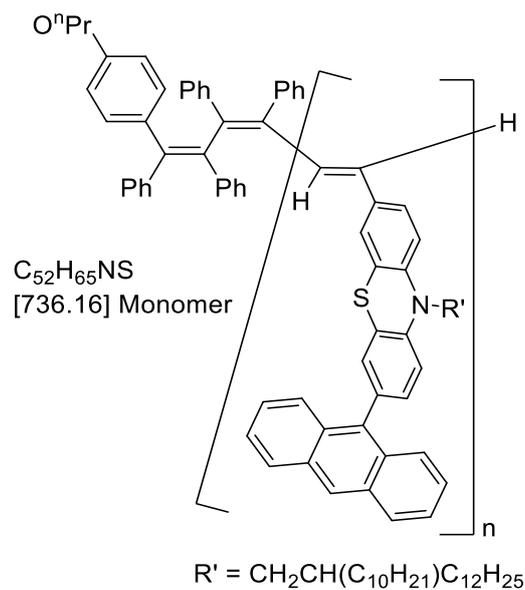


Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 79 % (54 mg) in Form eines orangen Feststoffs erhalten werden.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2920 (m), 2851 (m), 1603 (w), 1503 (s), 1460 (s), 1441 (w), 1317 (w), 1238 (s), 1179 (w), 1165 (w), 1105 (w), 1035 (m), 826 (m), 812 (m), 725 (w).

GPC-RI-LS (THF): $M_w = 106540$ Da, $M_n = 102820$ Da, $M_w/M_n = 1.06$.

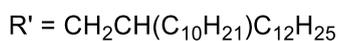
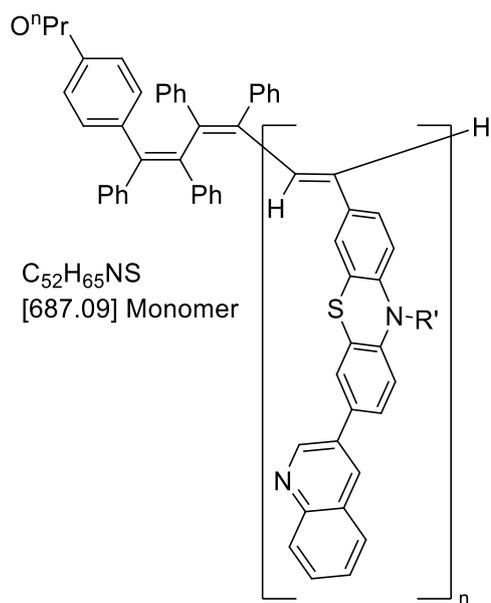
Poly[3-(anthracen-9-yl)-10-(2-decyltetradecyl)-7-ethynyl-10*H*-phenothiazin] (8n)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 55 % (30 mg) in Form eines dunkelroten Feststoffs erhalten werden.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3049 (w), 2922 (s), 2851 (s), 2359 (w), 1454 (s), 1441 (w), 1412 (w), 1393 (w), 1356 (m), 1331 (w), 1296 (w), 1250 (m), 1219 (w), 1103 (w), 1042 (w), 1015 (w), 955 (w), 881 (m), 843 (m), 814 (m), 791 (m), 756 (w), 733 (s), 721 (w).

Poly[10-(2-decyltetradecyl)-3-ethynyl-7-(chinolin-3-yl)-10*H*-phenothiazin] (8o)

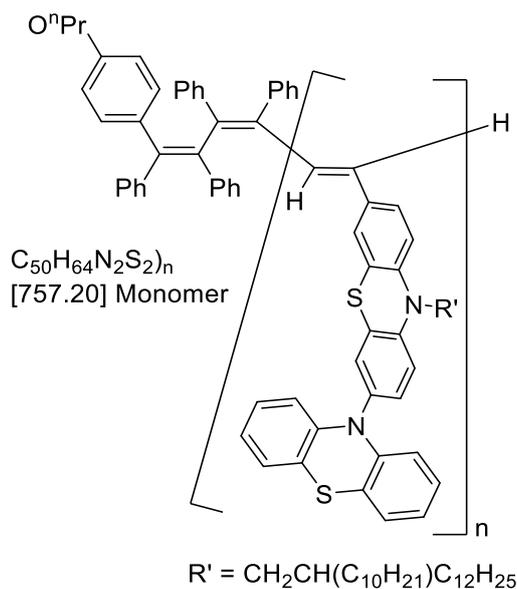


Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 70 % (39 mg) in Form eines orangen Feststoffs erhalten werden.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2922 (s), 2851 (s), 1603 (w), 1582 (w), 1503 (w), 1456 (s), 1423 (w), 1396 (w), 1341 (m), 1290 (w), 1260 (s), 1229 (w), 1153 (w), 1142 (w), 1103 (m), 1015 (m), 962 (w), 908 (w), 876 (w), 858 (w), 810 (s), 785 (m), 748 (s), 721 (w), 698 (w), 662 (w), 619 (w).

GPC-RI-LS (THF): $M_w = 284960$ Da, $M_n = 263140$ Da, $M_w/M_n = 1.08$.

Poly[10-(2-decyltetradecyl)-7-ethynyl-10H-3,10'-biphenothiazin] (8p)

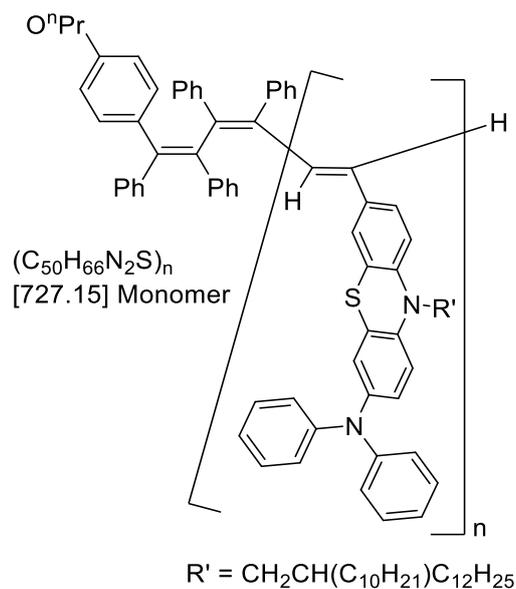


Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 60 % (70 mg) in Form eines orangen Feststoffs erhalten werden.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2990 (w), 2957 (w), 2922 (s), 2899 (w), 2853 (m), 1495 (w), 1460 (s), 1443 (m), 1402 (w), 1377 (w), 1335 (w), 1306 (m), 1283 (w), 1240 (m), 1128 (w), 1099 (w), 1078 (w), 1045 (s), 818 (w), 743 (s), 719 (w).

GPC-RI-LS (THF): $M_w = 18863$ Da, $M_n = 17611$ Da, $M_w/M_n = 1.06$.

Poly[10-(2-decyltetradecyl)-7-ethynyl-*N,N*-diphenyl-10*H*-phenothiazin-3-amin] (8q)

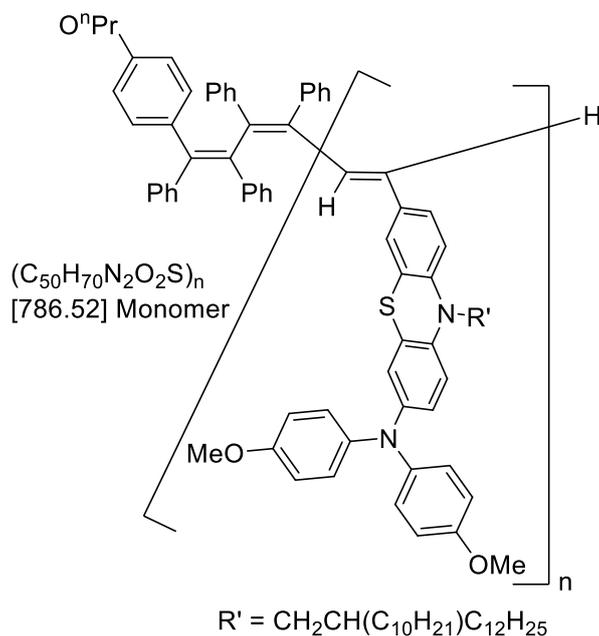


Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 75 % (45 mg) in Form eines orangen Feststoffs erhalten werden.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2922 (s), 2851 (s), 2185 (w), 2162 (w), 2154 (w), 2016 (w), 1588 (m), 1493 (s), 1468 (s), 1460 (s), 1408 (w), 1377 (w), 1329 (w), 1310 (w), 1273 (m), 1258 (m), 1219 (w), 1175 (w), 1153 (w), 1103 (w), 1030 (w), 955 (w), 870 (w), 812 (m), 779 (w), 750 (s), 719 (w), 694 (s), 633 (w).

GPC-RI-LS (THF): $M_w = 12262$ Da, $M_n = 11194$ Da, $M_w/M_n = 1.13$.

Poly[10-(2-decyltetradecyl)-7-ethynyl-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)-10*H*-phenothiazin-3-amin] (8r)

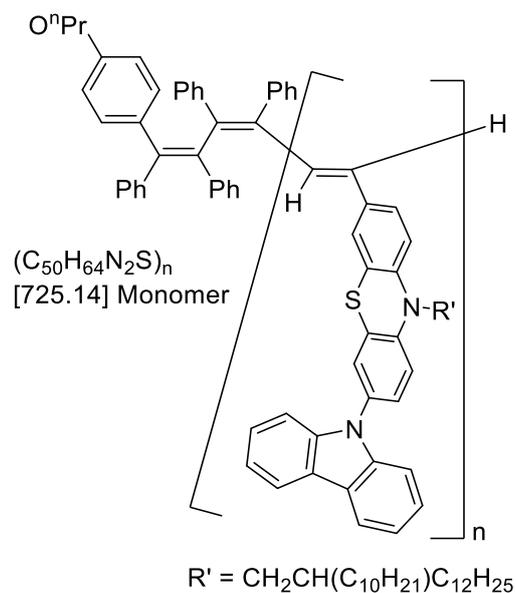


Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 84 % (38 mg) in Form eines orangen Feststoffs erhalten werden.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2922 (m), 2851 (m), 2162 (w), 2149 (w), 2019 (w), 1971 (w), 1601 (w), 1503 (s), 1460 (s), 1441 (w), 1404 (w), 1319 (w), 1296 (w), 1238 (s), 1279 (w), 1169 (w), 1105 (w), 1040 (m), 959 (w), 870 (w), 826 (m), 814 (w), 806 (w), 781 (w), 760 (w), 750 (w), 719 (w), 689 (w), 637 (w).

GPC-RI-LS (THF): $M_w = 25907$ Da, $M_n = 23754$ Da, $M_w/M_n = 1.09$.

Poly[3-(9*H*-carbazol-9-yl)-10-(2-decyltetradecyl)-7-ethynyl-10*H*-phenothiazin] (8s)

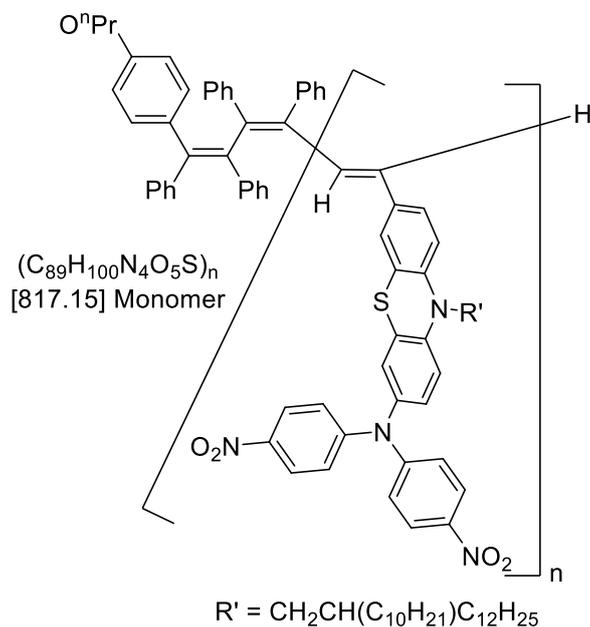


Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 76 % (48 mg) in Form eines orangen Feststoffs erhalten werden.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2986 (w), 2955 (w), 2920 (s), 2851 (m), 1599 (w), 1503 (m), 1452 (s), 1406 (w), 1377 (w), 1333 (m), 1312 (m), 1229 (s), 1179 (w), 1148 (w), 1099 (w), 1074 (w), 1045 (w), 1015 (w), 1003 (w), 970 (w), 918 (w), 880 (w), 849 (w), 814 (m), 785 (m), 772 (w), 746 (s), 723 (s), 692 (w), 671 (w), 644 (w).

GPC-RI-LS (THF): $M_w = 9829$ Da, $M_n = 9287$ Da, $M_w/M_n = 1.08$.

Poly[10-(2-decyltetradecyl)-7-ethynyl-*N,N*-bis(4-nitrophenyl)-10*H*-phenothiazin-3-amin]
(8t)

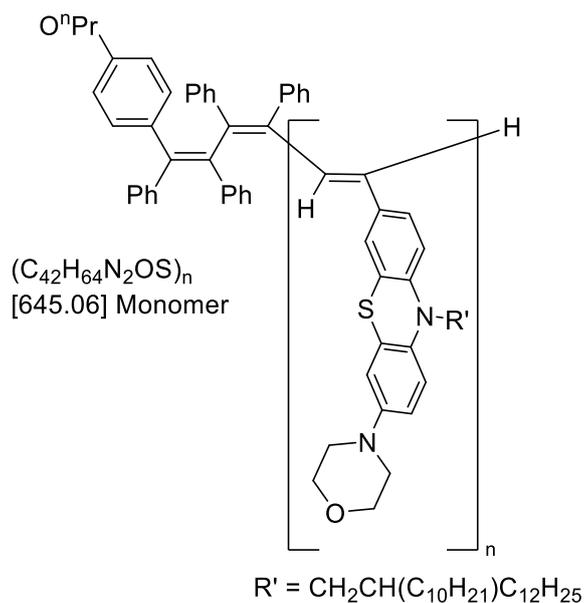


Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 85 % (47 mg) in Form eines roten Feststoffs erhalten werden.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2922 (m), 2851 (m), 1598 (m), 1582 (s), 1514 (w), 1495 (m), 1460 (s), 1423 (w), 1404 (w), 1377 (w), 1337 (m), 1322 (s), 1281 (s), 1179 (w), 1146 (w), 1109 (s), 1005 (w), 953 (w), 922 (w), 887 (w), 876 (w), 843 (m), 816 (w), 775 (w), 750 (m), 723 (w), 710 (w), 691 (w), 679 (w).

GPC-RI-LS (THF): $M_w = 92329$ Da, $M_n = 70191$ Da, $M_w/M_n = 1.31$.

Poly[4-(10-(2-decyltetradecyl)-7-ethynyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)morpholin] (8u)

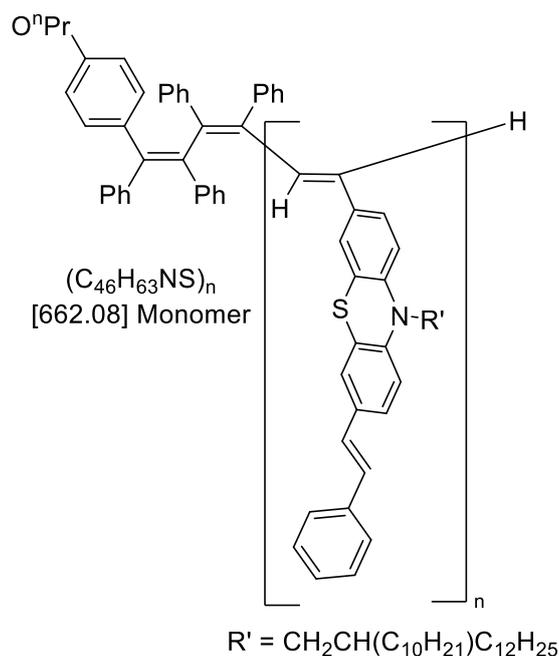


Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 72 % (43 mg) in Form eines orangen Feststoffs erhalten werden.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2955 (w), 2922 (s), 2885 (w), 2851 (w), 2160 (w), 2021 (w), 1605 (w), 1501 (w), 1474 (s), 1449 (w), 1406 (w), 1395 (w), 1379 (w), 1329 (w), 1302 (w), 1252 (m), 1227 (m), 1123 (m), 1070 (w), 1057 (w), 1047 (w), 1018 (w), 1003 (w), 953 (s), 791 (w).

GPC-RI-LS (THF): M_w = 34943 Da, M_n = 32742 Da, M_w/M_n = 1.06.

Poly[(*E*)-10-(2-decyltetradecyl)-3-ethynyl-7-styryl-10*H*-phenothiazin] (8v)

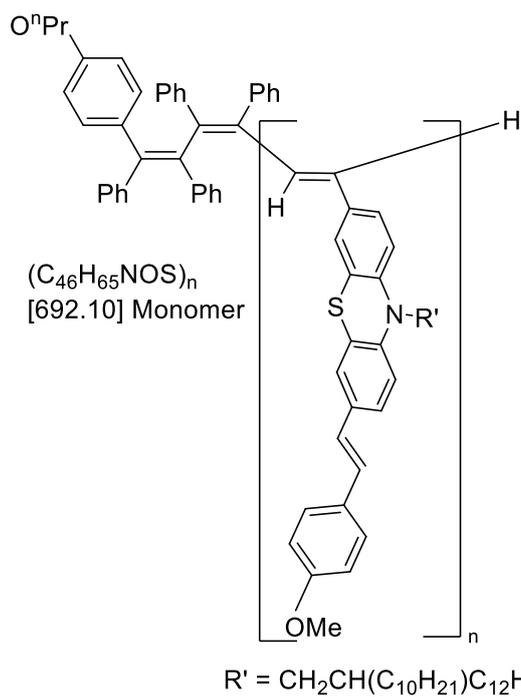


Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 75 % (40 mg) in Form eines orangen Feststoffs erhalten werden.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3057 (w), 3021 (w), 2957 (w), 2920 (s), 2851 (m), 2776 (w), 2650 (w), 1597 (w), 1580 (w), 1545 (w), 1495 (w), 1462 (s), 1404 (w), 1377 (w), 1337 (m), 1302 (w), 1260 (s), 1221 (w), 1194 (w), 1155 (w), 1146 (w), 1103 (s), 1022 (s), 978 (w), 957 (m), 918 (w), 880 (w), 804 (s), 748 (w), 721 (w), 689 (s), 667 (w), 638 (w).

GPC-RI-LS (THF): $M_w = 68234$ Da, $M_n = 66191$ Da, $M_w/M_n = 1.03$.

Poly[(E)-10-(2-decyltetradecyl)-3-ethynyl-7-(4-methoxystyryl)-10H-phenothiazin] (8w)

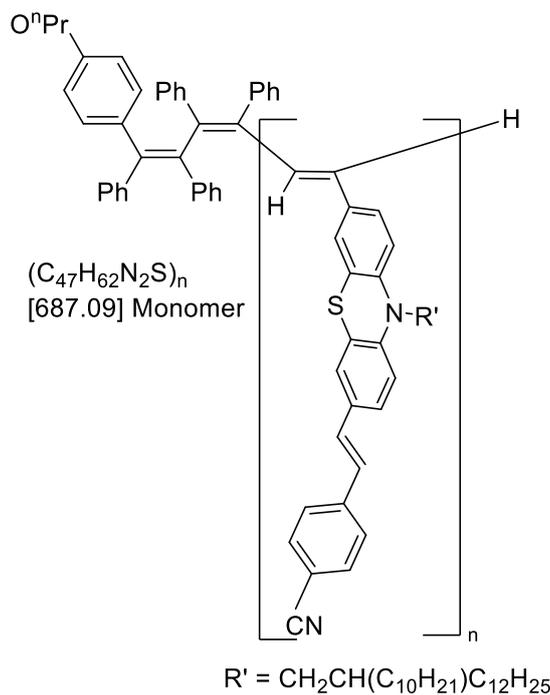


Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 67 % (37 mg) in Form eines orangen Feststoffs erhalten werden.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2953 (w), 2920 (s), 2851 (m), 2340 (w), 1607 (m), 1510 (s), 1462 (s), 1402 (w), 1377 (w), 1335 (w), 1296 (w), 1248 (s), 1211 (w), 1173 (m), 1107 (w), 1038 (m), 957 (m), 883 (w), 849 (w), 820 (s), 772 (w), 721 (w).

GPC-RI-LS (THF): M_w = 299830 Da, M_n = 155710 Da, M_w/M_n = 1.92.

Poly[(*E*)-4-(2-(10-(2-decyltetradecyl)-7-ethynyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)vinyl)benzonitril] (8x)

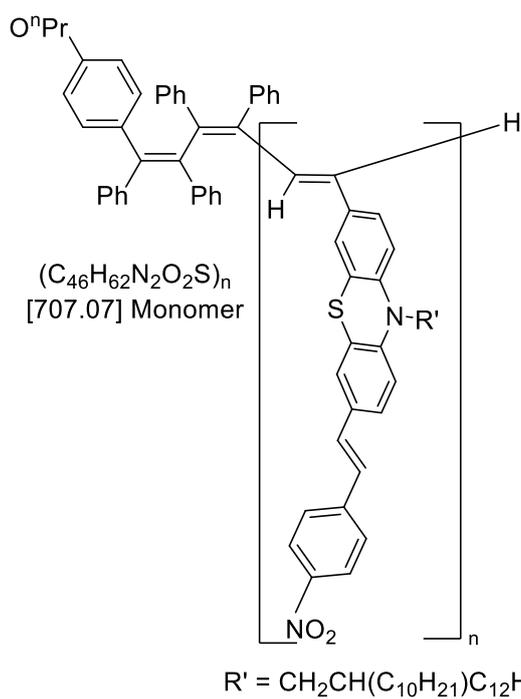


Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 37 % (67 mg) in Form eines orangen Feststoffs erhalten werden.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3022 (w), 2920 (s), 2851 (m), 2729 (w), 2224 (m), 1630 (w), 1597 (m), 1578 (m), 1549 (w), 1506 (m), 1462 (s), 1402 (m), 1377 (w), 1335 (m), 1296 (w), 1250 (m), 1215 (w), 1196 (m), 1173 (m), 1105 (w), 1042 (w), 1018 (w), 961 (m), 883 (w), 860 (w), 820 (s), 802 (w), 721 (m), 640 (w).

GPC-RI-LS (THF): M_w = 392440 Da, M_n = 201430 Da, M_w/M_n = 1.95.

Poly[(*E*)-10-(2-decyltetradecyl)-3-ethynyl-7-(4-nitrostyryl)-10*H*-phenothiazin] (8y)

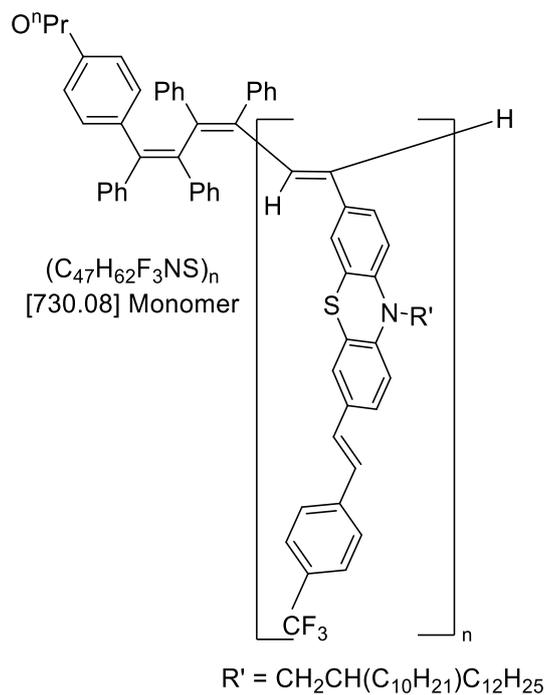


Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 83 % (46 mg) in Form eines roten Feststoffs erhalten werden.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2922 (s), 2851 (m), 2671 (w), 1628 (w), 1591 (m), 1578 (m), 1514 (m), 1499 (w), 1462 (s), 1400 (w), 1337 (s), 1248 (m), 1194 (m), 1165 (w), 1107 (m), 1013 (w), 962 (w), 953 (w), 887 (w), 862 (m), 829 (w), 810 (w), 748 (w), 723 (w), 689 (w), 664 (w).

GPC-RI-LS (THF): $M_w = 1875900$ Da, $M_n = 118350$ Da, $M_w/M_n = 15.8$.

Poly[(*E*)-10-(2-decyltetradecyl)-3-ethynyl-7-(4-(trifluoromethyl)styryl)-10*H*-phenothiazin] (8z)

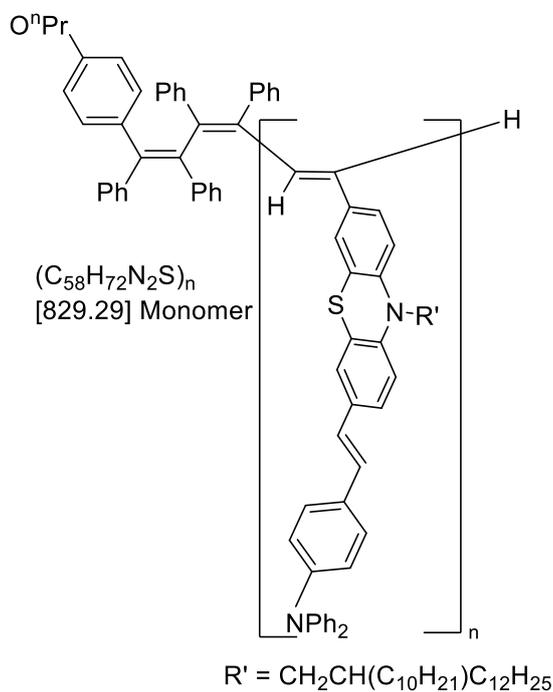


Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 78 % (44 mg) in Form eines orangen Feststoffs erhalten werden.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2922 (s), 2851 (m), 1612 (w), 1601 (w), 1580 (w), 1495 (w), 1464 (s), 1402 (w), 1377 (w), 1321 (s), 1260 (w), 1250 (w), 1221 (w), 1184 (w), 1165 (m), 1125 (s), 1109 (m), 1067 (s), 1015 (w), 961 (w), 949 (w), 883 (w), 860 (w), 822 (m), 804 (w), 766 (w), 721 (w), 710 (w), 648 (w).

GPC-RI-LS (THF): M_w = 93236 Da, M_n = 89985 Da, M_w/M_n = 1.03.

Poly[(*E*)-4-(2-(10-(2-decyltetradecyl)-7-ethynyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)vinyl)-*N,N*-diphenylanilin] (8aa)

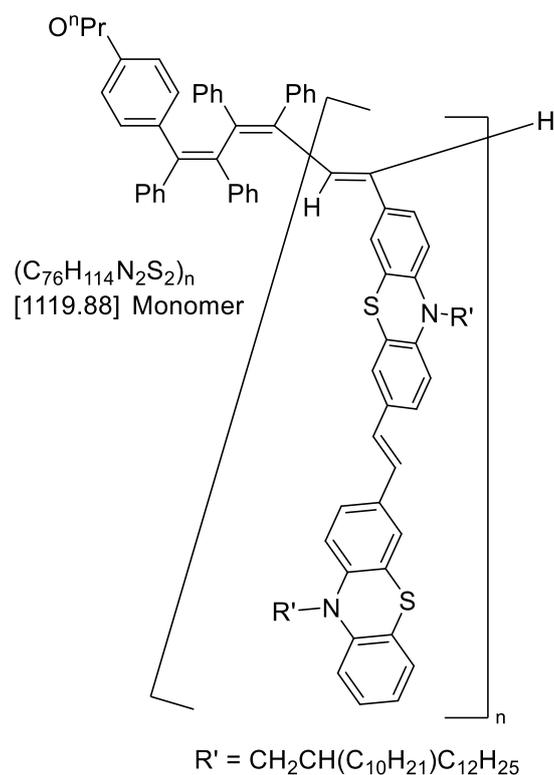


Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 72 % (42 mg) in Form eines orangen Feststoffs erhalten werden.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2920 (s), 2851 (s), 1589 (m), 1506 (s), 1493 (s), 1464 (s), 1275 (m), 1237 (s), 1211 (w), 1153 (w), 881 (w), 818 (m), 803 (w), 750 (s), 721 (w), 694 (s).

GPC-RI-LS (THF): $M_w = 109200$ Da, $M_n = 85820$ Da, $M_w/M_n = 1.28$.

Poly[(*E*)-10-(2-decyltetradecyl)-3-(2-(10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)vinyl)-7-ethynyl-10*H*-phenothiazin] (8ab)

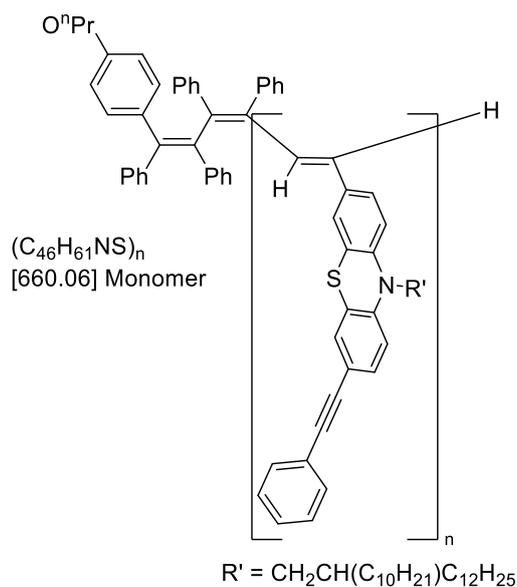


Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 68 % (45 mg) in Form eines orangen Feststoffs erhalten werden.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3015 (w), 2953 (w), 2920 (s), 2851 (m), 1599 (w), 1576 (w), 1495 (w), 1460 (s), 1445 (w), 1400 (w), 1337 (m), 1287 (w), 1248 (m), 1219 (w), 1161 (w), 1132 (w), 1103 (w), 1038 (w), 955 (w), 926 (w), 874 (w), 841 (w), 812 (m), 745 (m), 721 (w), 694 (w), 679 (w), 667 (w), 629 (w), 617 (w).

GPC-RI-LS (THF): $M_w = 57170$ Da, $M_n = 56840$, $M_w/M_n = 1.01$.

Poly[10-(2-decyltetradecyl)-3-ethynyl-7-(phenylethynyl)-10*H*-phenothiazin] (8ac)

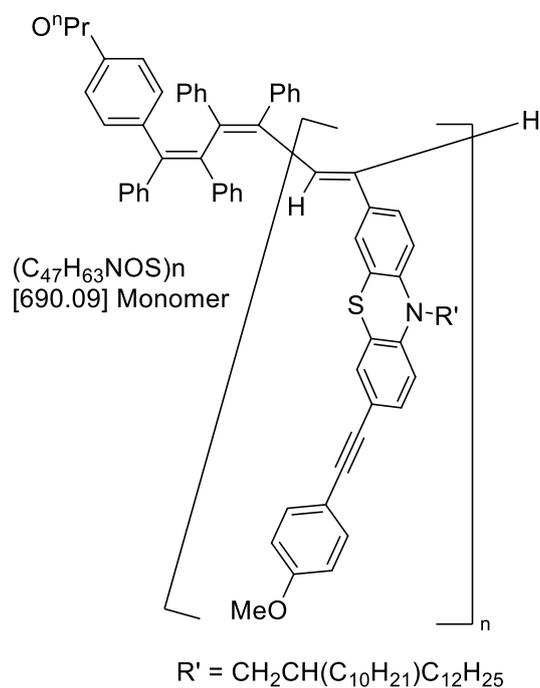


Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 85 % (45 mg) in Form eines roten Feststoffs erhalten werden.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3061 (w), 2920 (s), 2851 (m), 2332 (w), 1597 (w), 1580 (w), 1499 (m), 1487 (m), 1460 (s), 1443 (m), 1396 (m), 1335 (m), 1292 (w), 1265 (m), 1248 (m), 1215 (m), 1152 (m), 1125 (w), 1101 (w), 1069 (w), 1026 (w), 989 (w), 910 (w), 881 (w), 814 (m), 752 (s), 719 (m), 689 (s), 667 (w), 625 (w).

GPC-RI-LS (THF): $M_n = 259200$ Da, $M_w = 313800$ Da, $M_w/M_n = 1.21$.

Poly[10-(2-decyltetradecyl)-3-ethynyl-7-((4-methoxyphenyl)ethynyl)-10*H*-phenothiazin]
(8ad)

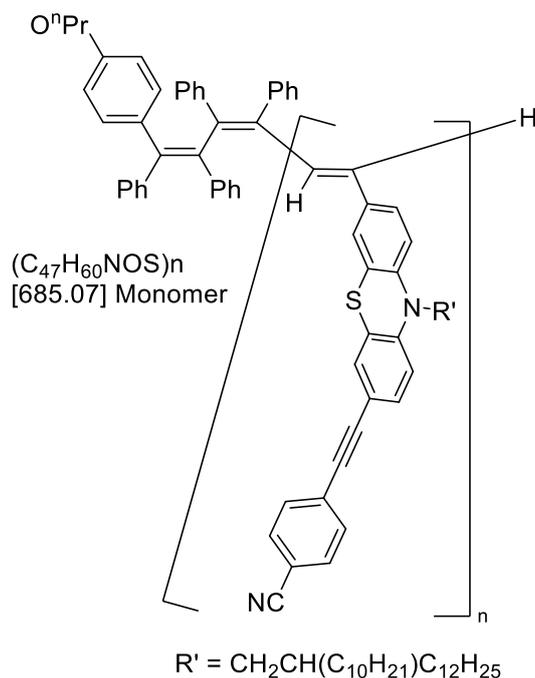


Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 69 % (38 mg) in Form eines roten Feststoffs erhalten werden.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2953 (w), 2920 (s), 2851 (m), 2683 (w), 1607 (m), 1570 (w), 1510 (s), 1460 (s), 1396 (w), 1335 (m), 1287 (m), 1246 (s), 1173 (m), 1152 (w), 1140 (w), 1119 (w), 1105 (w), 1034 (m), 935 (w), 880 (w), 829 (s), 814 (m), 768 (w), 745 (m), 719 (m), 694 (w), 648 (w), 642 (w), 613 (w).

GPC-RI-LS (THF): M_n = 136200 Da, M_w = 158000 Da, M_w/M_n = 1.16.

**Poly[4-((10-(2-decyltetradecyl)-7-ethynyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)ethynyl)benzonitril]
(8ae)**

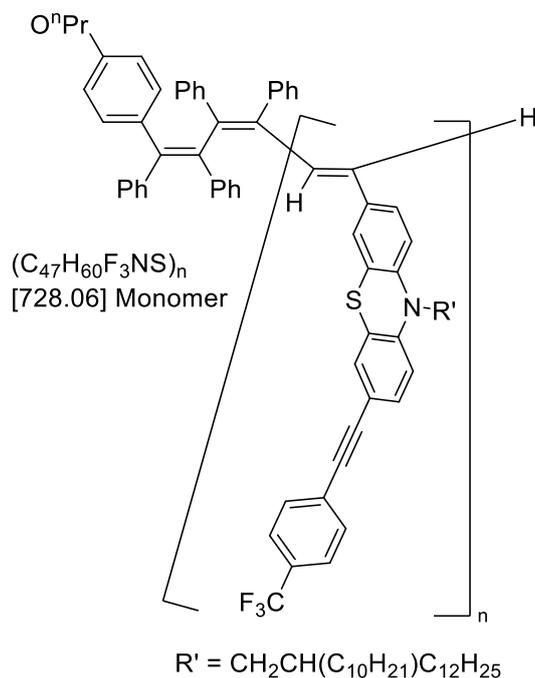


Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 24 % (13 mg) in Form eines roten Feststoffs erhalten werden.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2961 (w), 2920 (m), 2851 (m), 2226 (w), 2197 (w), 1599 (w), 1578 (w), 1495 (w), 1460 (s), 1396 (w), 1377 (w), 1335 (w), 1292 (w), 1260 (s), 1215 (w), 1148 (m), 1094 (s), 1016 (s), 880 (w), 835 (m), 797 (s), 719 (w), 698 (w), 652 (w).

GPC-RI-LS (THF): $M_n = 170800$ Da, $M_w = 220500$ Da, $M_w/M_n = 1.29$.

Poly[10-(2-decyltetradecyl)-3-ethynyl-7-((4-(trifluoromethyl)phenyl)ethynyl)-10H-phenothiazin] (8af)

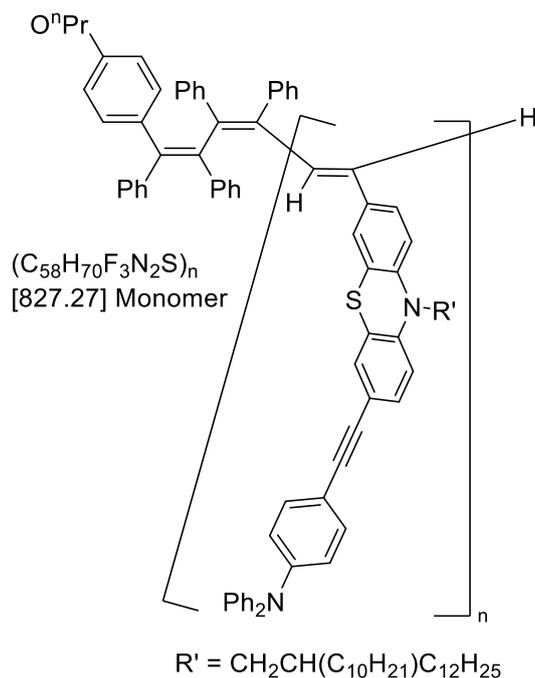


Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 43 % (25 mg) in Form eines roten Feststoffs erhalten werden.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2922 (s), 2853 (m), 2201 (w), 1614 (w), 1601 (w), 1580 (w), 1518 (w), 1095 (w), 1460 (s), 1400 (m), 1377 (w), 1319 (s), 1265 (m), 1250 (m), 1167 (m), 1151 (m), 1128 (s), 1103 (s), 1067 (s), 1016 (m), 881 (m), 839 (s), 814 (m), 772 (w), 735 (m), 721 (m), 696 (w), 665 (w), 640 (w).

GPC-RI-LS (THF): $M_n = 111000$ Da, $M_w = 127400$ Da, $M_w/M_n = 1.15$.

Poly[4-((10-(2-decyltetradecyl)-7-ethynyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)ethynyl)-*N,N*-diphenylanilin] (8ag)

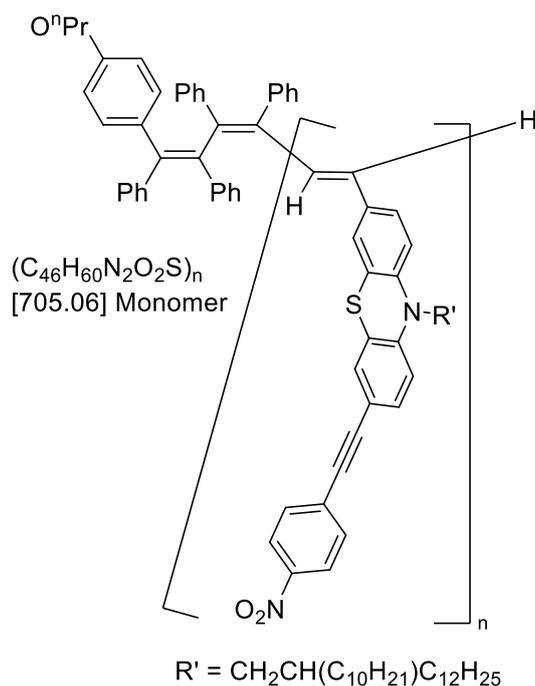


Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 98 % (62 mg) in Form eines roten Feststoffs erhalten werden.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3059 (w), 3036 (w), 2953 (w), 2920 (s), 2851 (m), 1589 (m), 1508 (s), 1493 (s), 1460 (s), 1396 (m), 1377 (w), 1331 (m), 1314 (m), 1261 (s), 1217 (m), 1177 (m), 1153 (m), 1140 (m), 1099 (m), 1074 (m), 1028 (m), 962 (w), 945 (w), 920 (w), 880 (m), 812 (s), 752 (s), 721 (m), 694 (s), 646 (m), 617 (m).

GPC-RI-LS (THF): $M_n = 72610$ Da, $M_w = 81830$ Da, $M_w/M_n = 1.13$.

Poly[10-(2-decyltetradecyl)-3-ethynyl-7-((4-nitrophenyl)ethynyl)-10H-phenothiazin] (8ah)

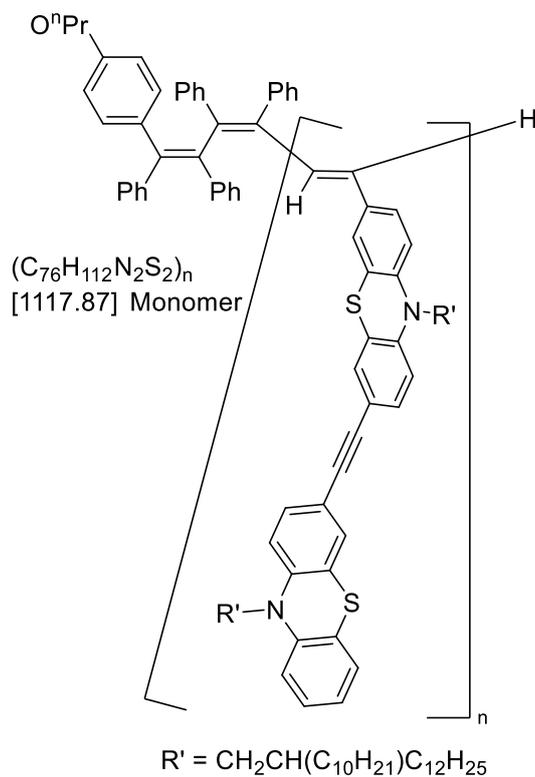


Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 66 % (38 mg) in Form eines roten Feststoffs erhalten werden.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3049 (w), 2922 (s), 2851 (m), 2666 (w), 2563 (w), 2444 (w), 2199 (w), 1593 (m), 1574 (m), 1518 (m), 1503 (m), 1487 (m), 1460 (s), 1396 (m), 1373 (w), 1339 (s), 1267 (m), 1248 (m), 1215 (m), 1173 (w), 1152 (m), 1105 (m), 1013 (w), 881 (w), 851 (s), 814 (m), 766 (w), 748 (s), 719 (m), 687 (m).

GPC-RI-LS (THF): $M_n = 93320$ Da, $M_w = 103600$ Da, $M_w/M_n = 1.11$.

Poly[10-(2-decyltetradecyl)-3-((10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)ethynyl)-7-ethynyl-10*H*-phenothiazin] (8ai)

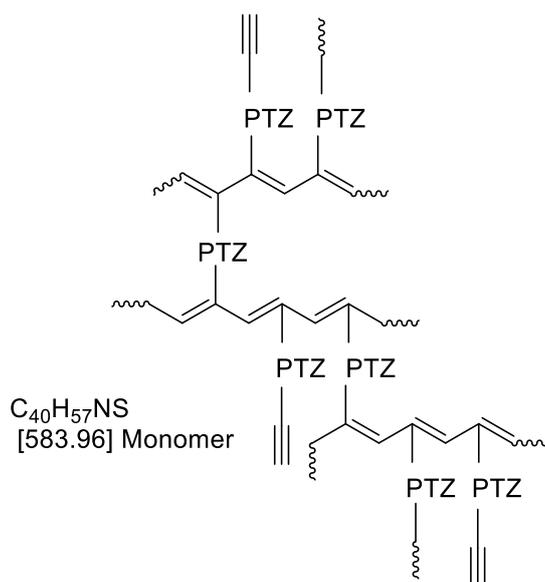


Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 58 % (52 mg) in Form eines roten Feststoffs erhalten werden.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2953 (m), 2920 (s), 2851 (s), 1726 (w), 1599 (w), 1578 (w), 1501 (m), 1491 (m), 1460 (s), 1396 (m), 1337 (m), 1292 (m), 1250 (m), 1215 (m), 1150 (m), 1132 (m), 1103 (m), 1038 (w), 964 (w), 926 (w), 881 (m), 814 (m), 743 (m), 719 (m), 696 (m), 683 (w), 648 (w), 631 (w), 617 (w).

GPC-RI-LS (THF): $M_n = 72490$ Da, $M_w = 79040$ Da, $M_w/M_n = 1.09$.

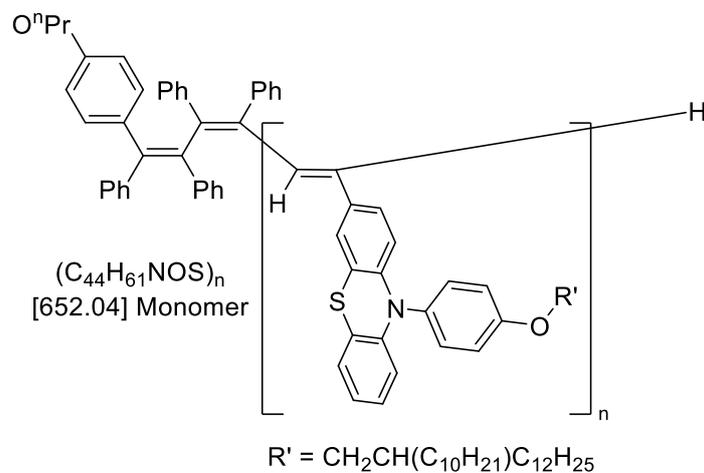
Poly[10-(2-Decyltetradecyl)-3,7-diethynyl-10H-phenothiazin] (8aj)



Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 60 % (55 mg) in Form eines roten Feststoffs erhalten werden.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3312 (w), 2953 (w), 2920 (s), 2851 (s), 1601 (w), 1578 (w), 1558 (w), 1543 (w), 1495 (w), 1458 (s), 1396 (w), 1377 (w), 1294 (w), 1248 (m), 1217 (w), 1161 (w), 1146 (w), 1103 (w), 1043 (w), 883 (w), 814 (m), 770 (w), 721 (w), 696 (w), 646 (m), 621 (w).

Poly[10-(4-((2-decyltetradecyl)oxy)phenyl)-3-ethynyl-10*H*-phenothiazin] (8ak)

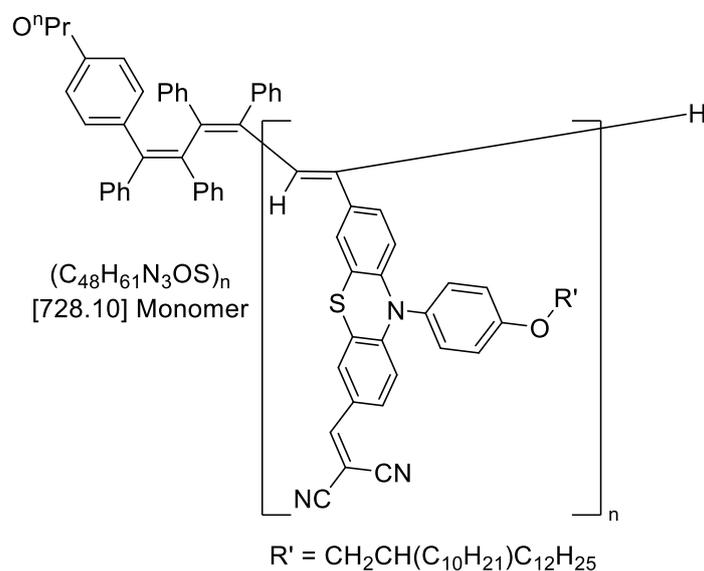


Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 77 % (50 mg) in Form eines orangen Feststoffs erhalten werden.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2920 (s), 2851 (m), 1607 (w), 1574 (w), 1508 (s), 1491 (w), 1464 (s), 1439 (m), 1391 (w), 1377 (w), 1350 (w), 1308 (m), 1240 (s), 1190 (w), 1163 (w), 1128 (w), 1103 (w), 1078 (w), 1024 (w), 1011 (w), 914 (w), 878 (w), 829 (w), 810 (w), 741 (s), 719 (w), 642 (w), 629 (w).

GPC-RI-LS (THF): $M_n = 88400$ Da, $M_w = 49880$ Da, $M_w/M_n = 1.07$.

Poly[2-((10-(4-((2-decyltetradecyl)oxy)phenyl)-7-ethynyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methylen)malononitril] (8aI)



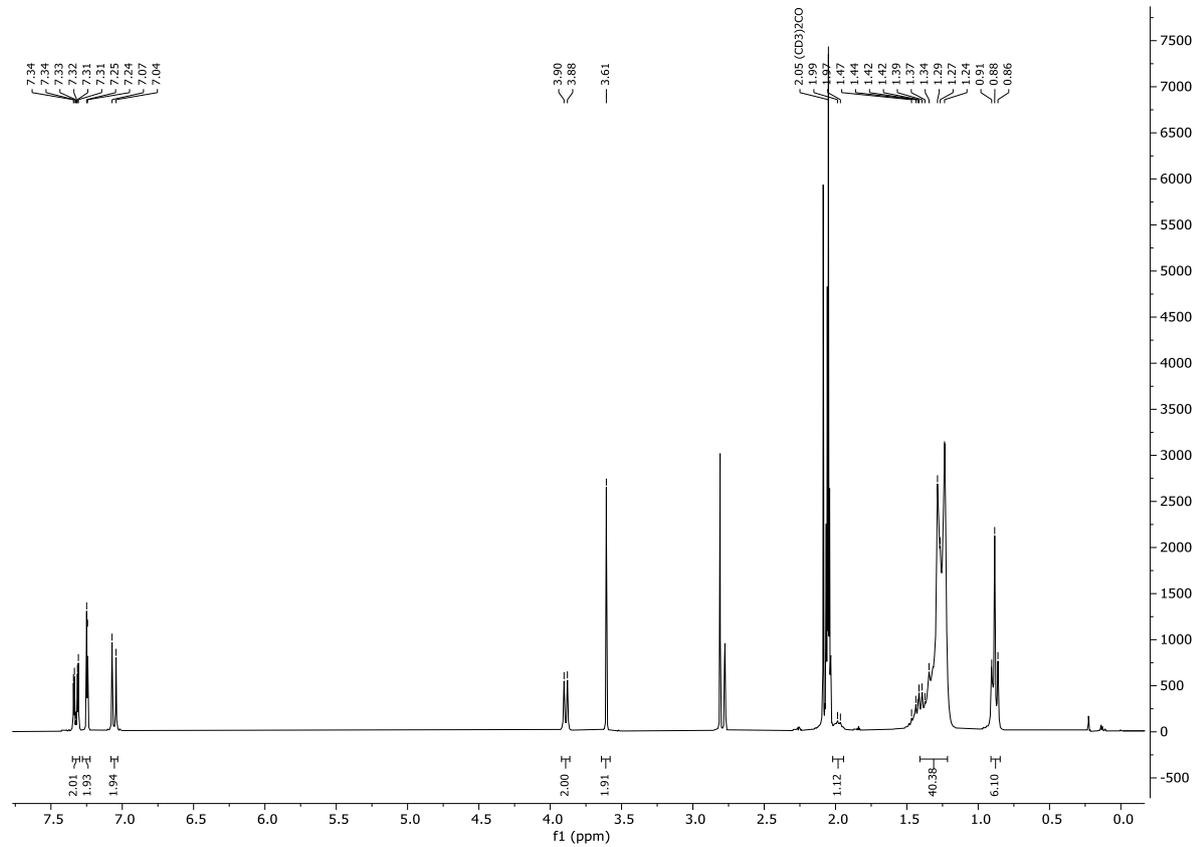
Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 15 % (7 mg) in Form eines orangen Feststoffs erhalten werden.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2922 (m), 2853 (m), 2224 (m), 1607 (w), 1568 (m), 1558 (w), 1537 (w), 1504 (m), 1468 (s), 1456 (w), 1435 (w), 1391 (w), 1362 (w), 1312 (m), 1246 (m), 1221 (s), 1194 (w), 1165 (w), 1105 (w), 1011 (w), 984 (w), 922 (w), 905 (w), 876 (w), 850 (w), 812 (m), 741 (w), 718 (m), 698 (w), 631 (w).

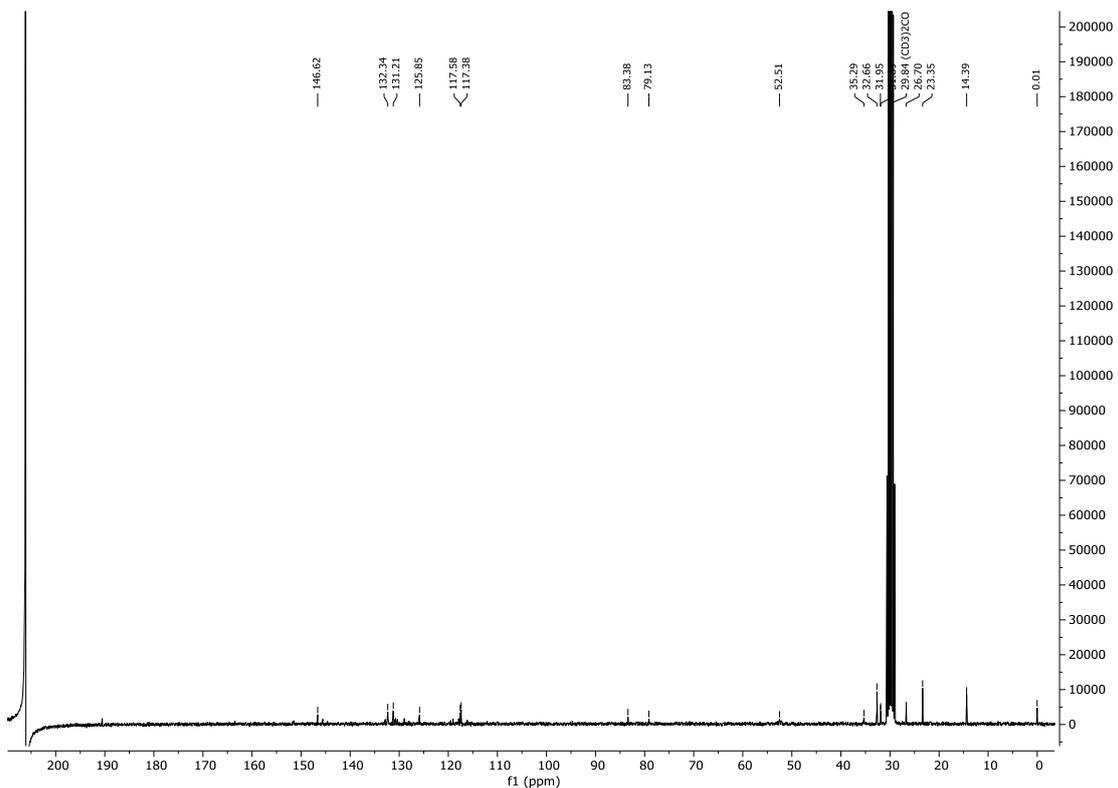
GPC-RI-LS (THF): $M_n = 27970$ Da, $M_w = 29430$ Da, $M_w/M_n = 1.05$.

7.0 NMR-Spektren

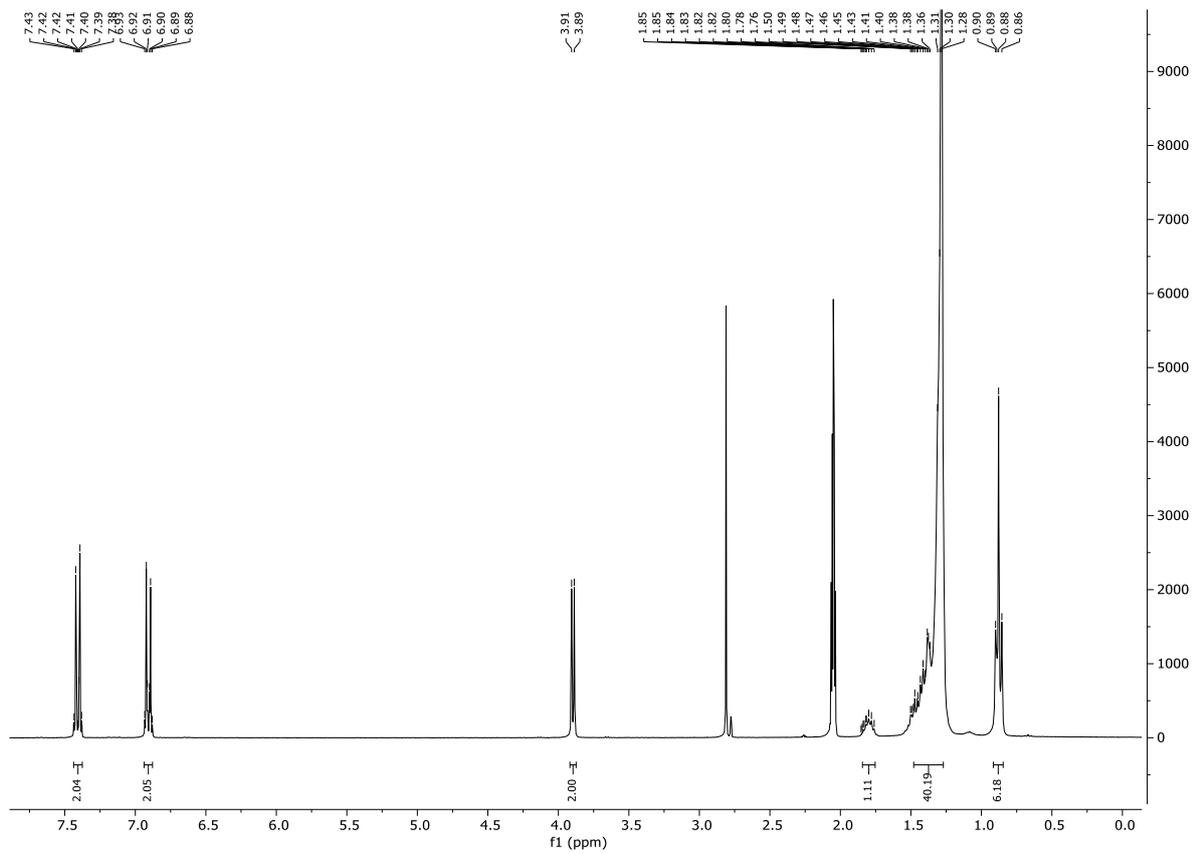
^1H -NMR-Spektrum von **1c** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 300 MHz.



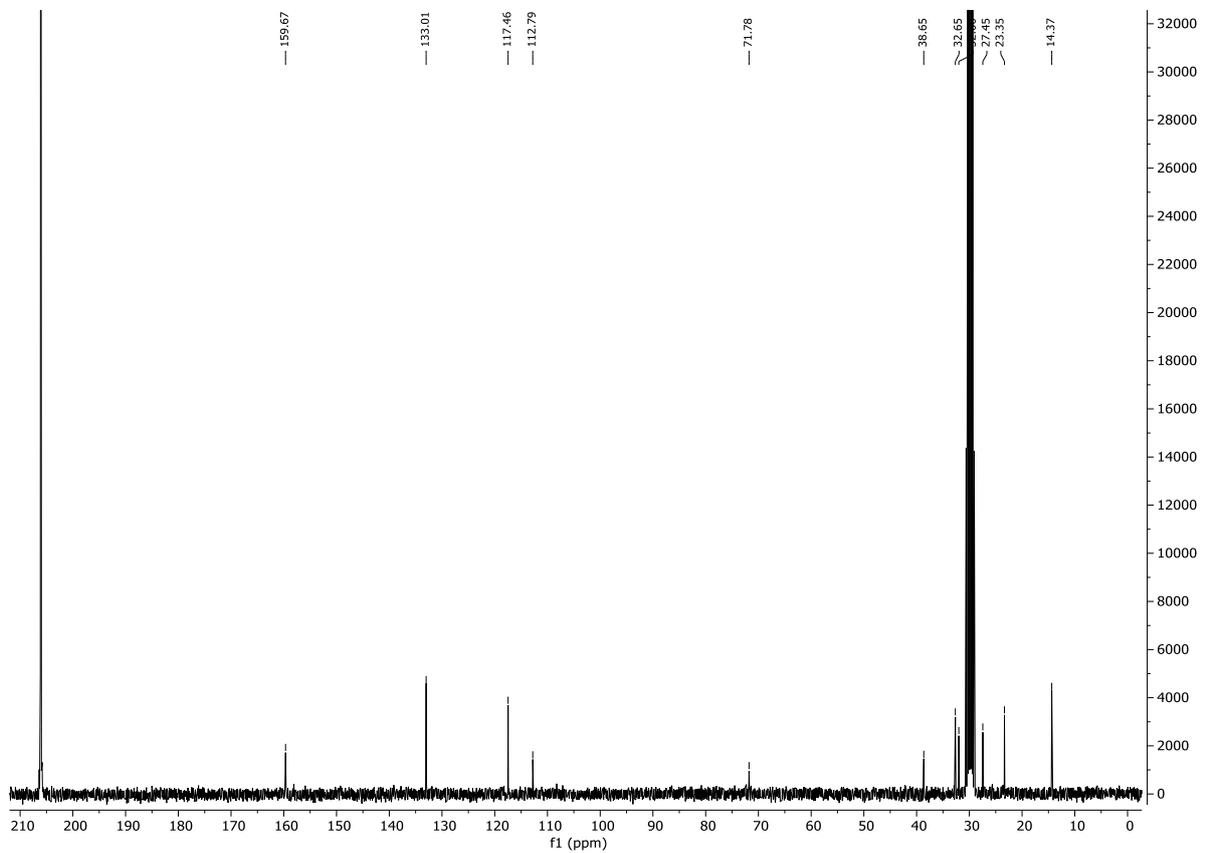
^{13}C -NMR-Spektrum von **1c** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 75 MHz.



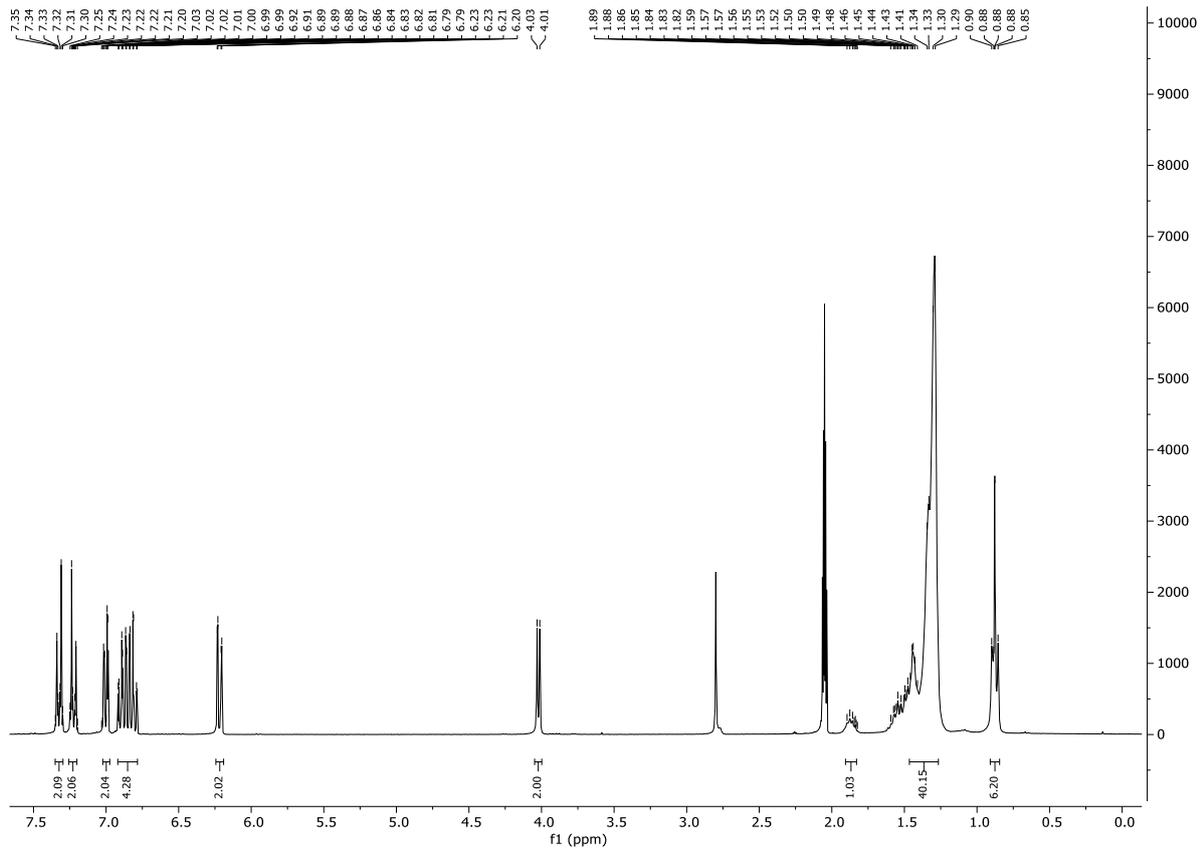
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1d** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 300 MHz.



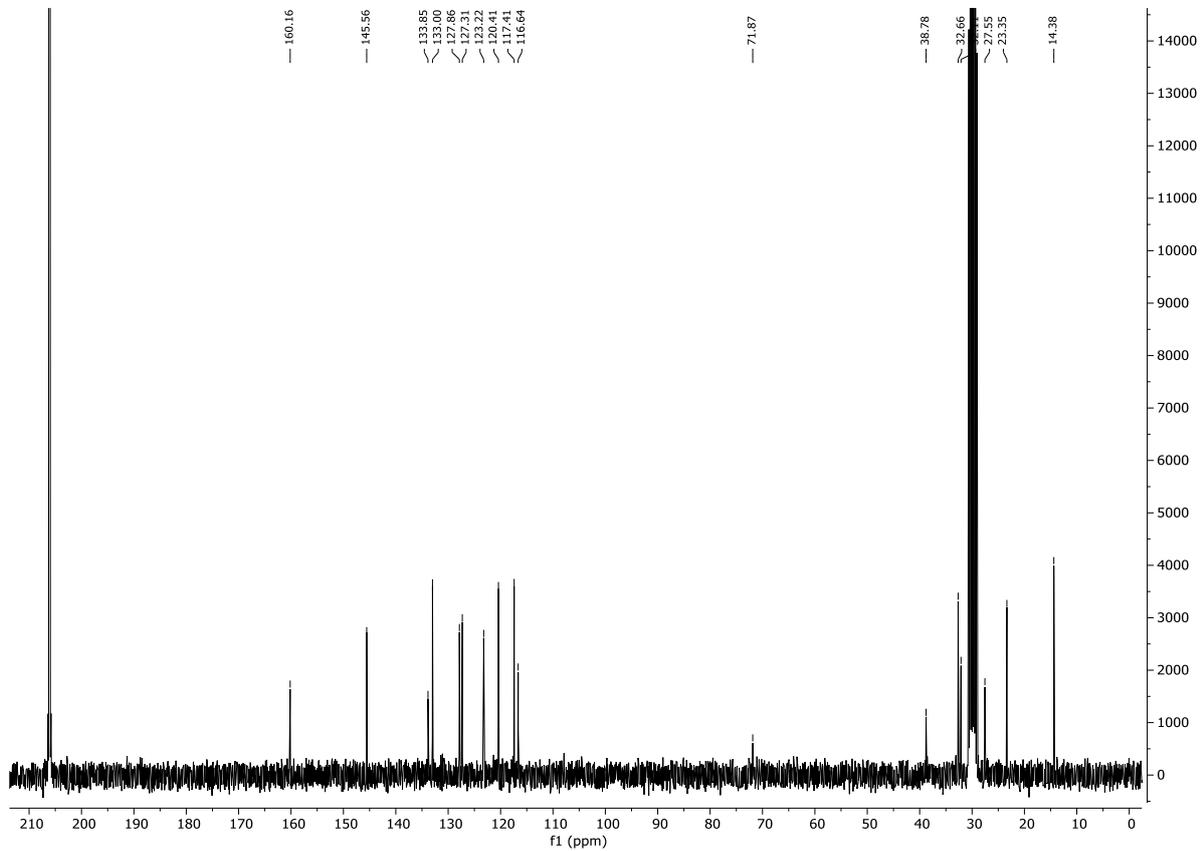
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **1d** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 75 MHz.



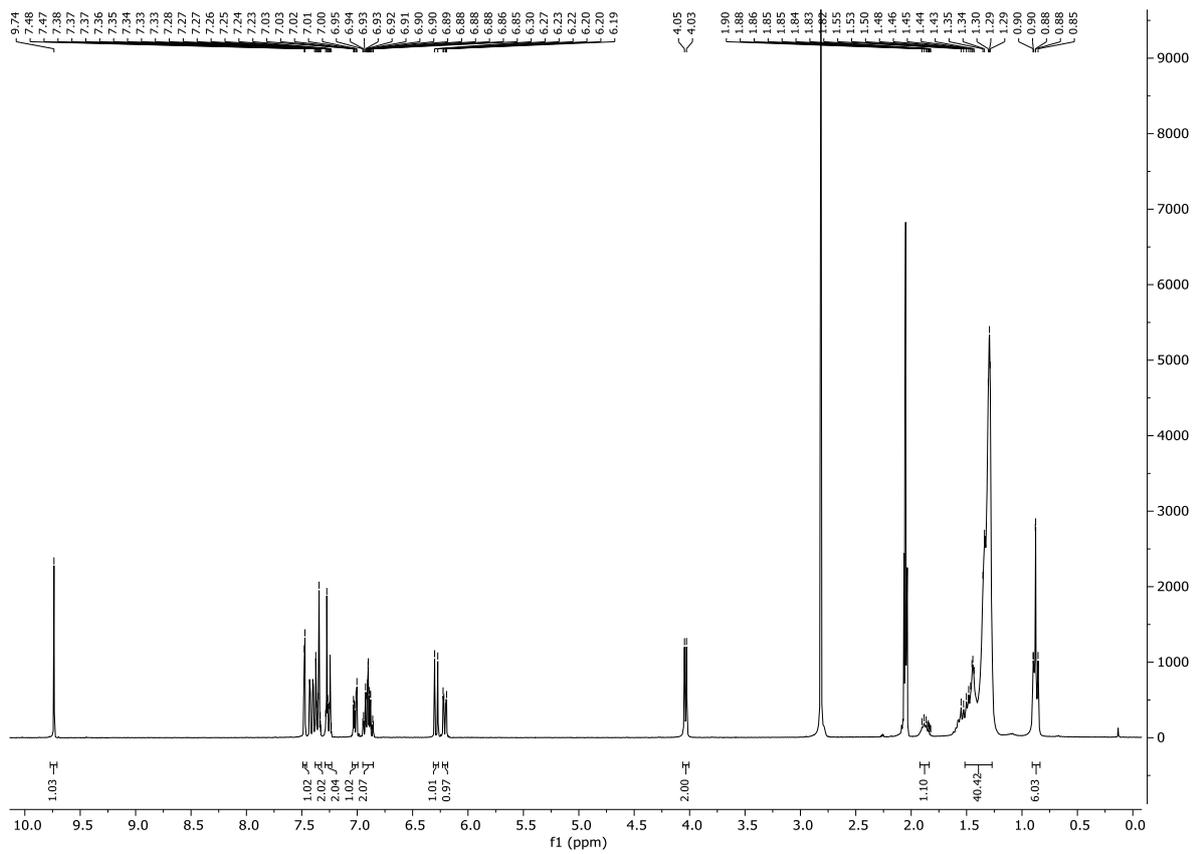
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1e** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 300 MHz.



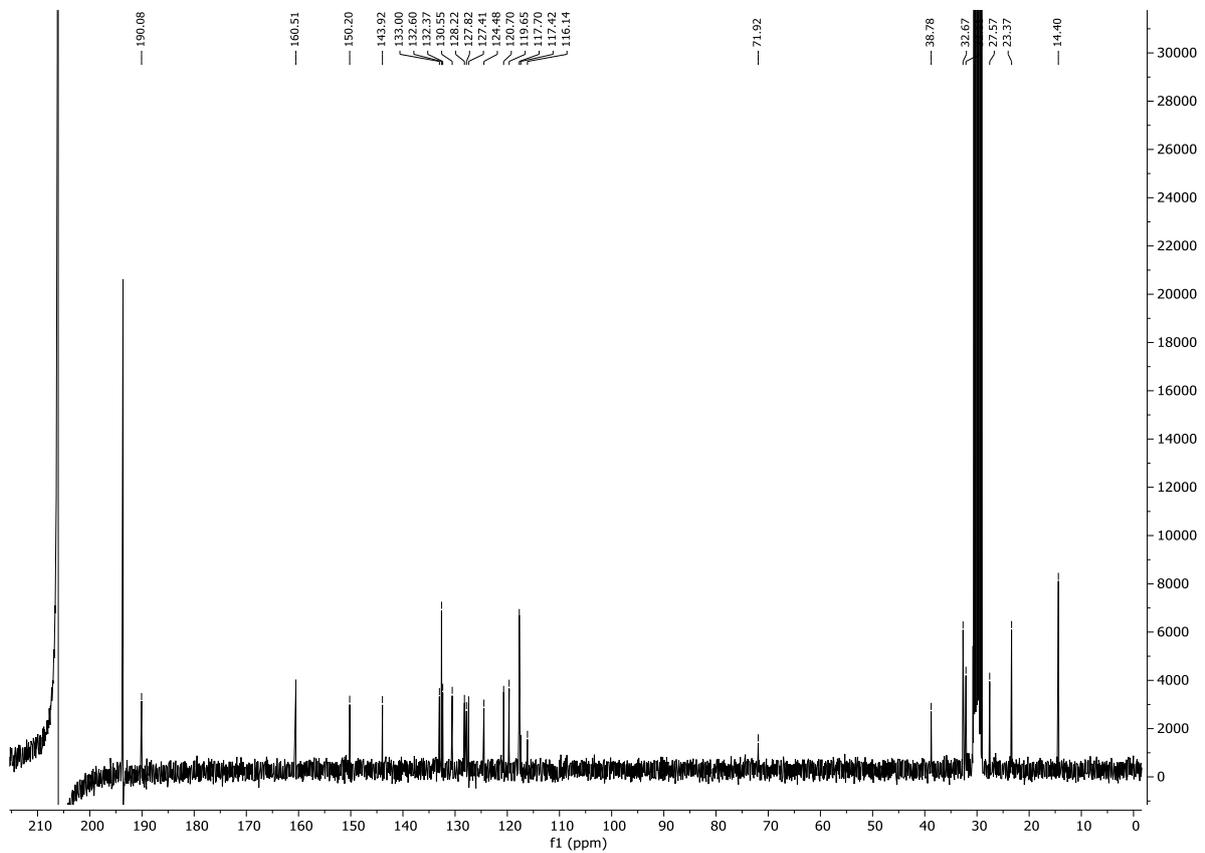
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **1e** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 75 MHz.



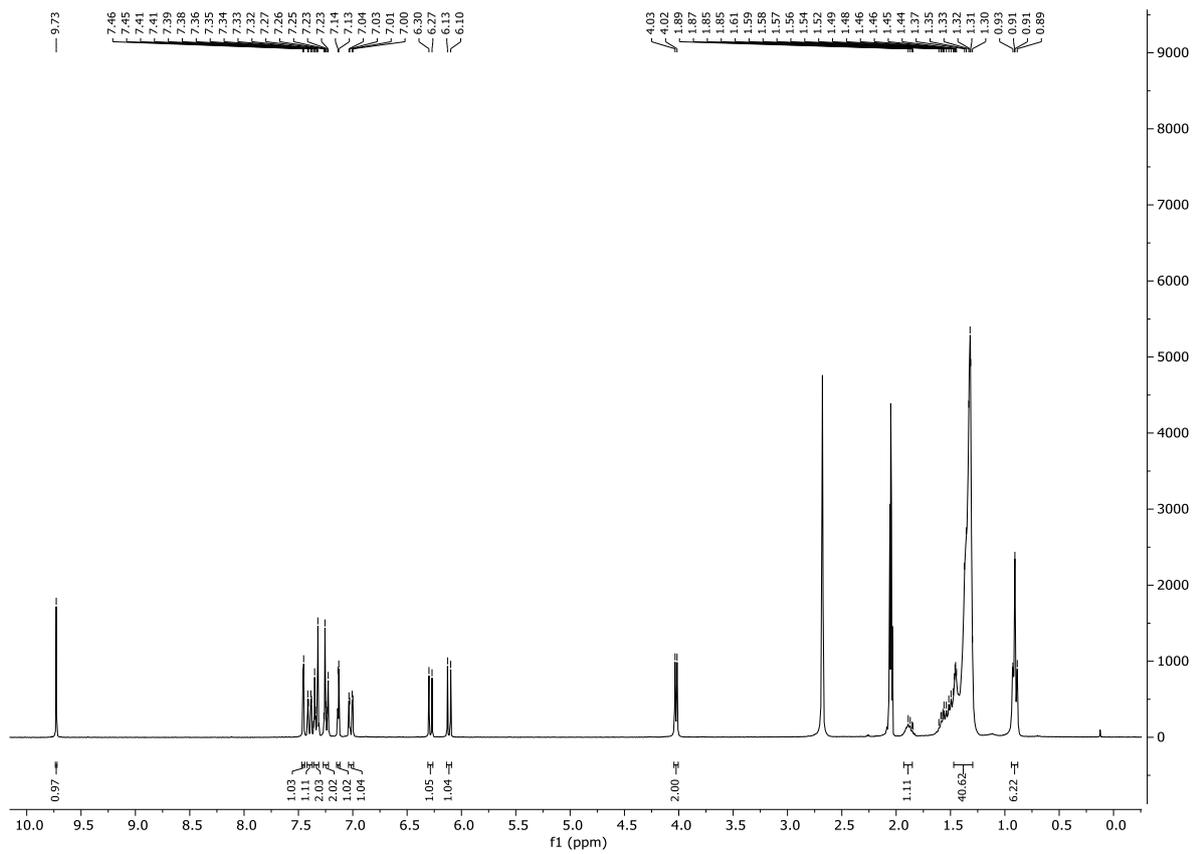
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1f** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 300 MHz.



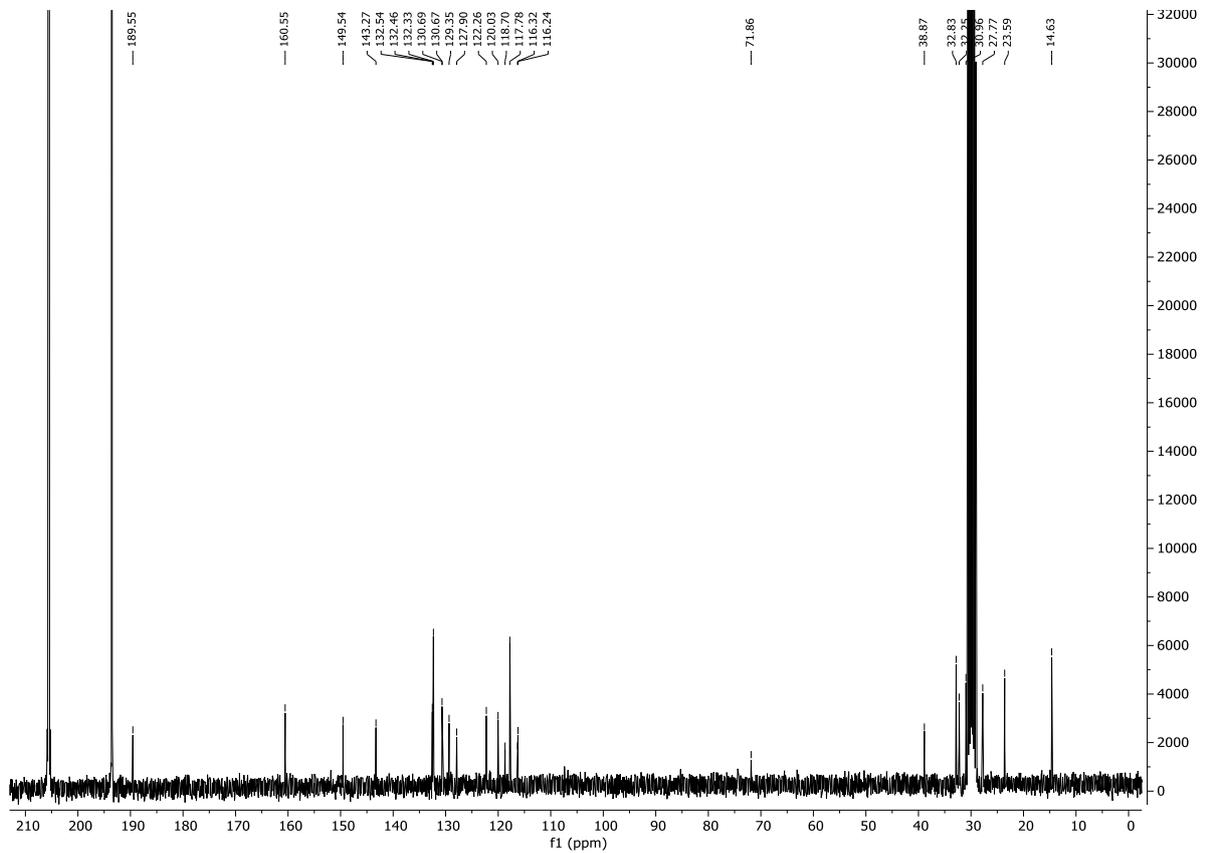
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **1f** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 75 MHz.



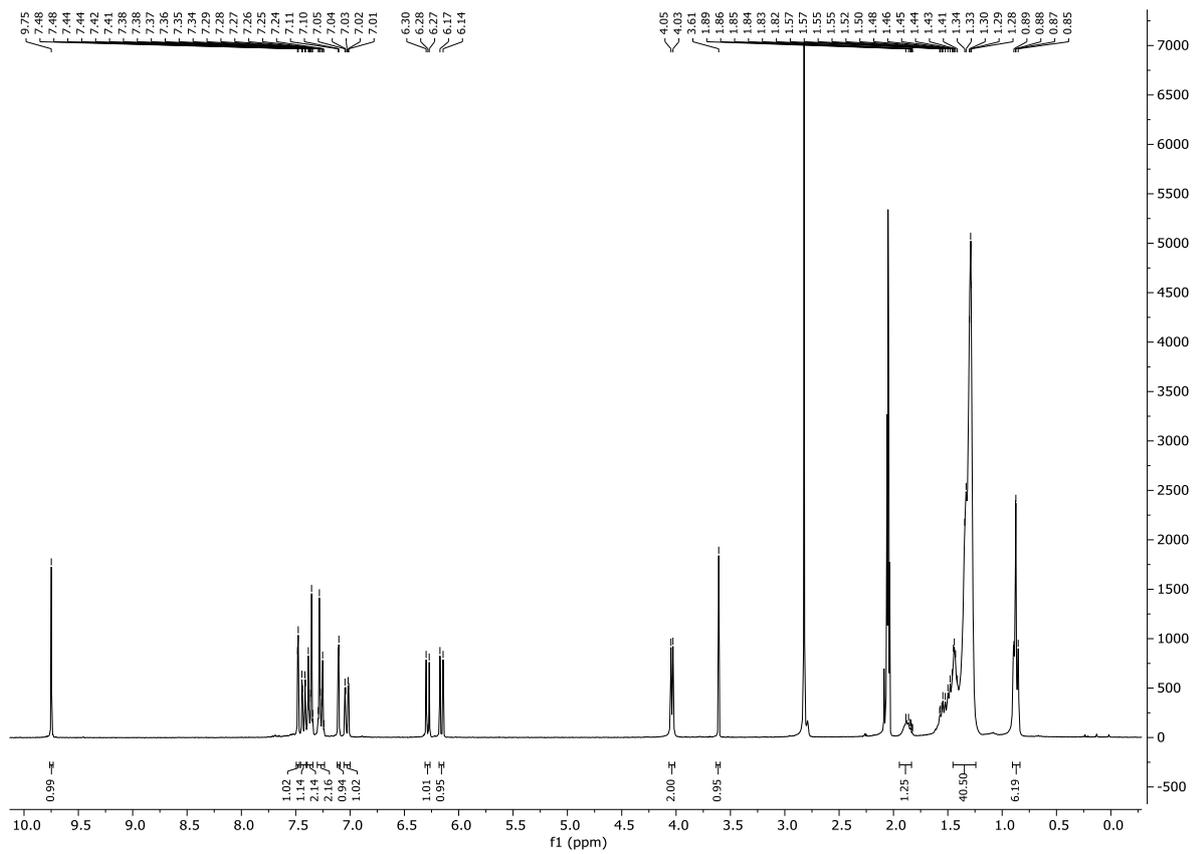
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1g** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 300 MHz.



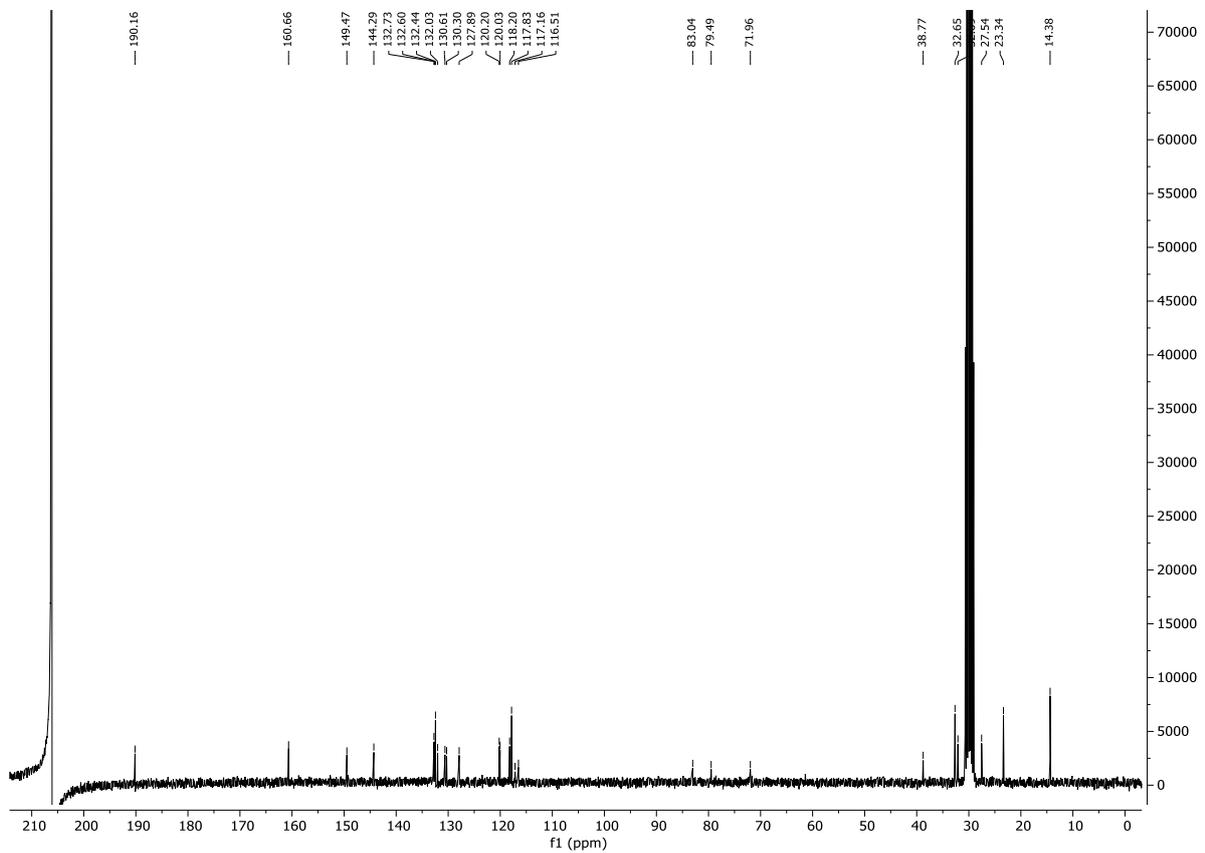
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **1g** aufgenommen in Aceton- $\text{d}_6 + \text{CS}_2$ bei 298 K, 75 MHz.



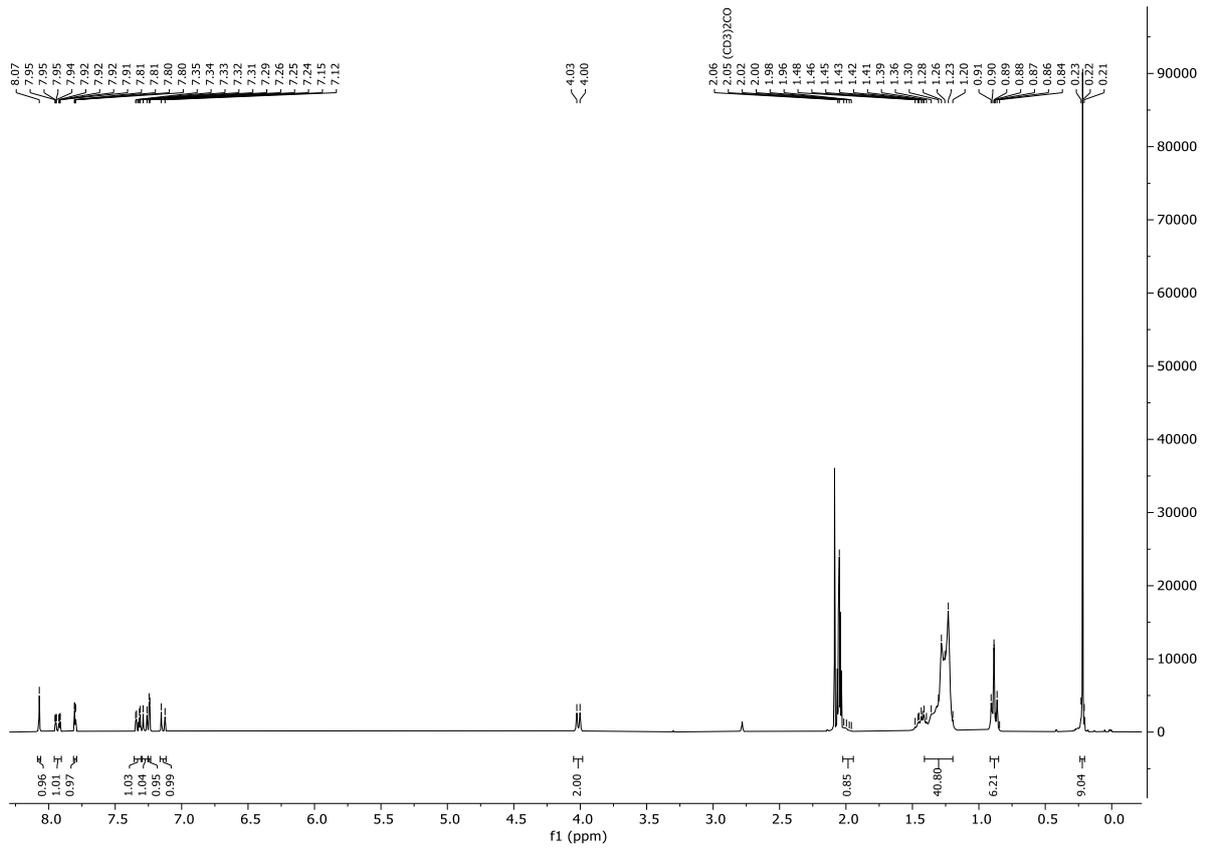
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1h** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 300 MHz.



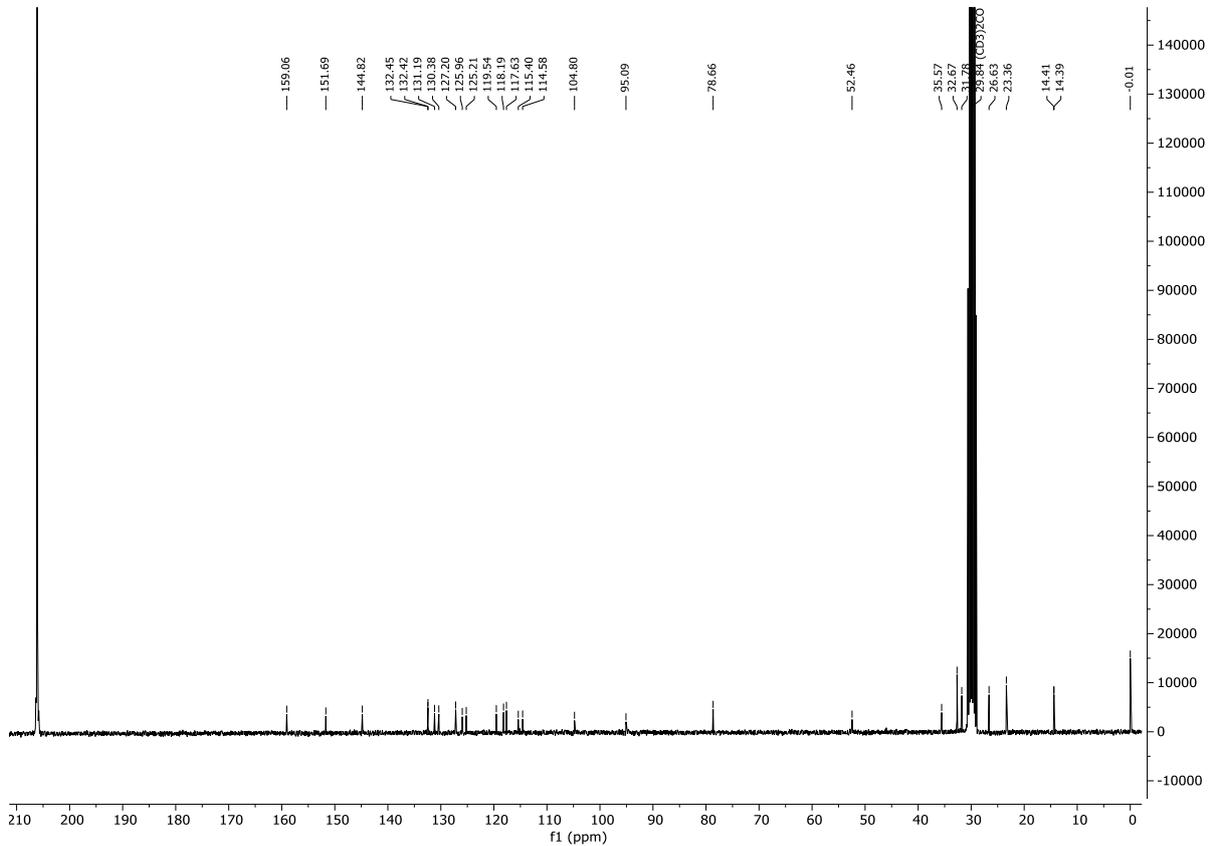
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **1h** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 75 MHz.



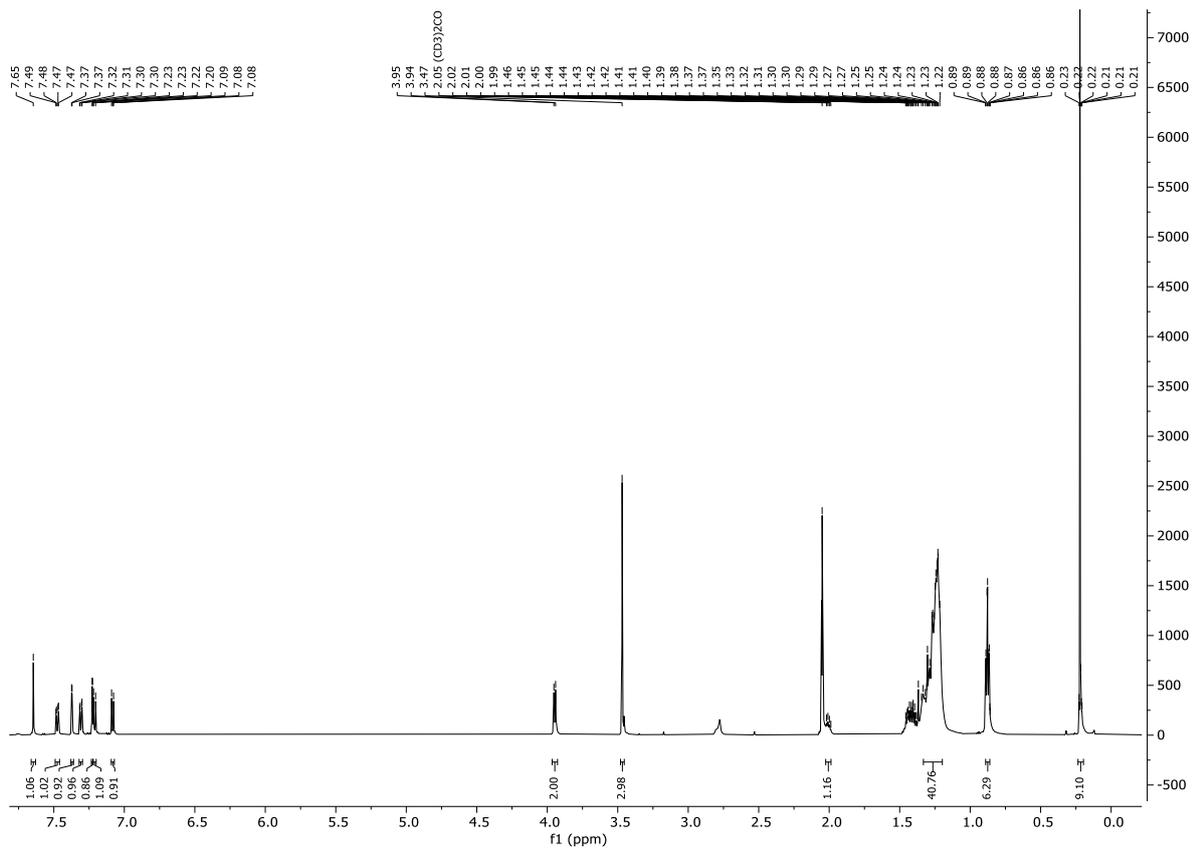
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2aa** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 300 MHz.



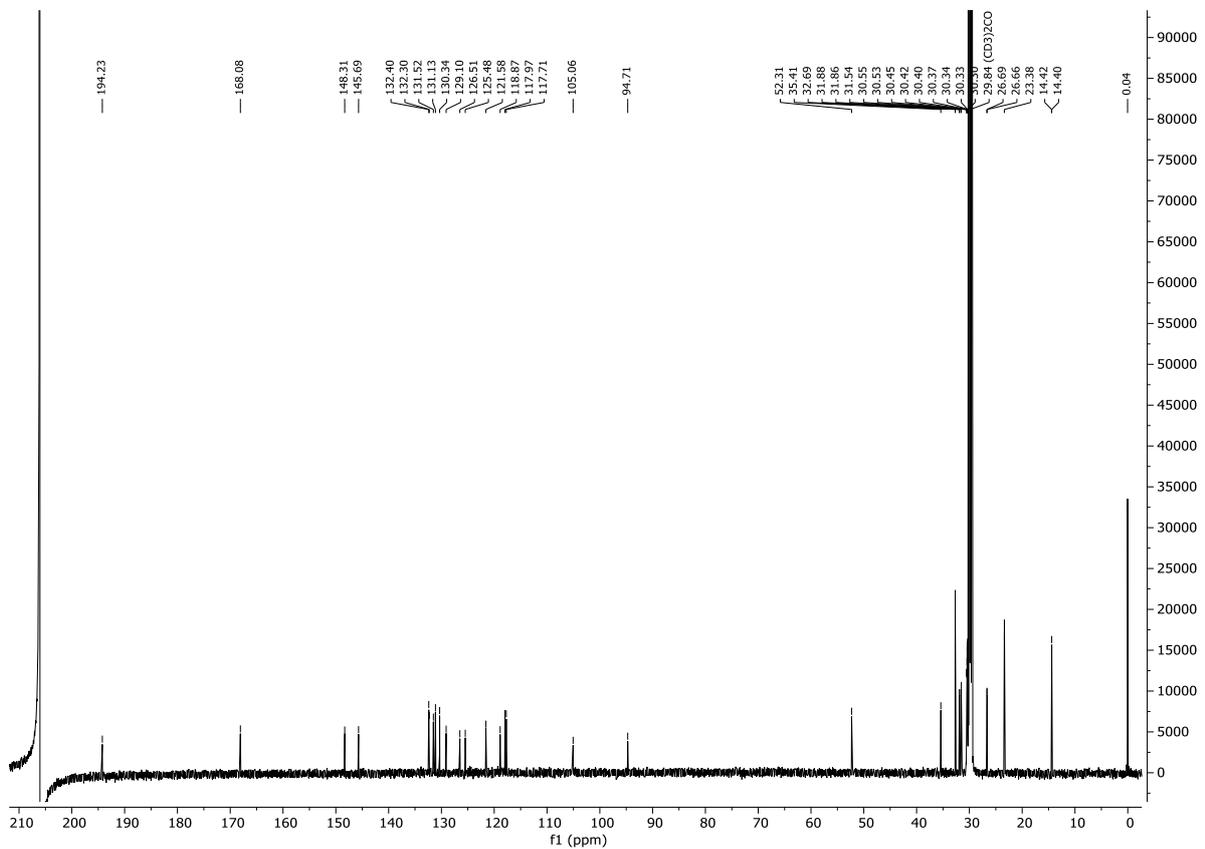
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **2ab** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 75 MHz.



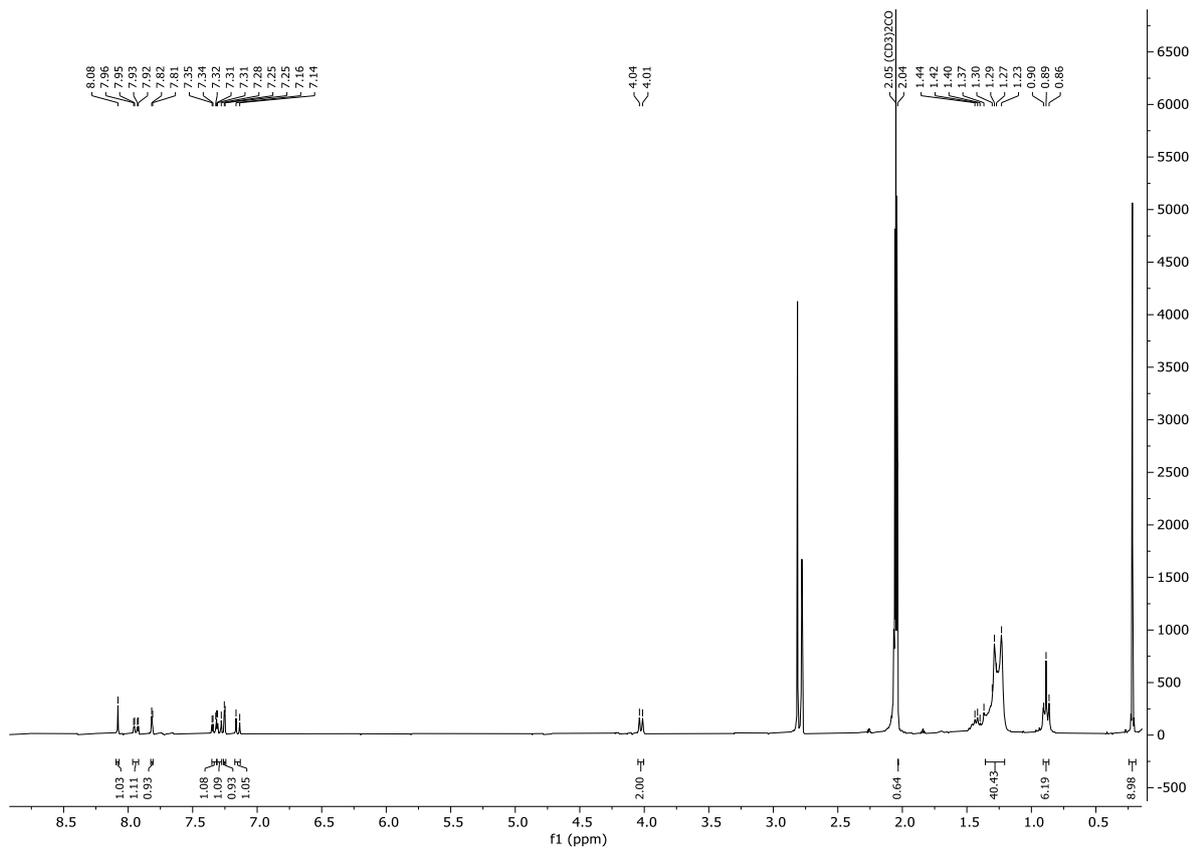
¹H-NMR-Spektrum von **2ba** aufgenommen in Aceton-d₆ bei 298 K, 600 MHz.



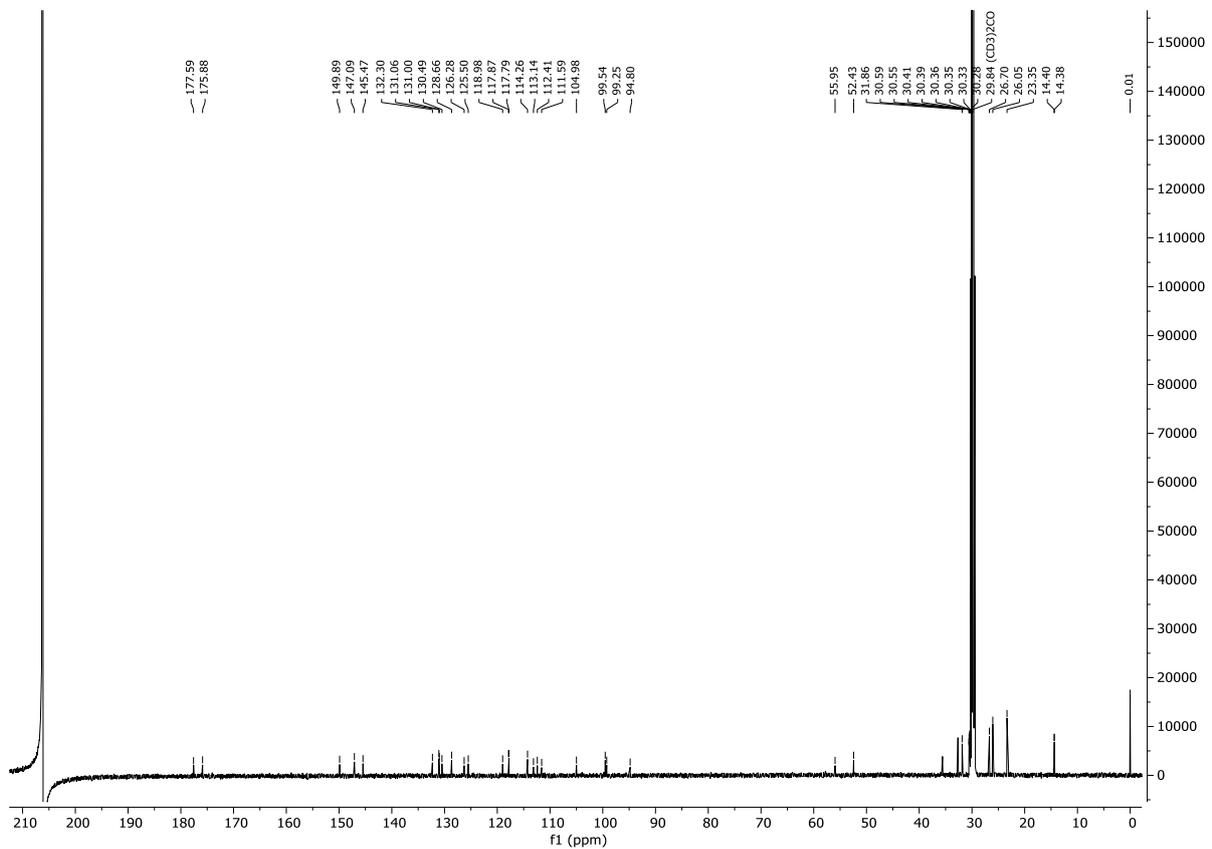
¹³C-NMR-Spektrum von **2ba** aufgenommen in Aceton-d₆ bei 298 K, 150 MHz.



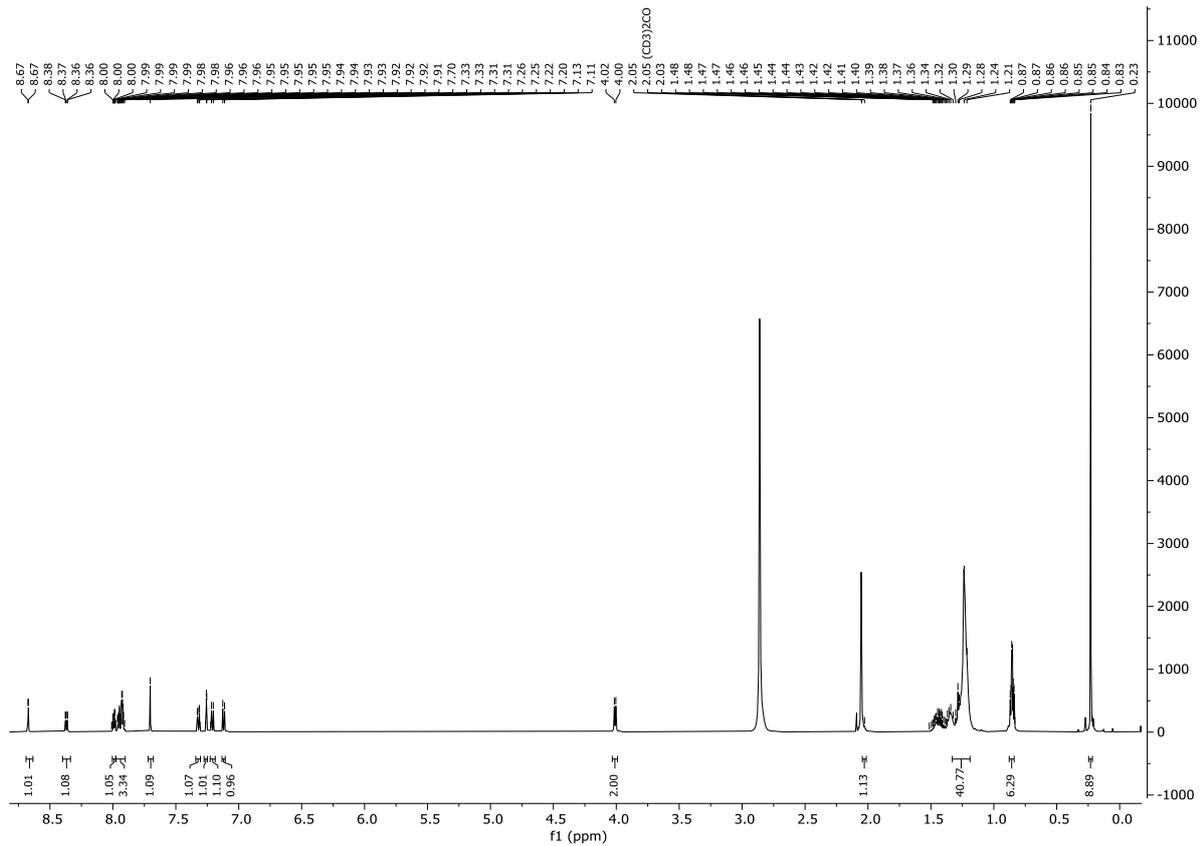
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2ca** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 600 MHz.



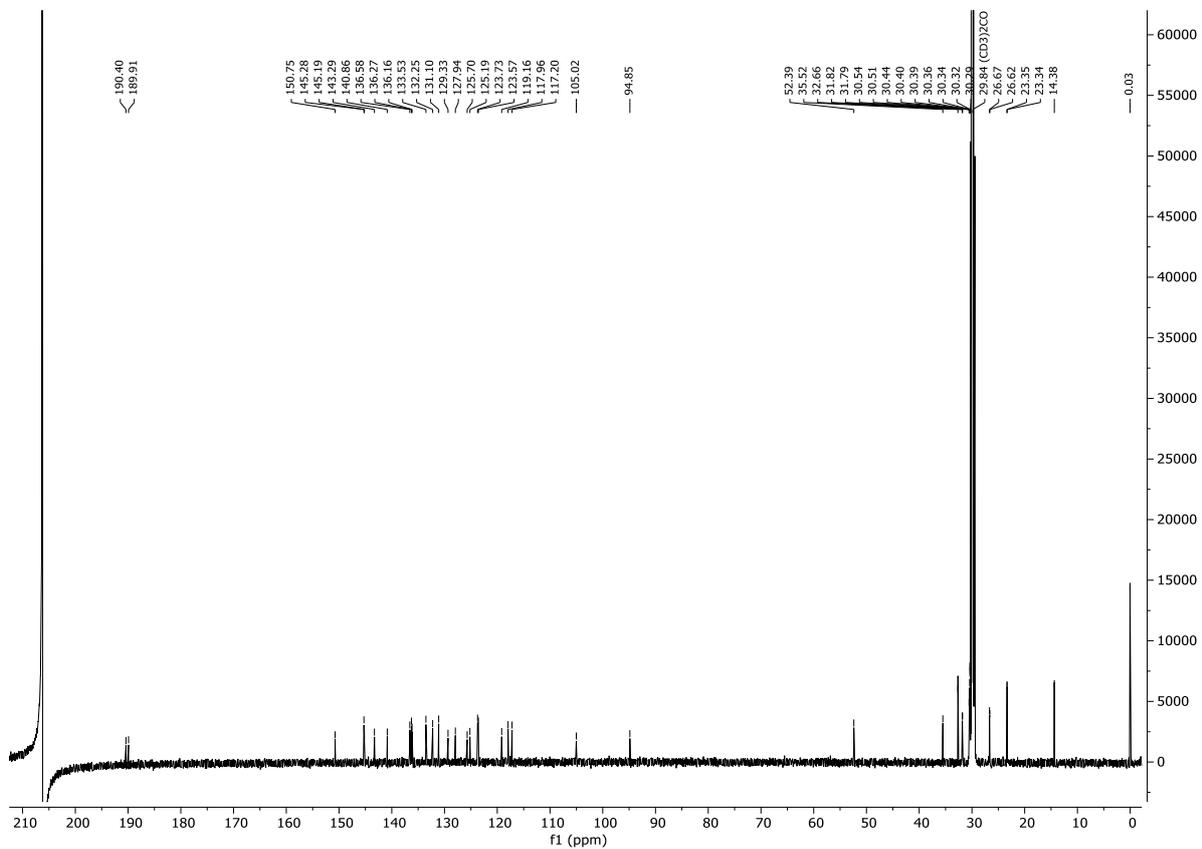
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **2ca** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 150 MHz.



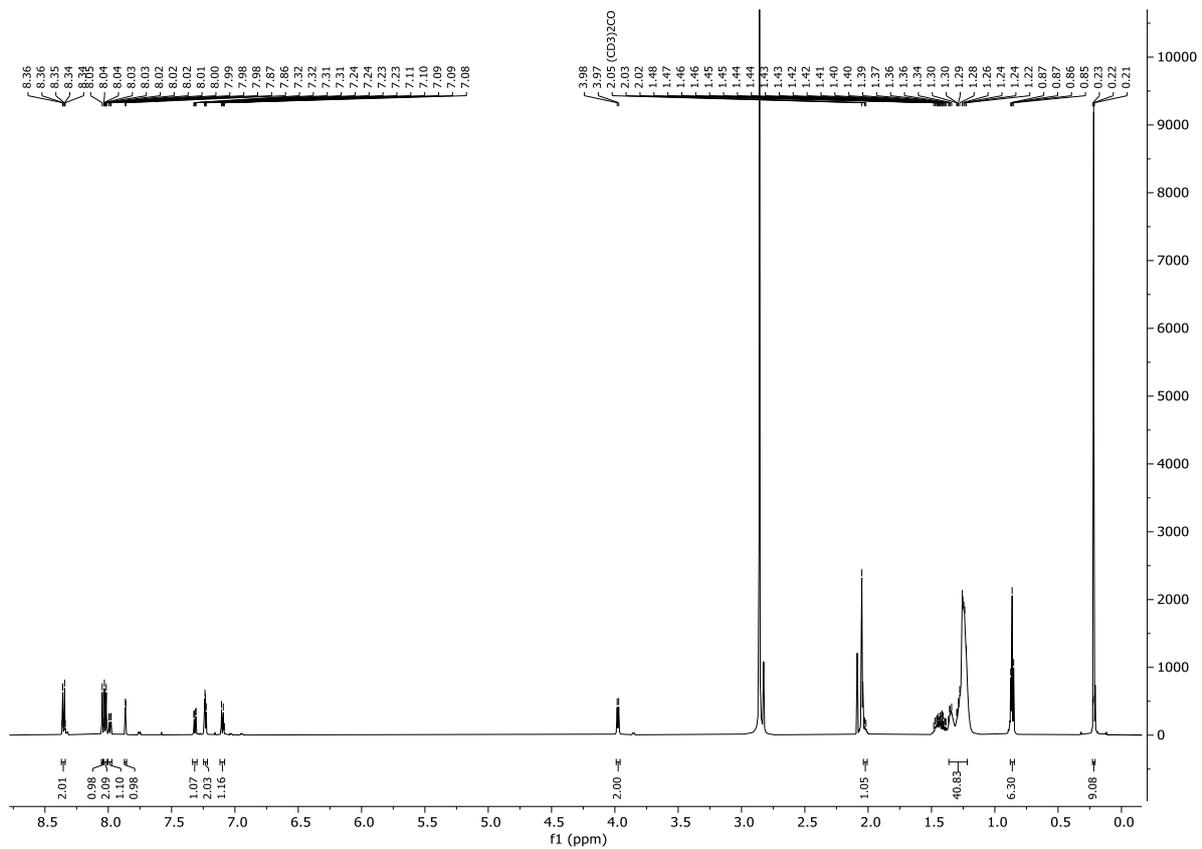
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2da** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 300 MHz.



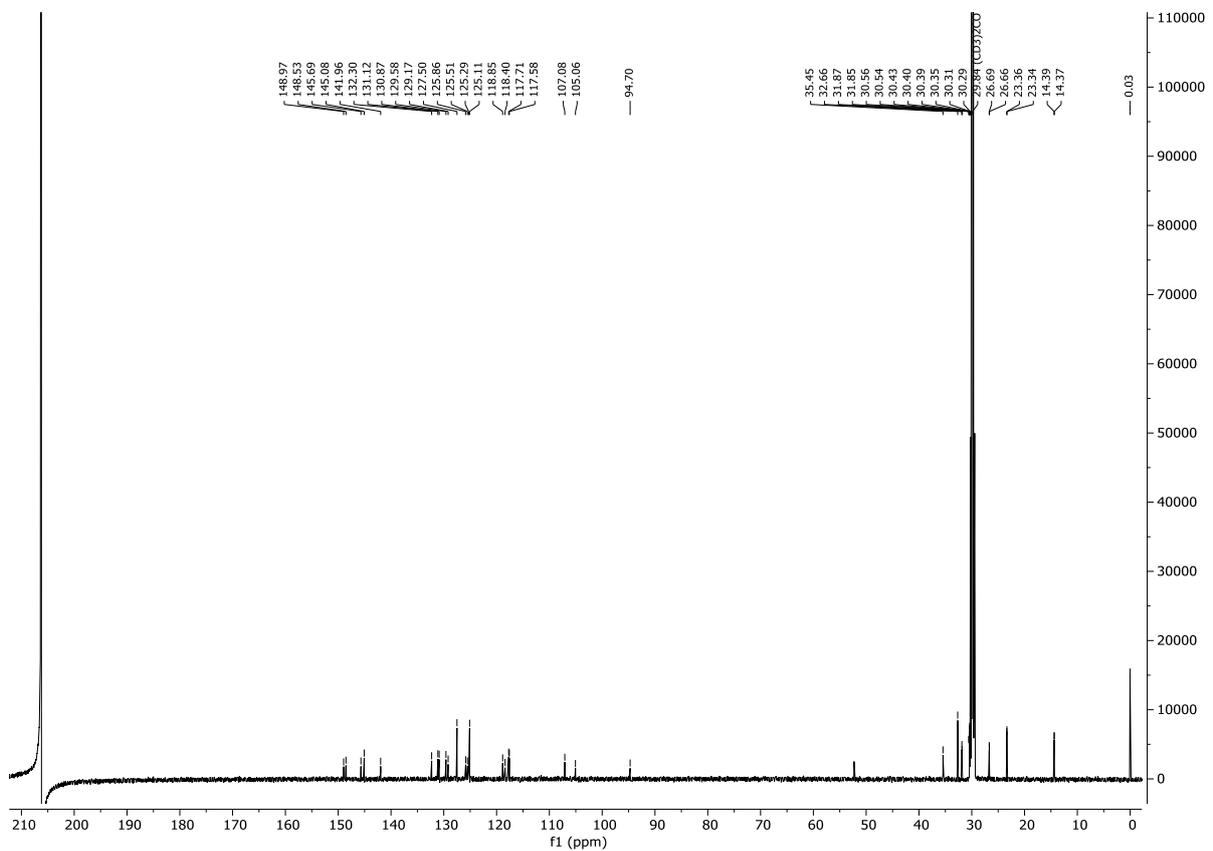
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **2da** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 75 MHz.



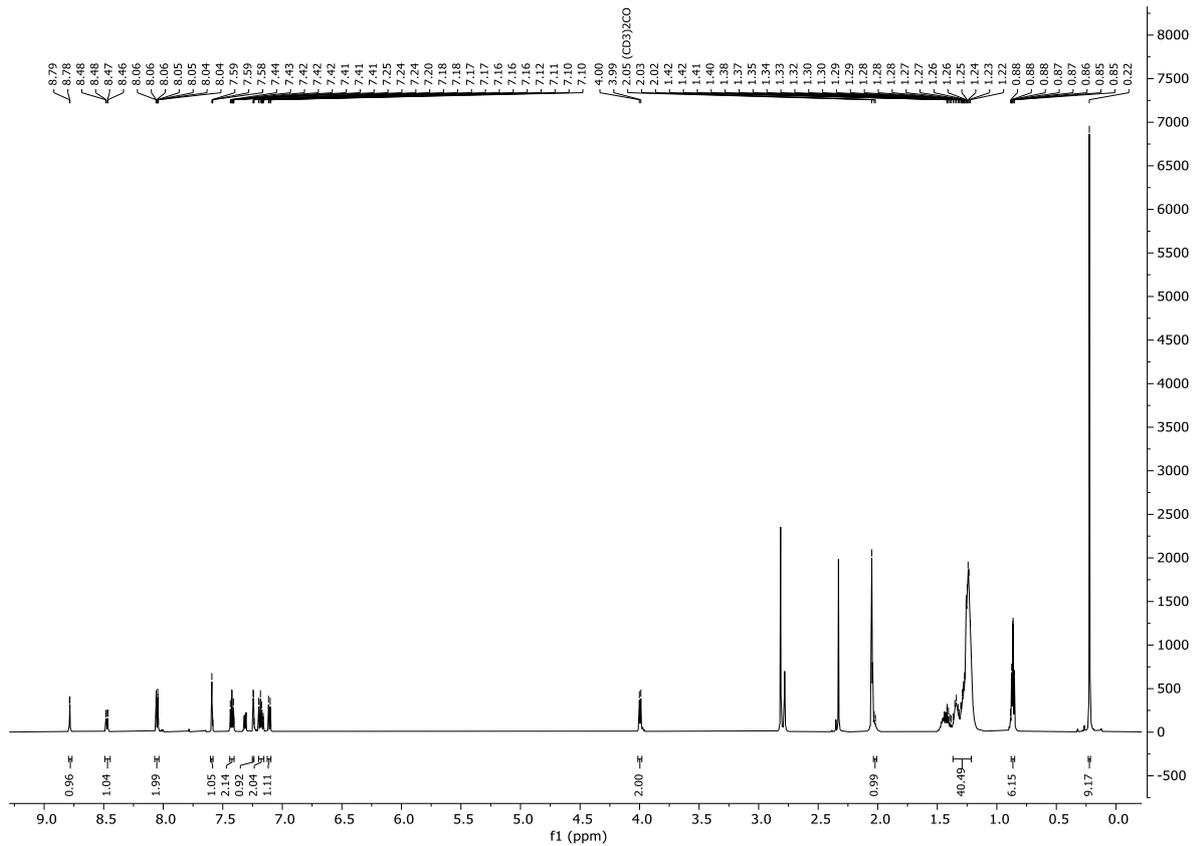
¹H-NMR-Spektrum von **2ea** aufgenommen in Aceton-d₆ bei 298 K, 300 MHz.



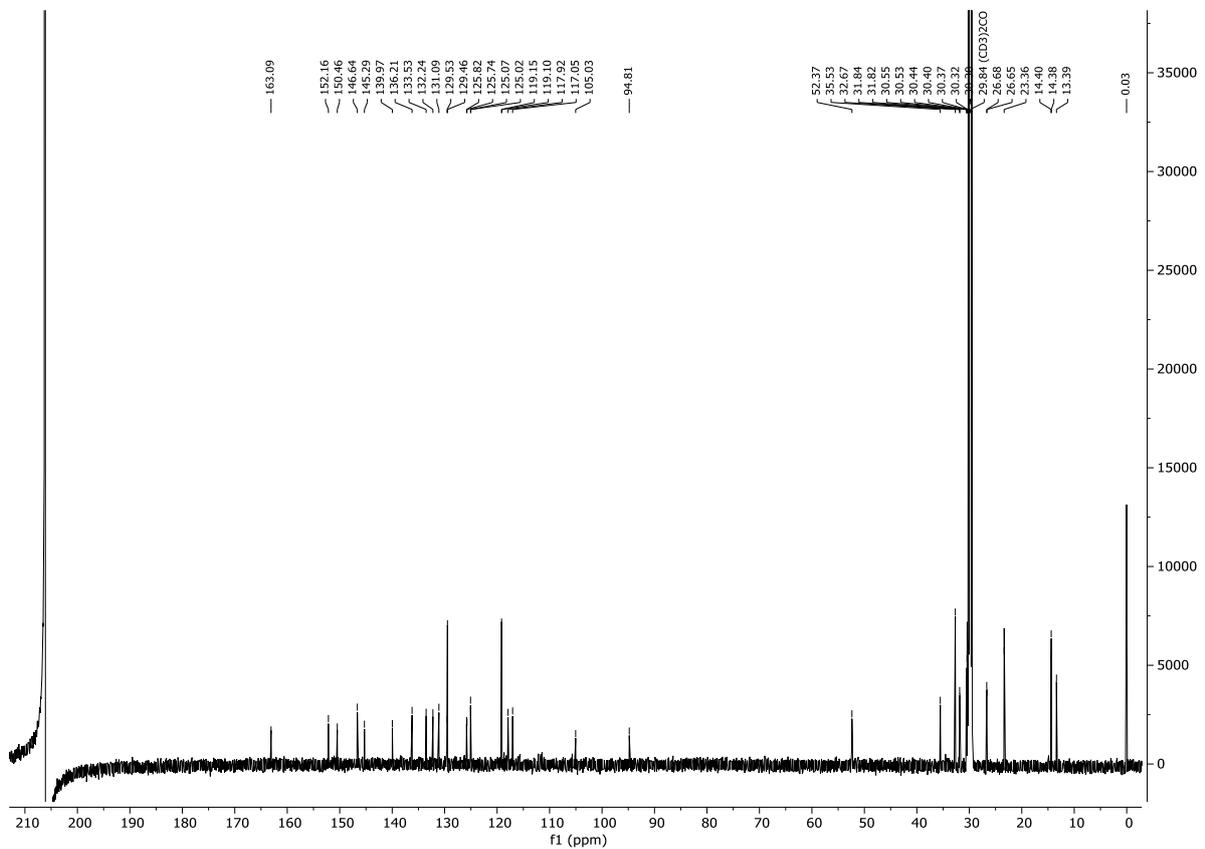
¹³C-NMR-Spektrum von **2ea** aufgenommen in Aceton-d₆ bei 298 K, 75 MHz.



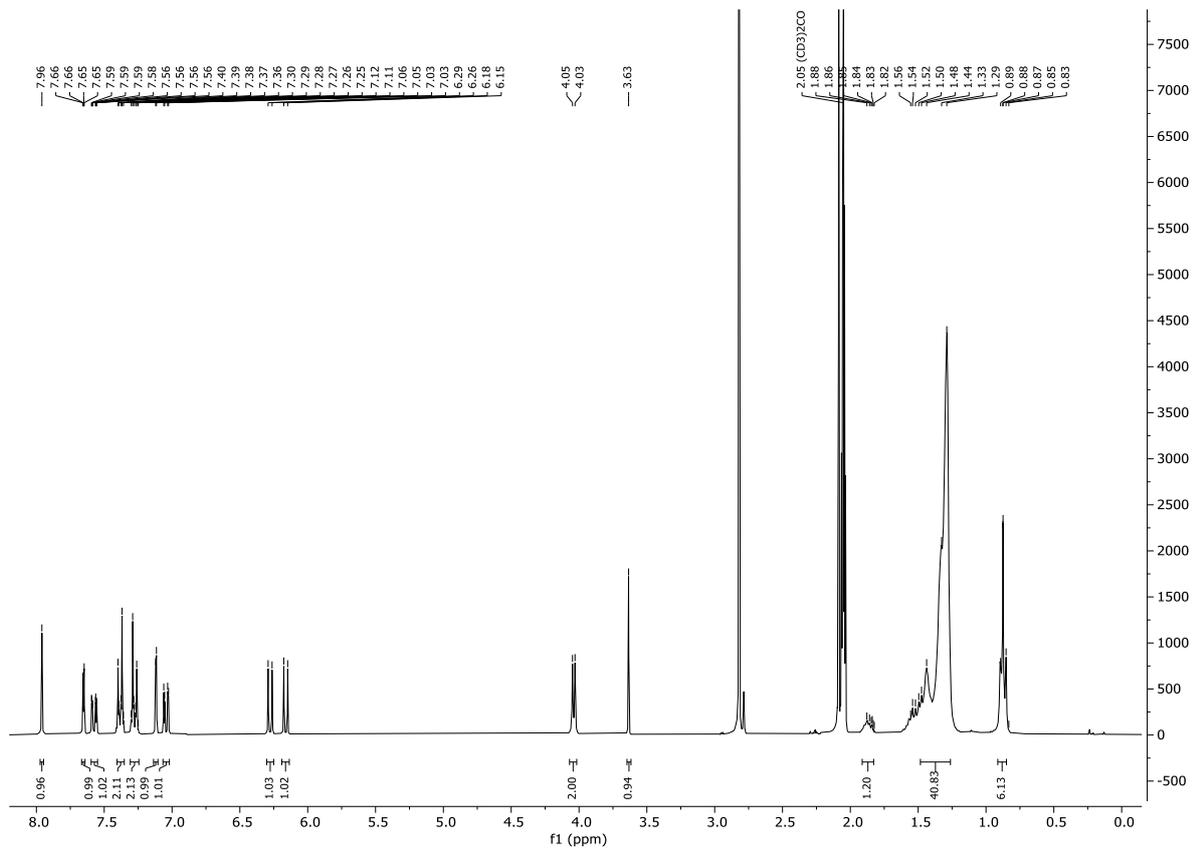
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2fa** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 300 MHz.



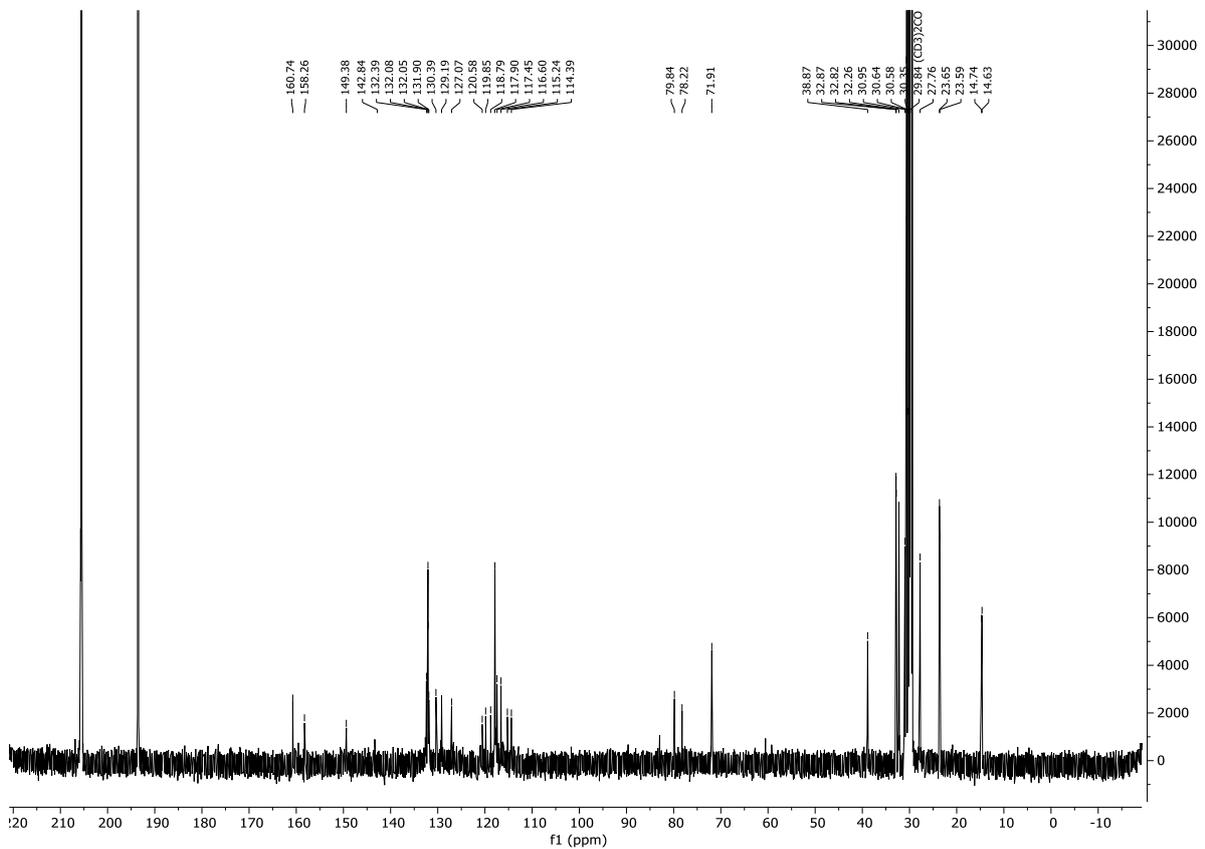
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **2fa** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 75 MHz.



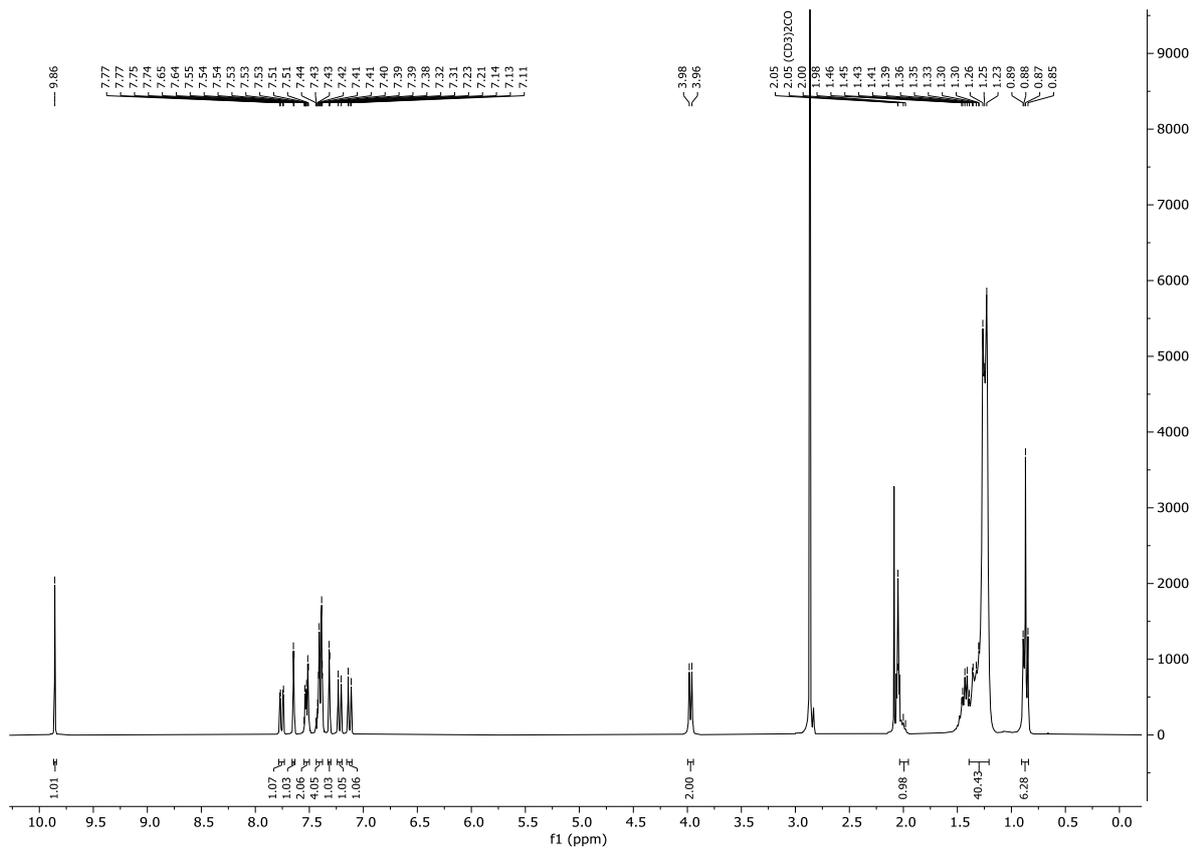
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2g** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 300 MHz.



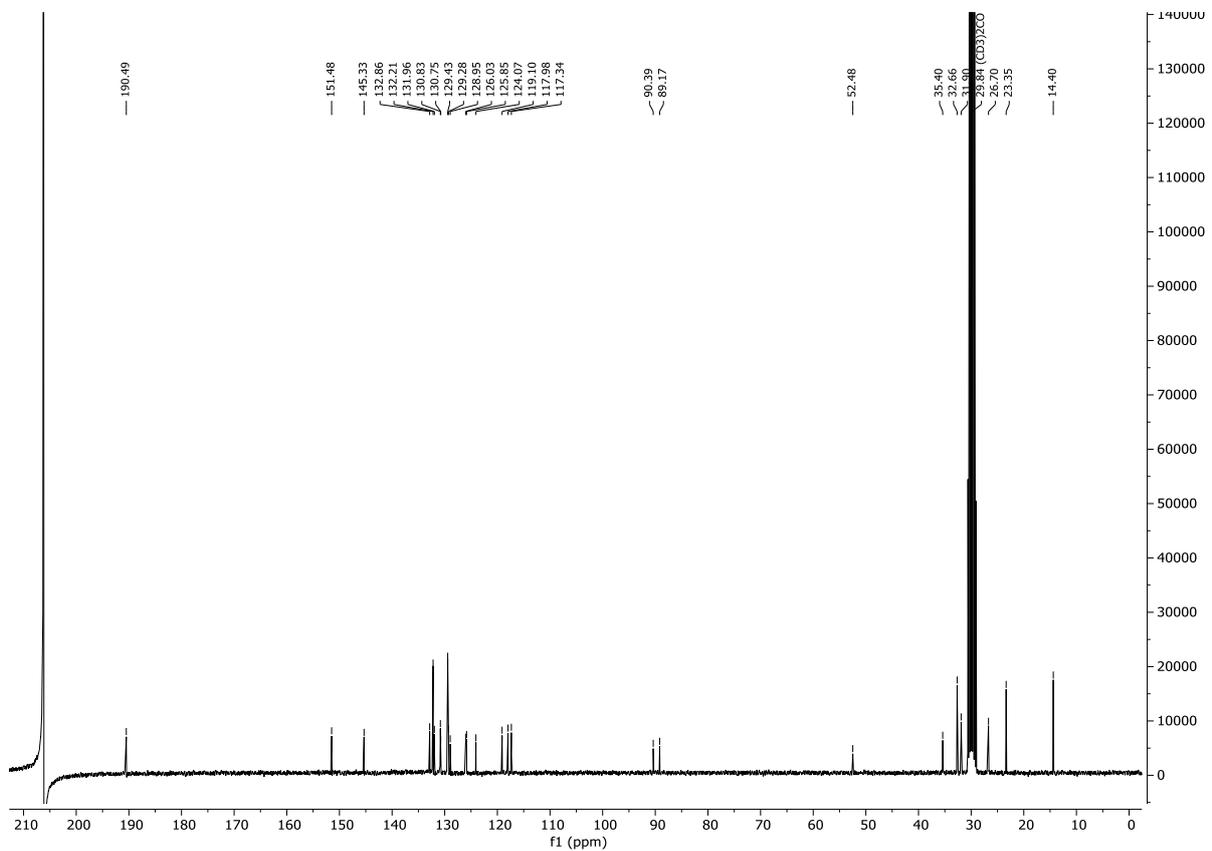
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **2g** aufgenommen in Aceton- $\text{d}_6 + \text{CS}_2$ bei 298 K, 75 MHz.



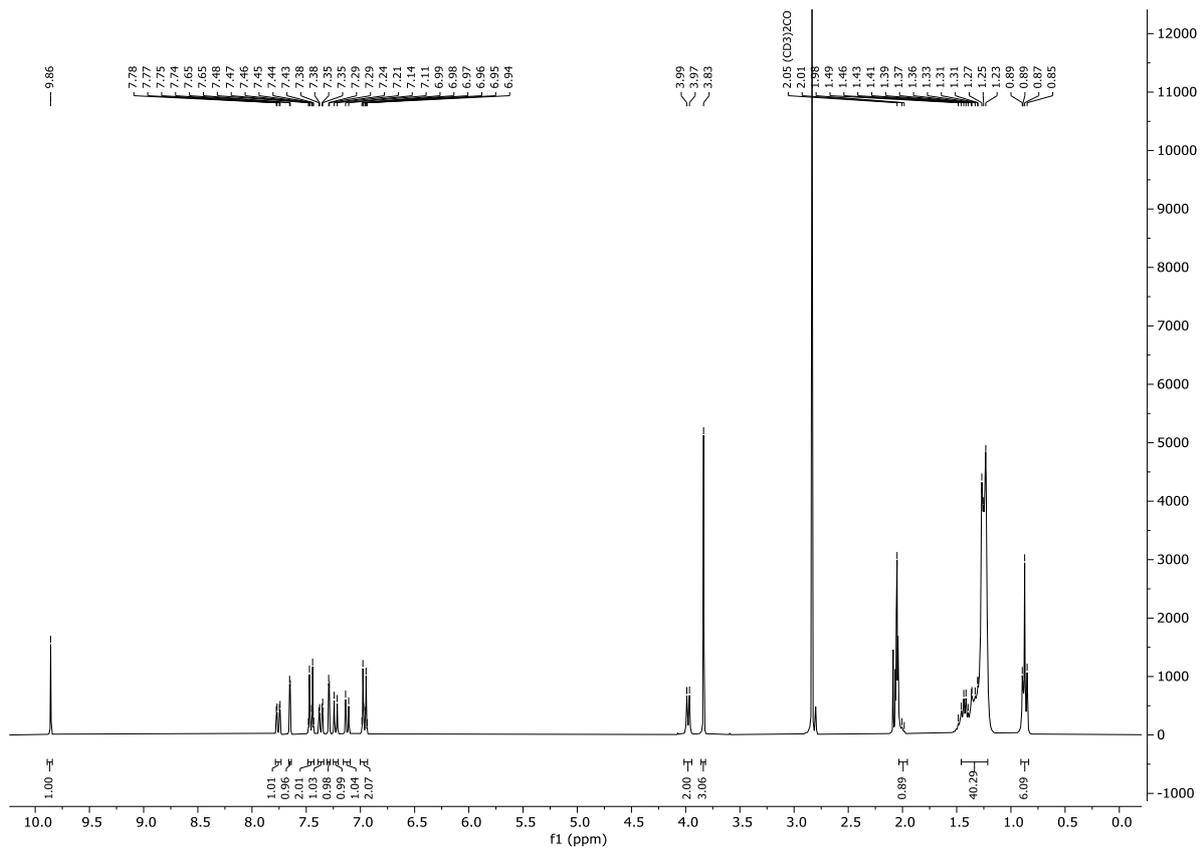
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6a** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 300 MHz.



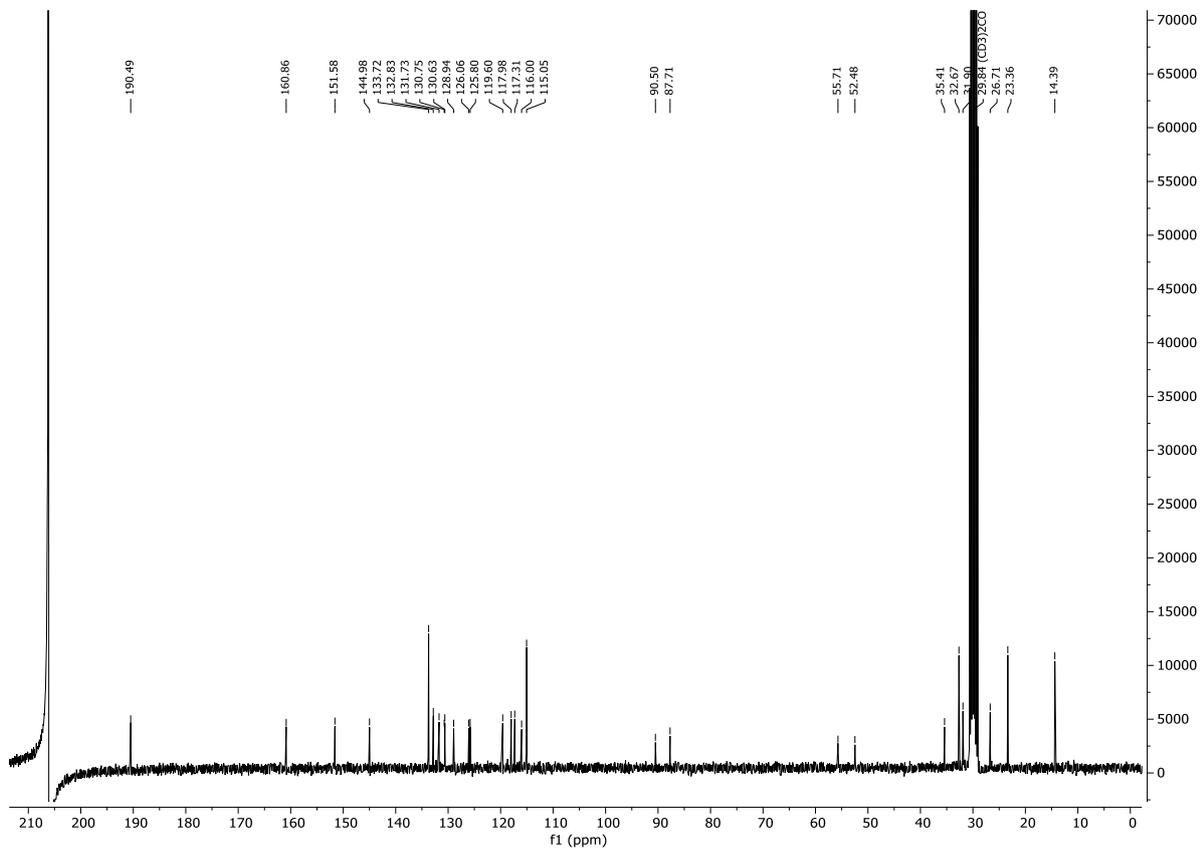
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **6a** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 75 MHz.



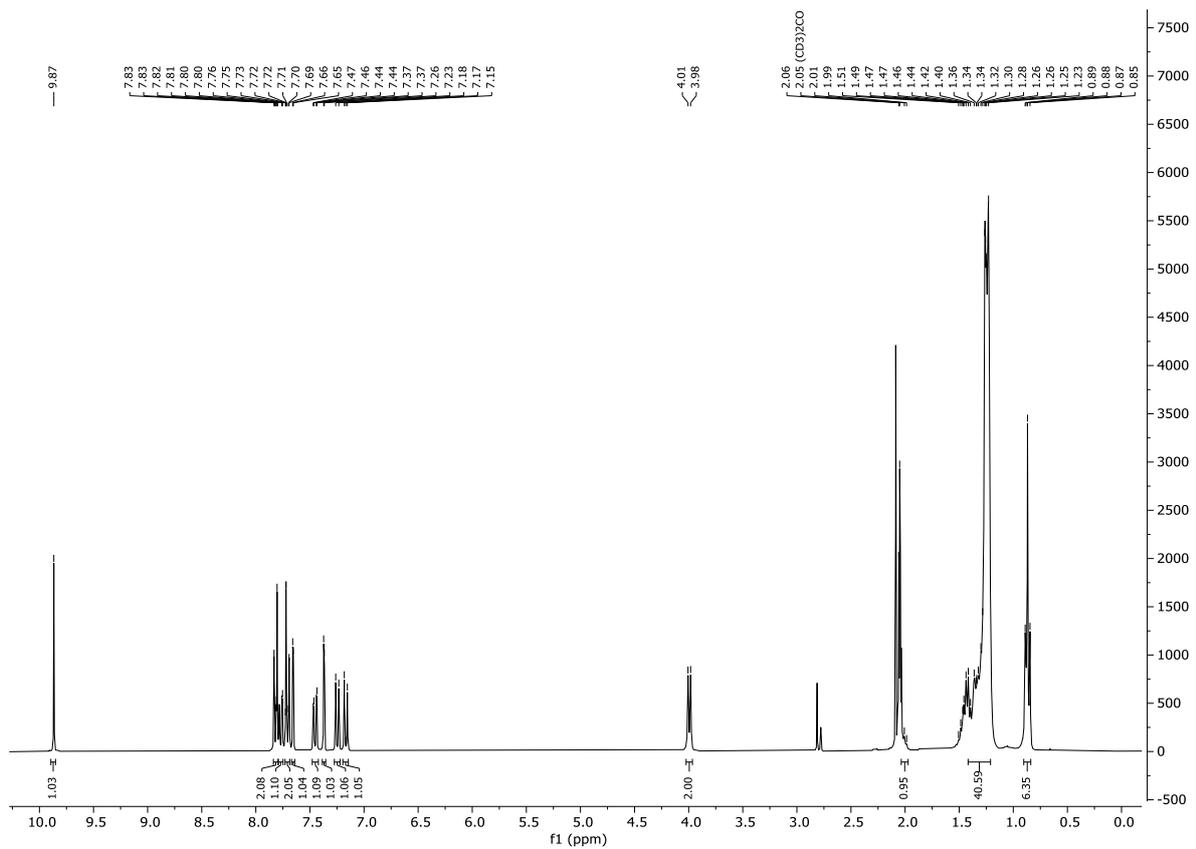
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6b** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 300 MHz.



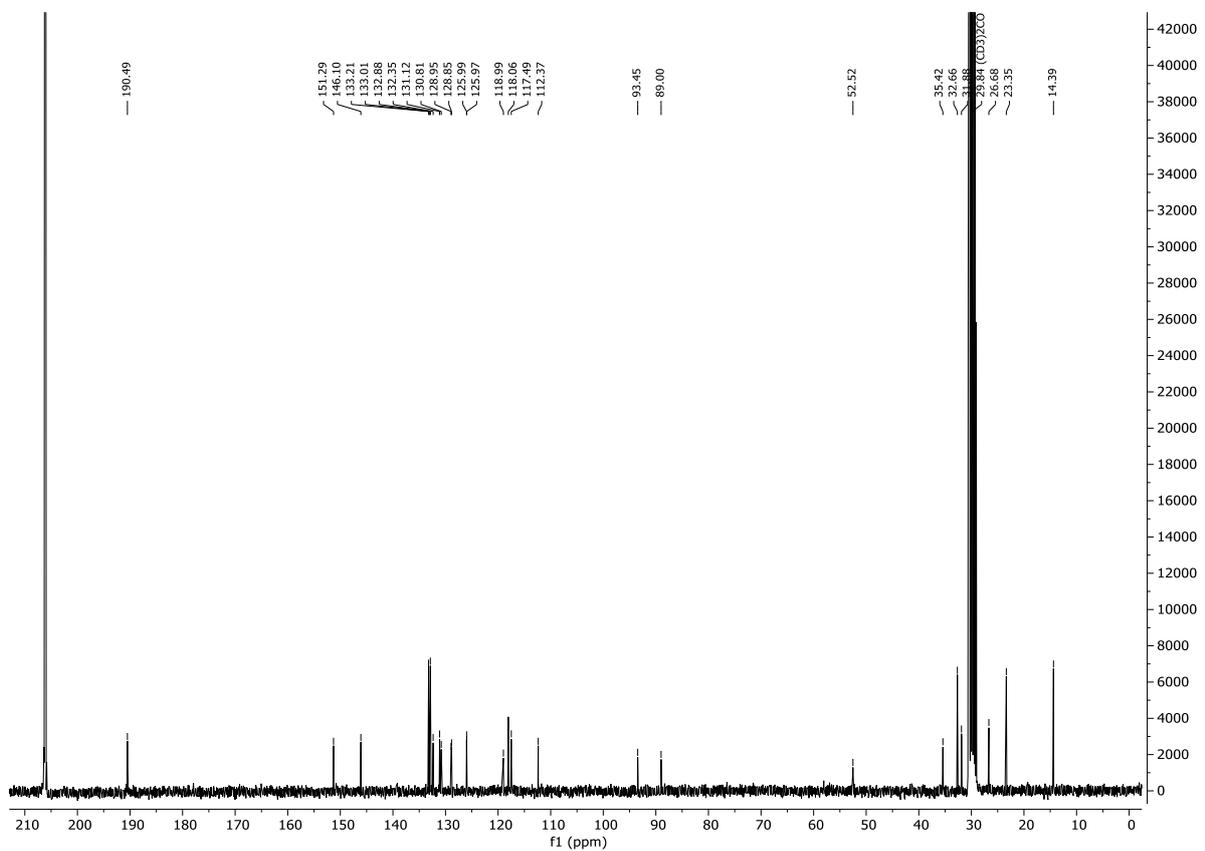
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **6b** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 75 MHz.



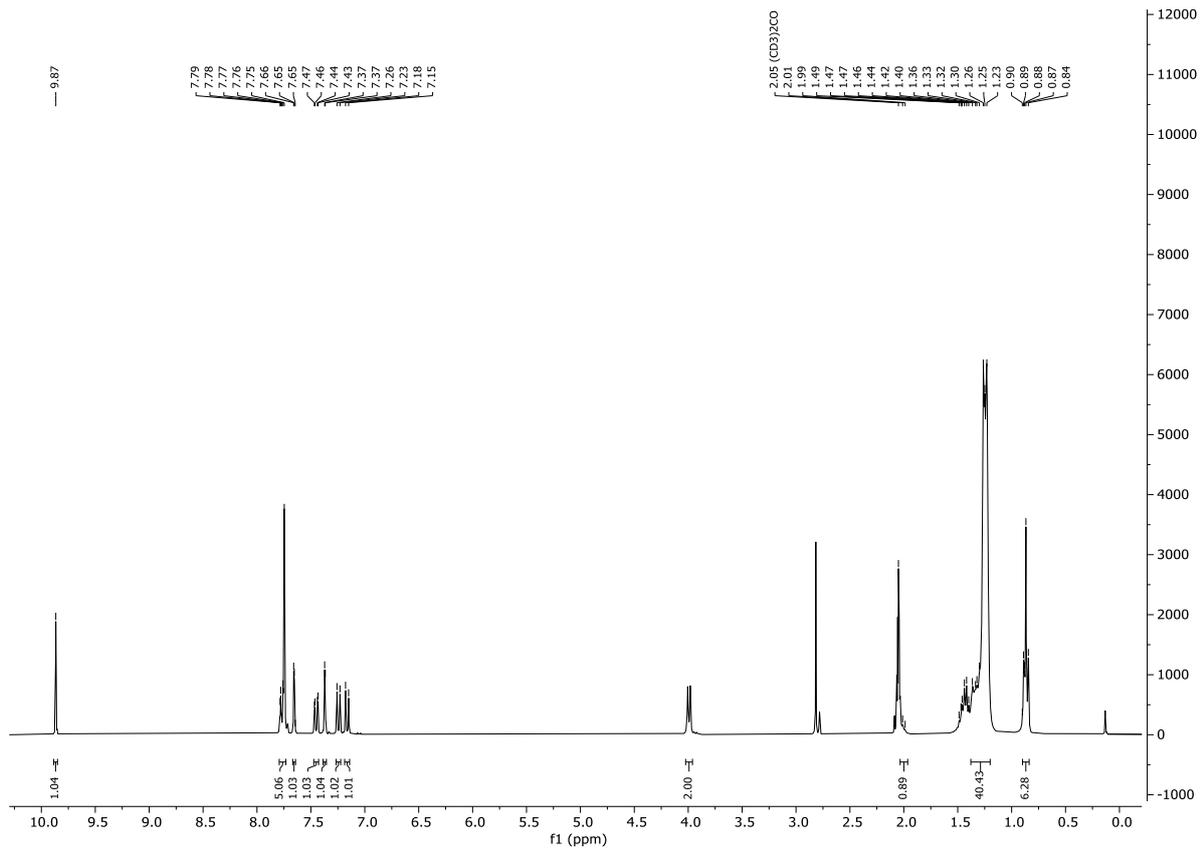
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6c** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 300 MHz.



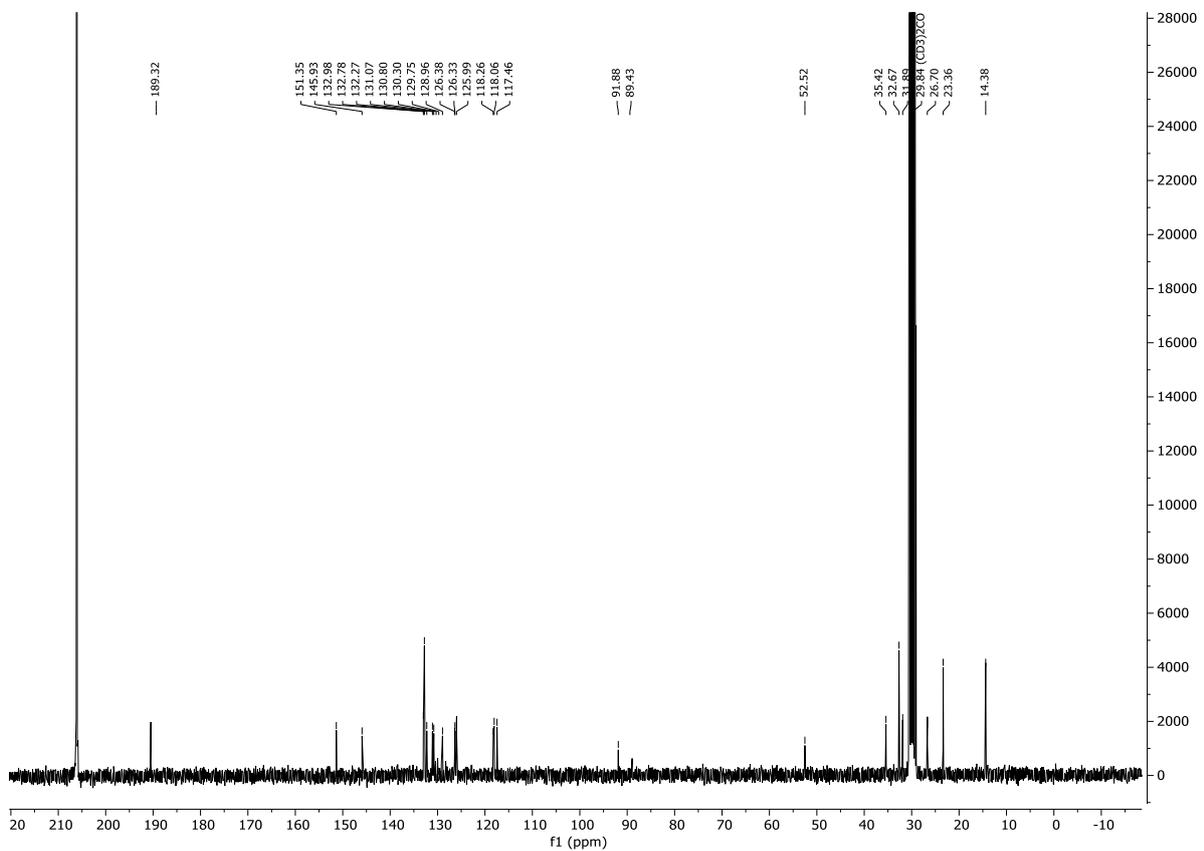
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **6c** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 75 MHz.



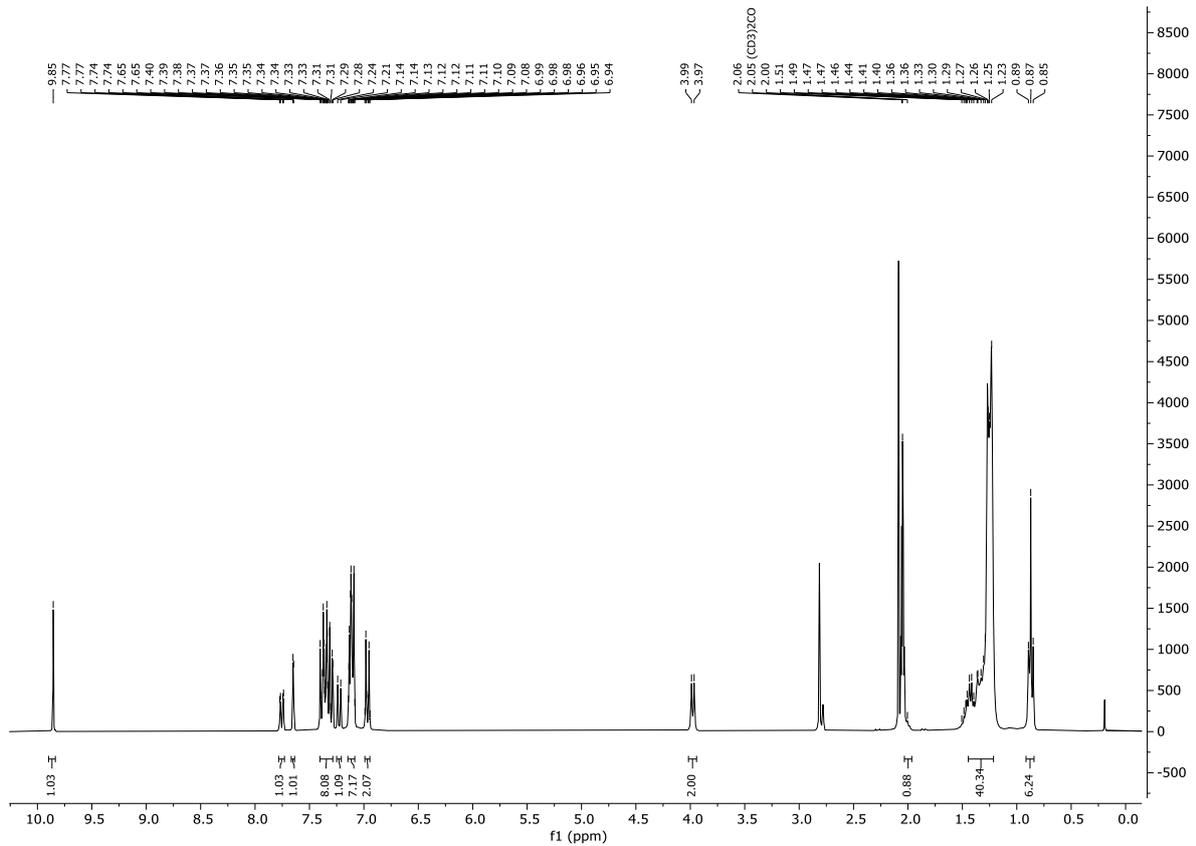
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6d** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 300 MHz.



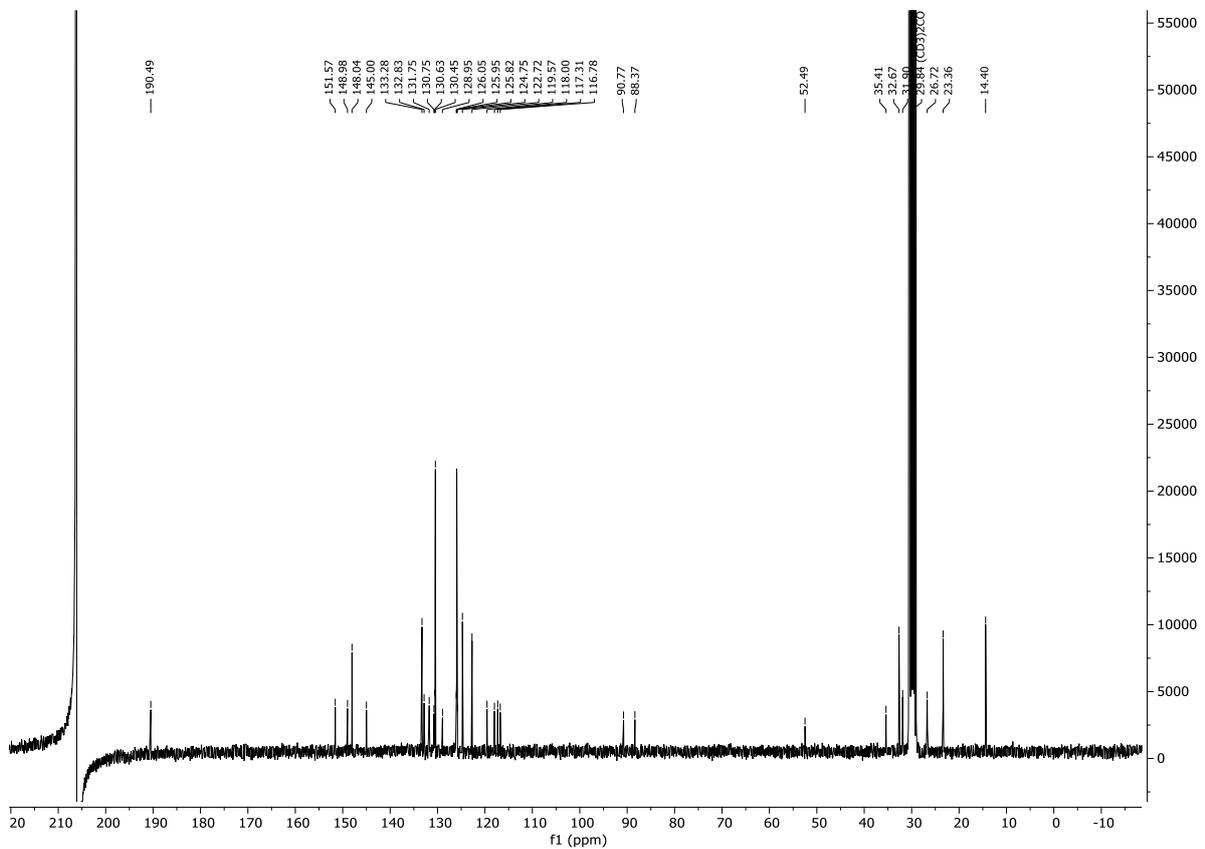
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **6d** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 75 MHz.



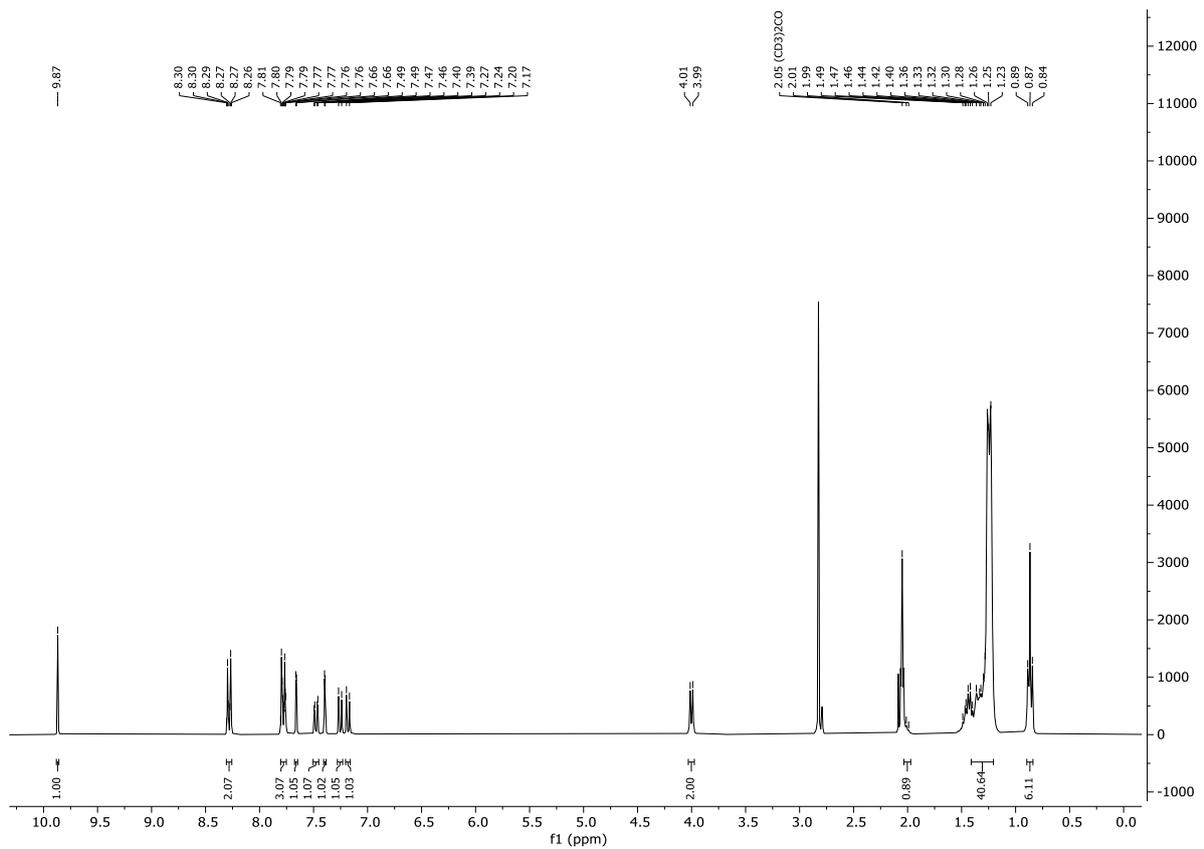
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6e** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 300 MHz.



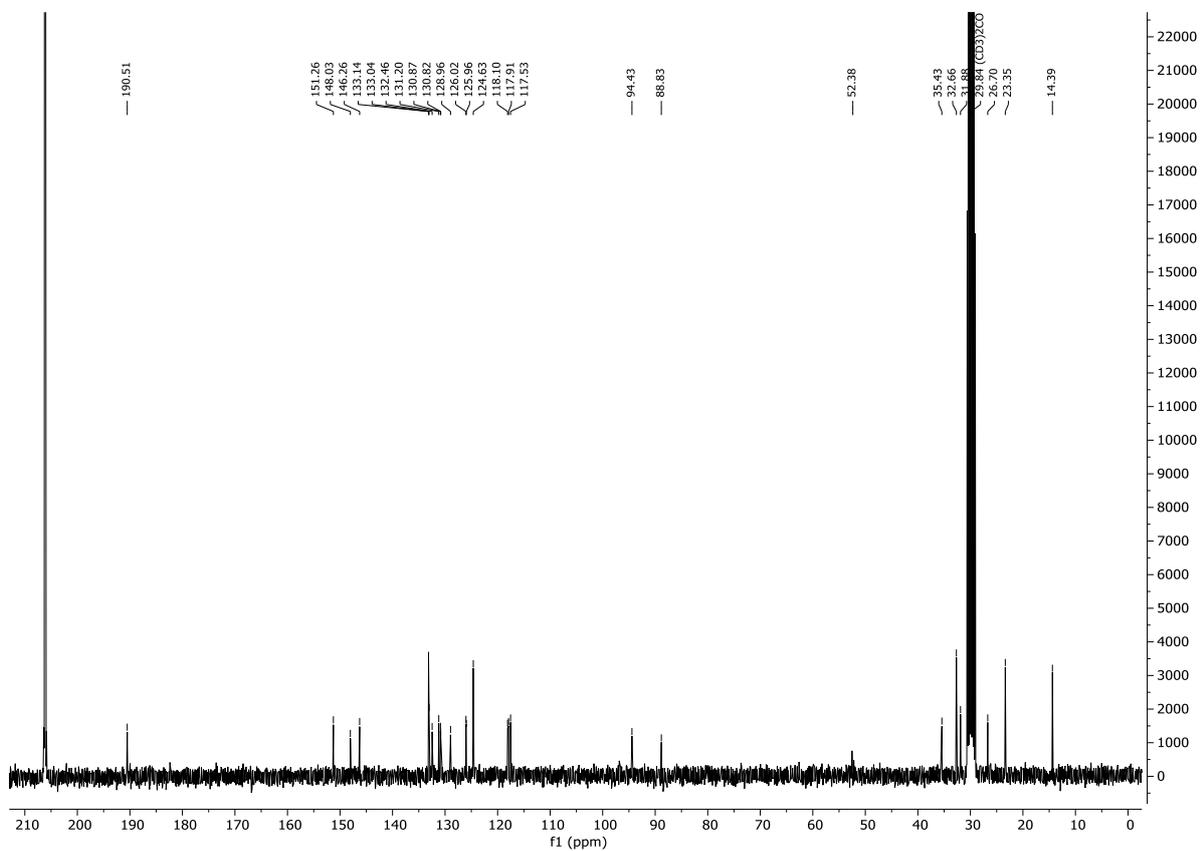
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **6e** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 75 MHz.



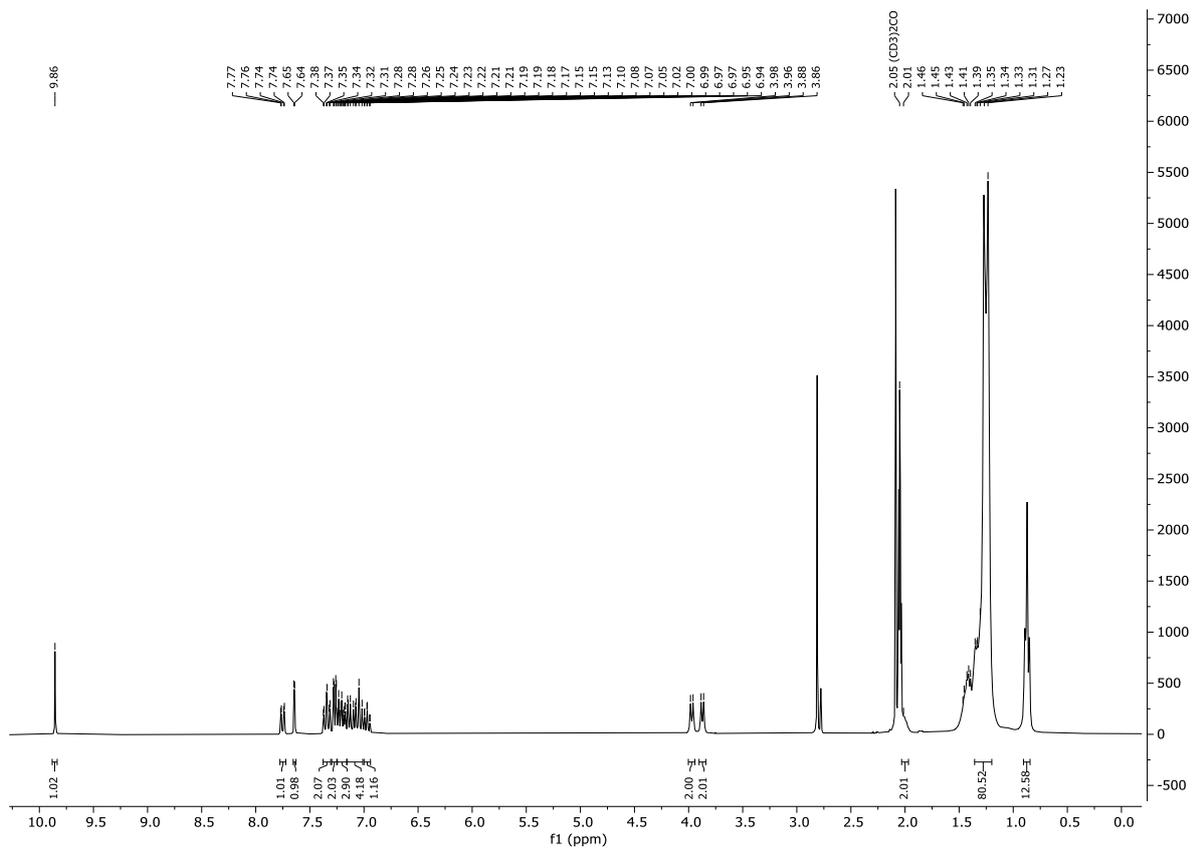
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6f** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 300 MHz.



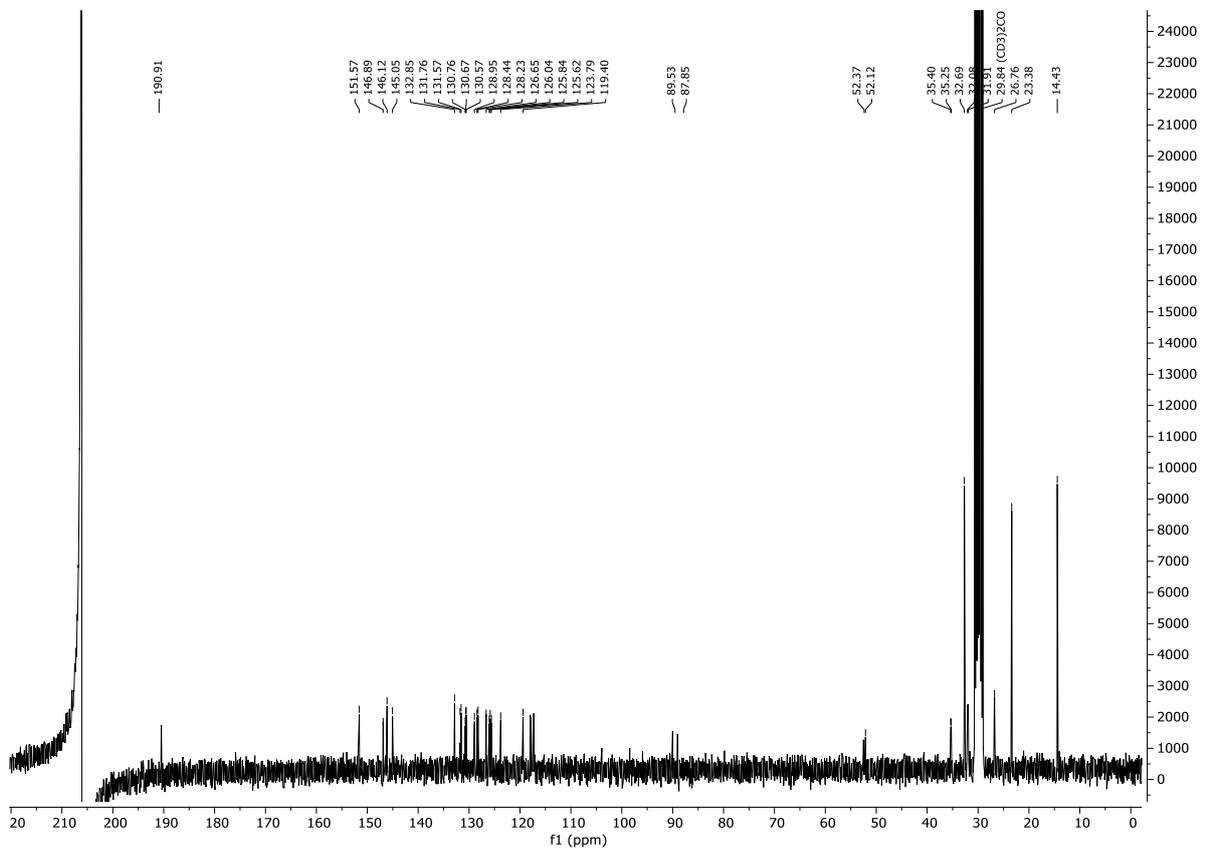
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **6f** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 75 MHz.



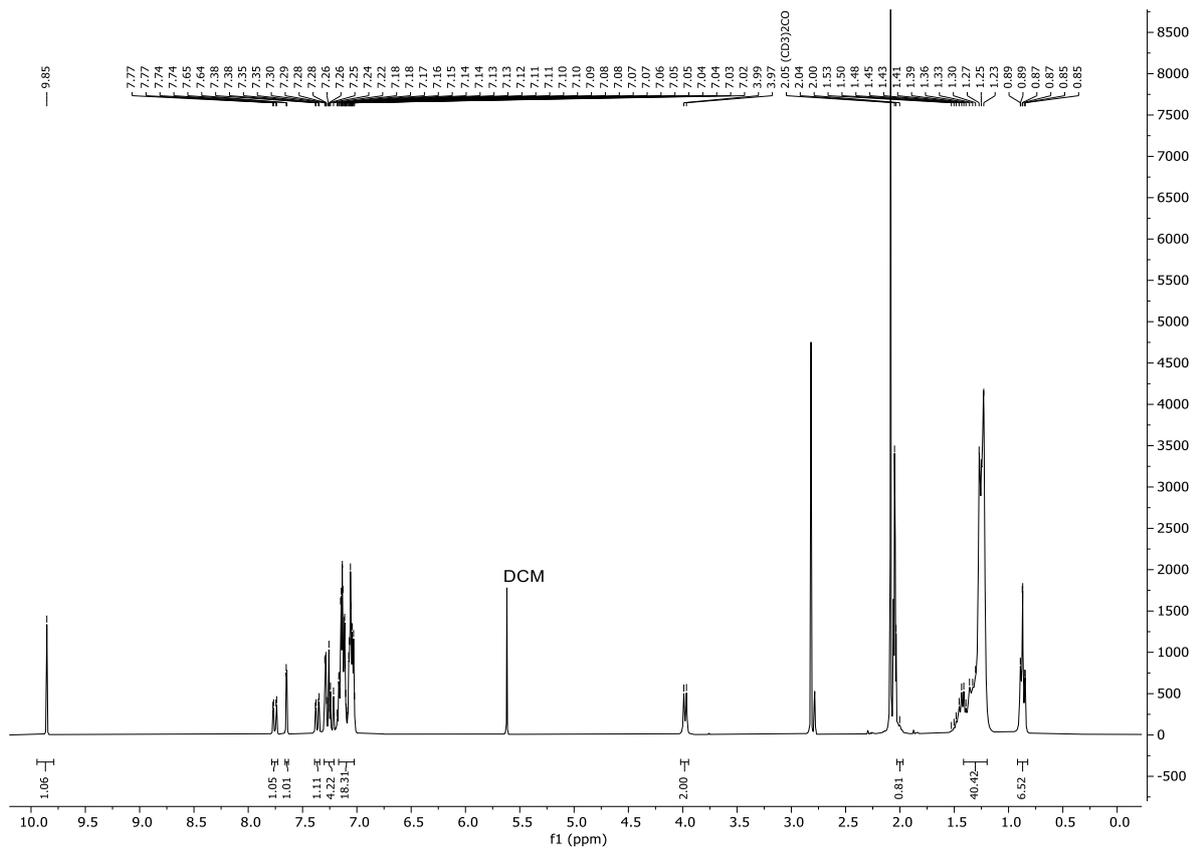
¹H-NMR-Spektrum von **6g** aufgenommen in Aceton-d₆ bei 298 K, 300 MHz.



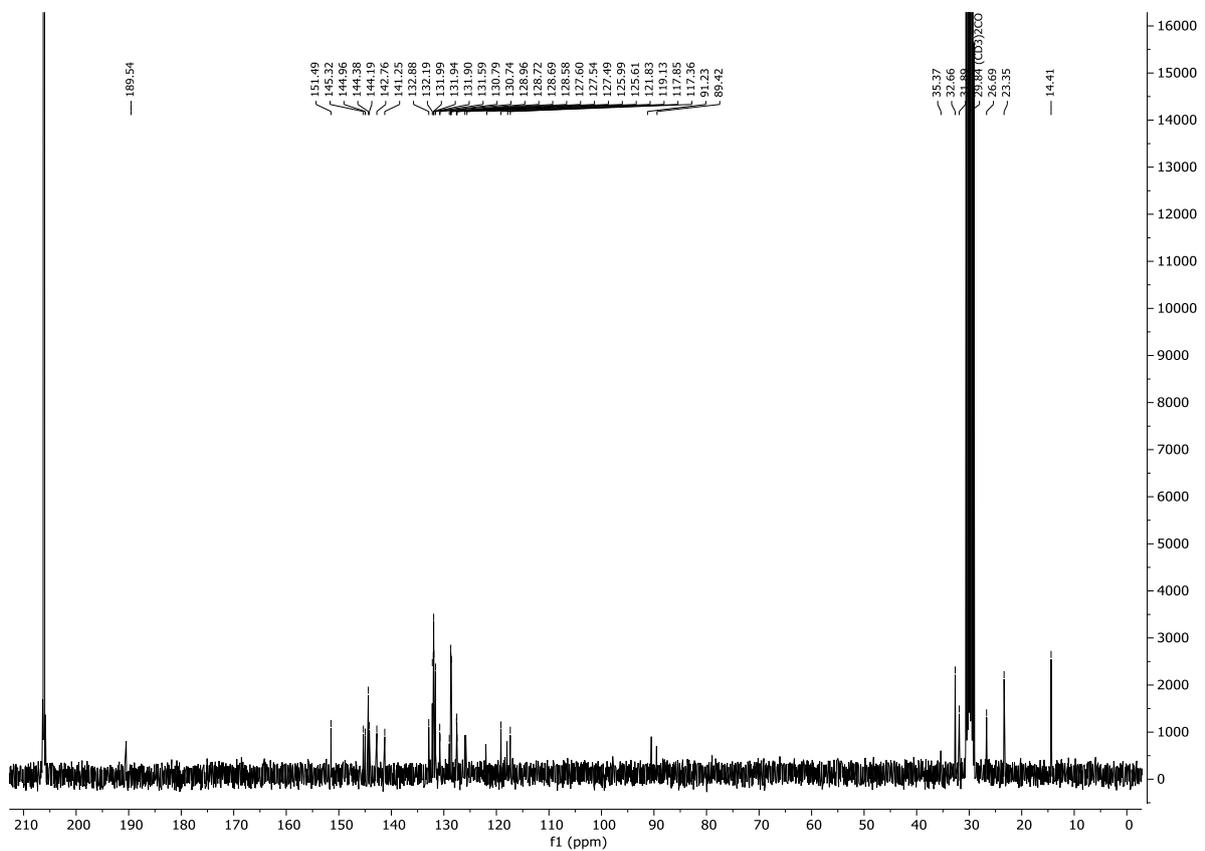
¹³C-NMR-Spektrum von **6g** aufgenommen in Aceton-d₆ bei 298 K, 75 MHz.



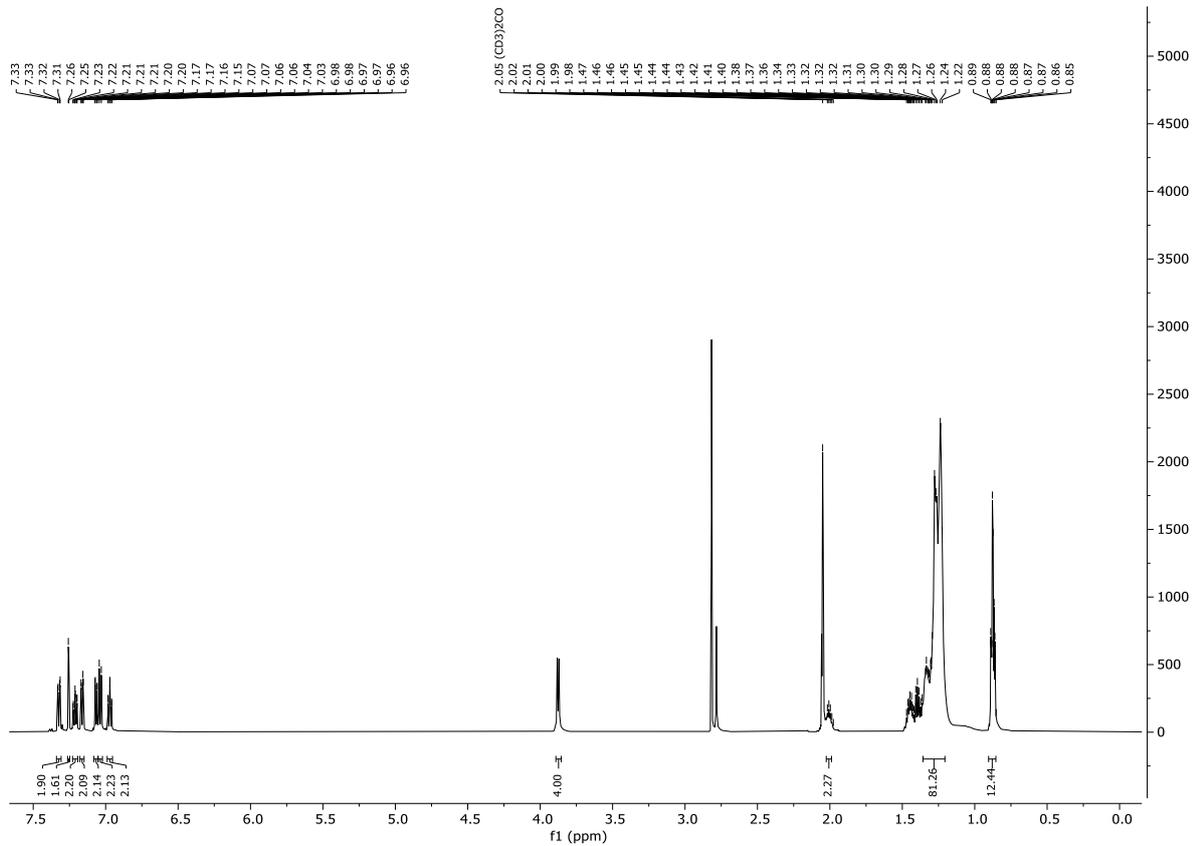
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6h** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 300 MHz.



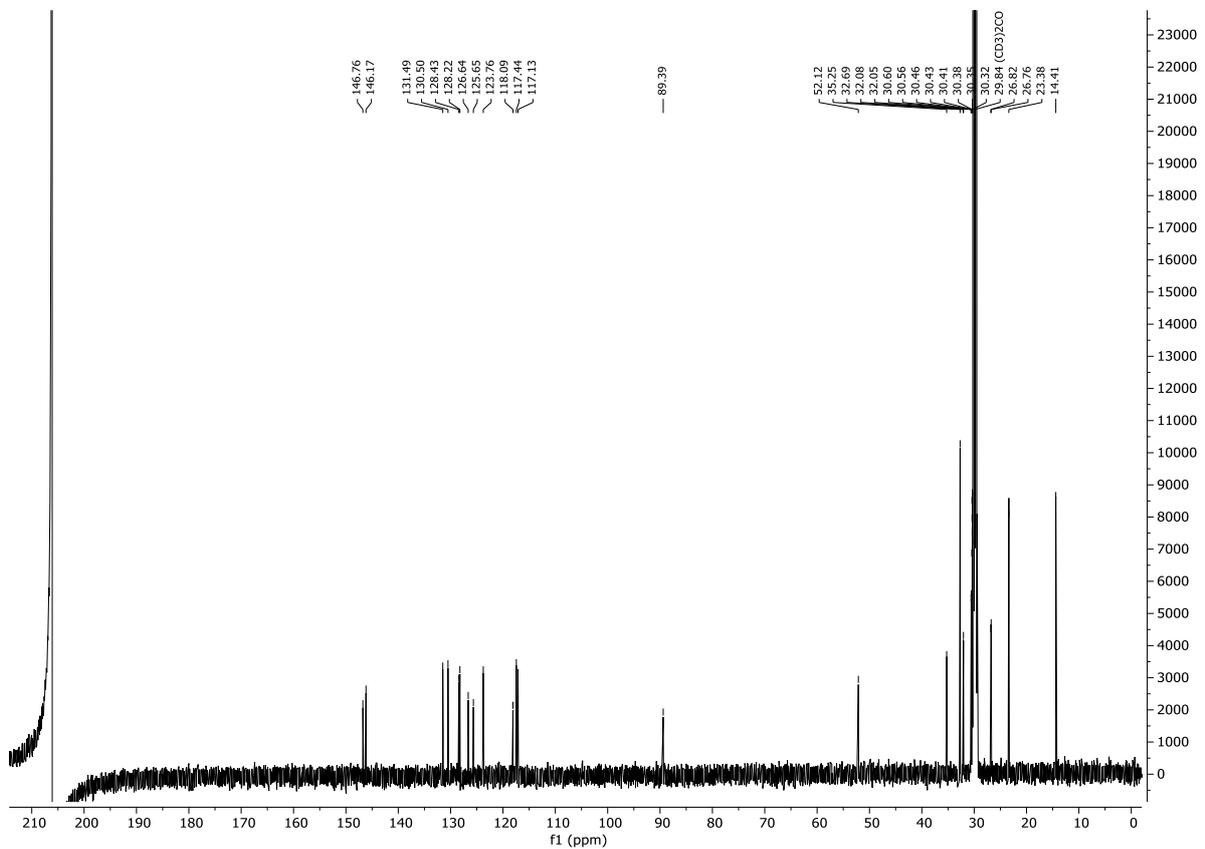
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **6h** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 75 MHz.



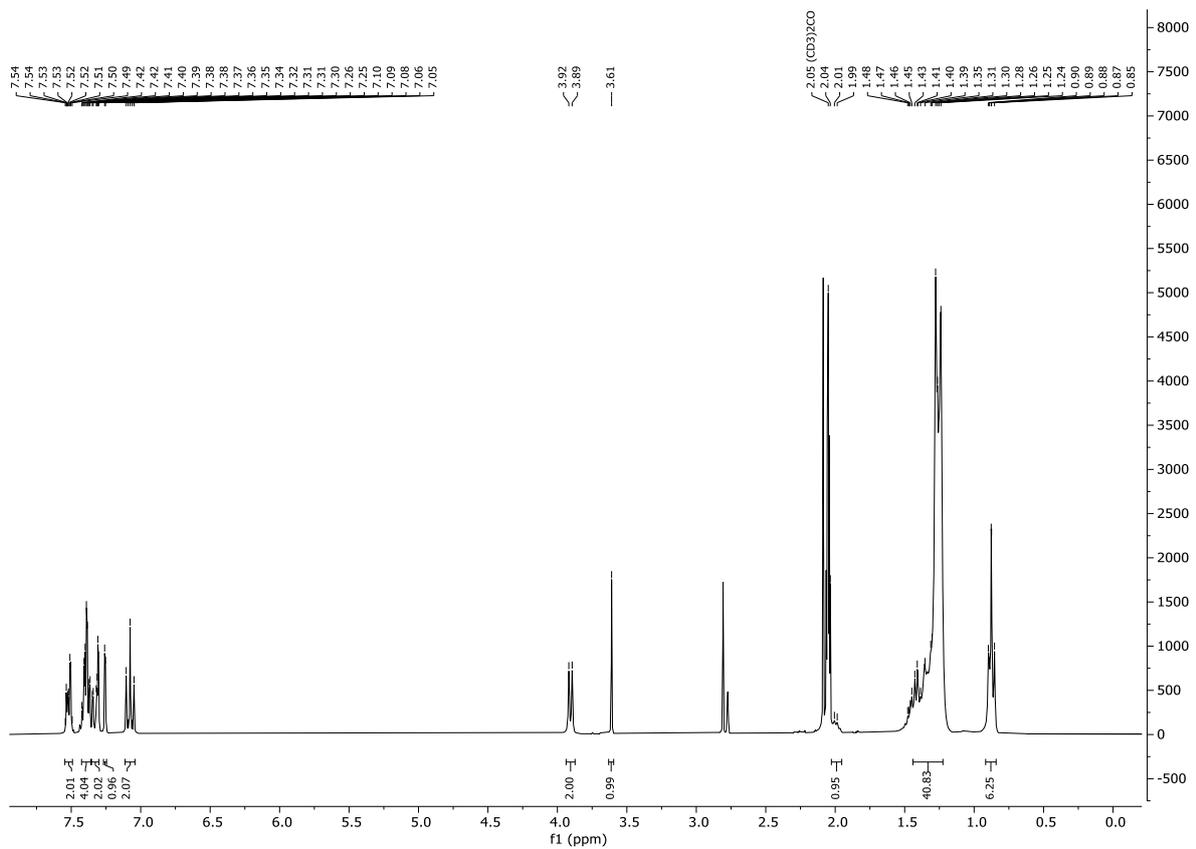
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6i** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 300 MHz.



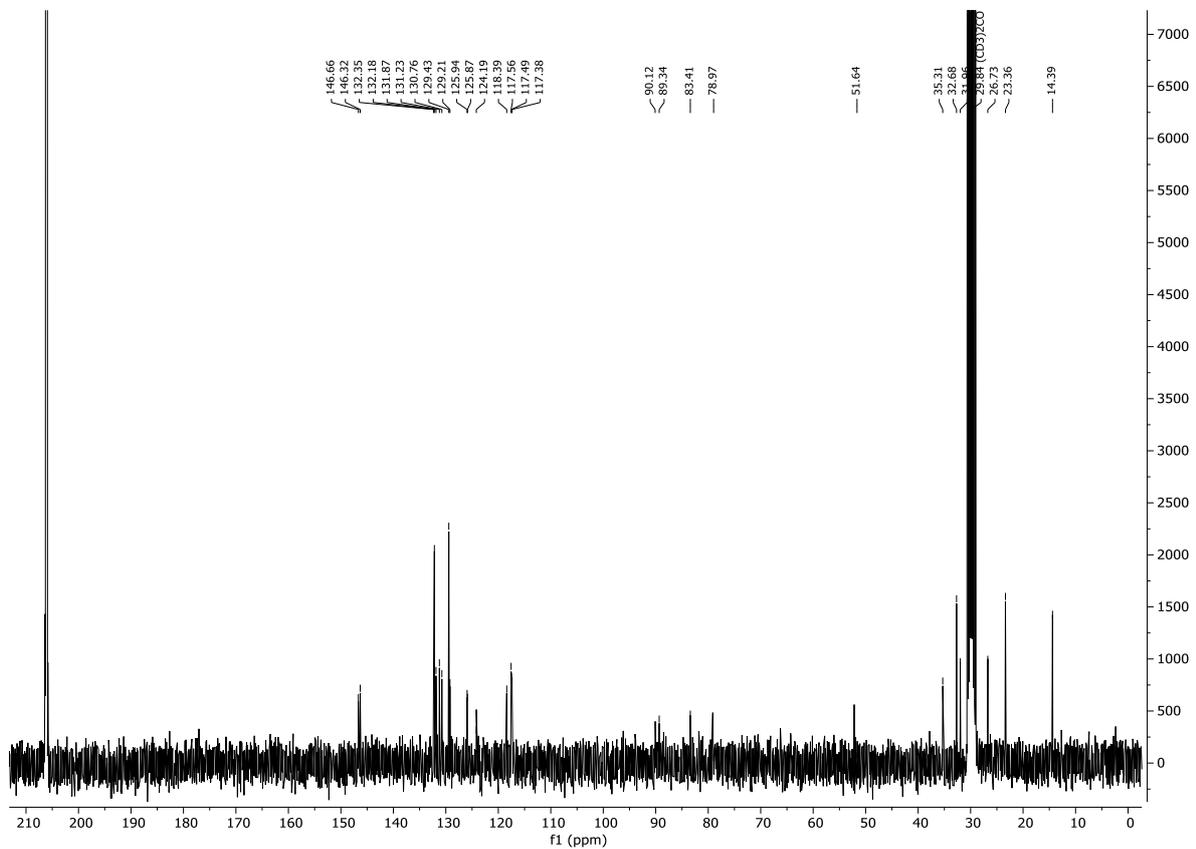
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **6i** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 75 MHz.



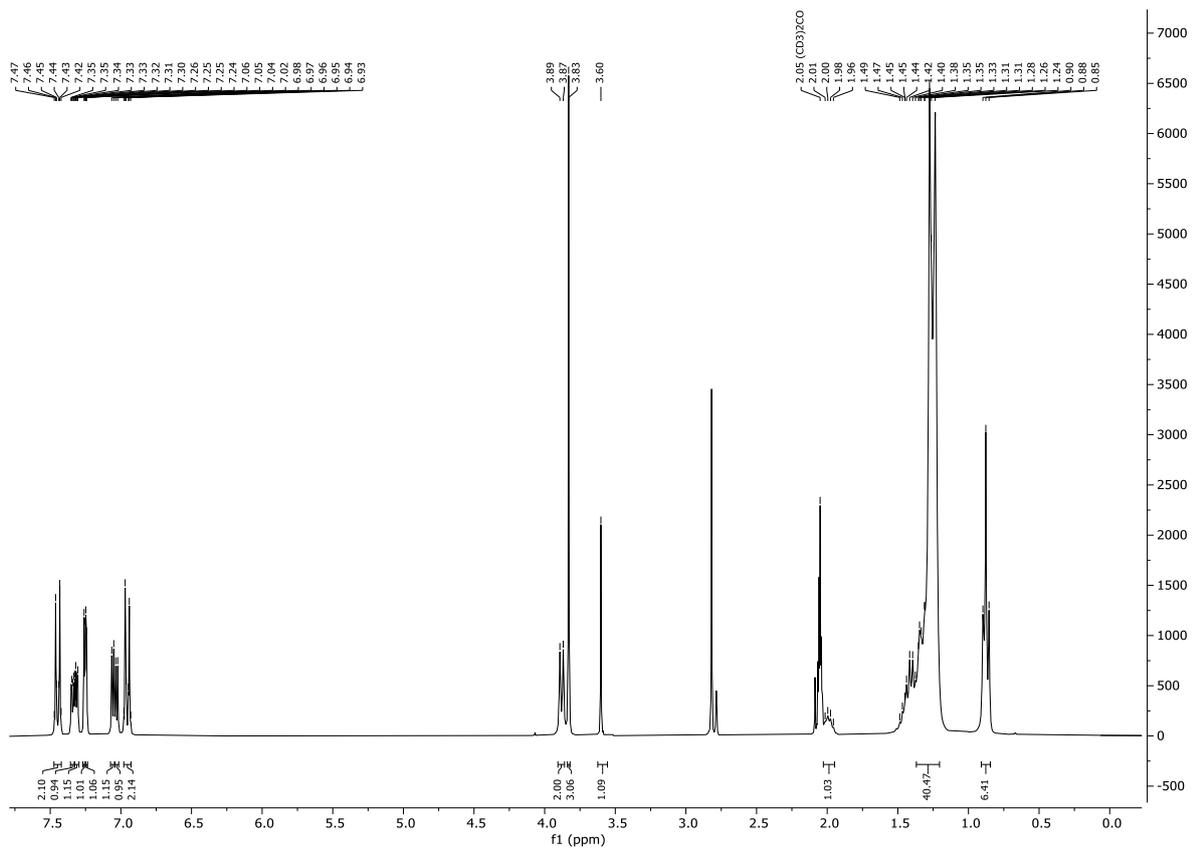
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7w** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 300 MHz.



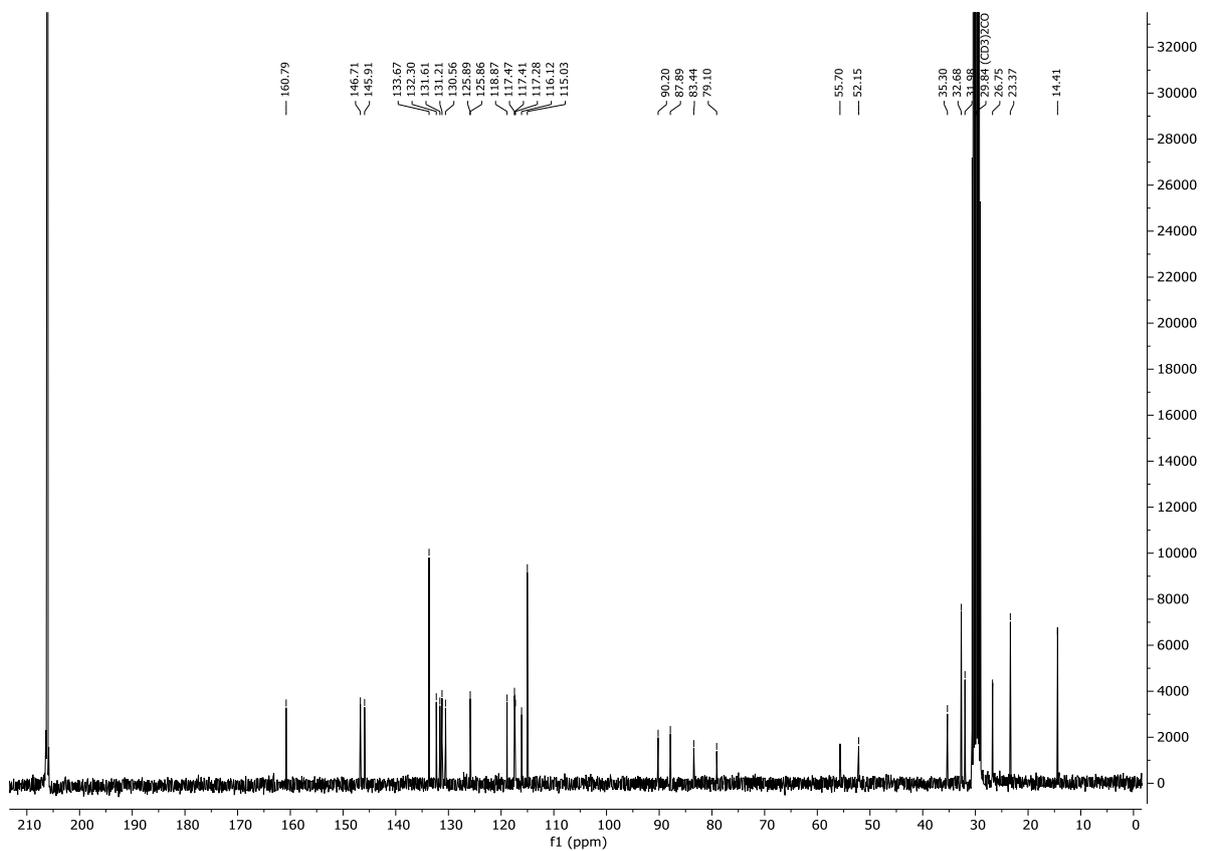
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **7w** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 75 MHz.



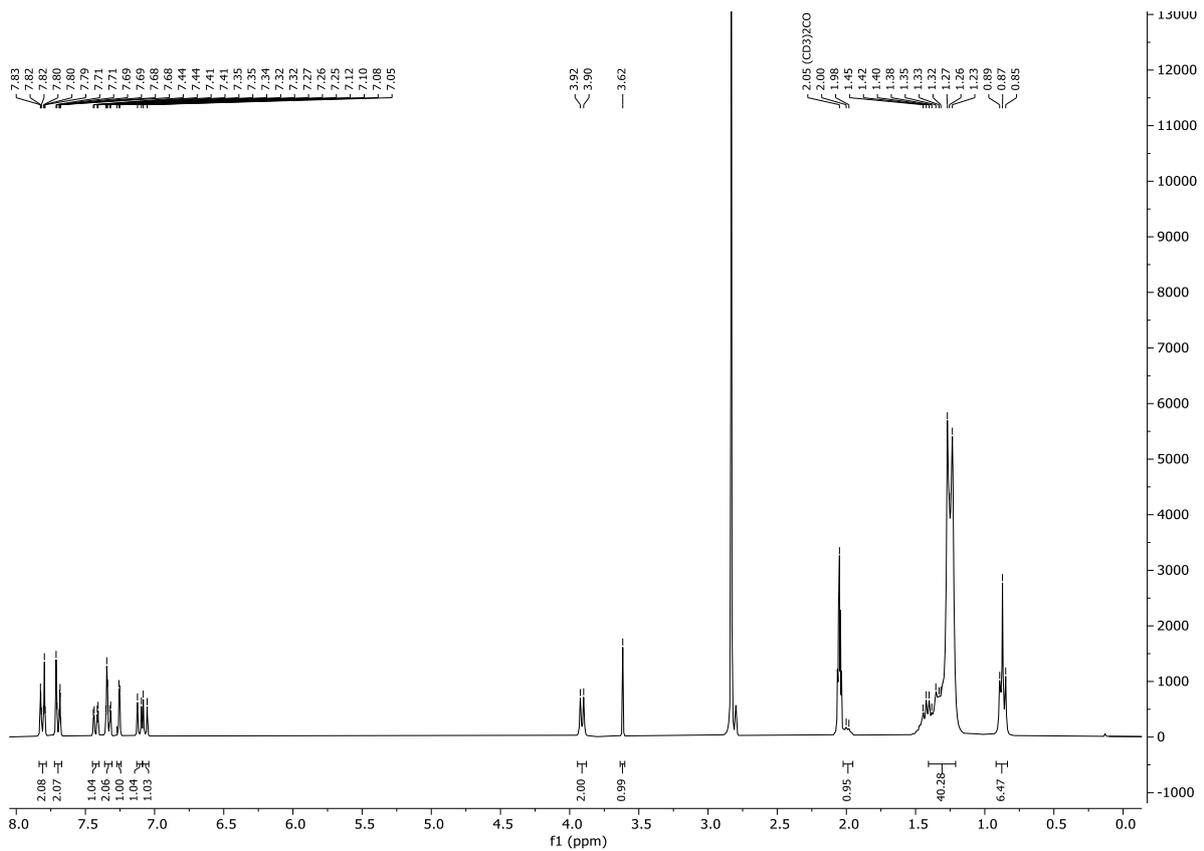
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7x** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 300 MHz.



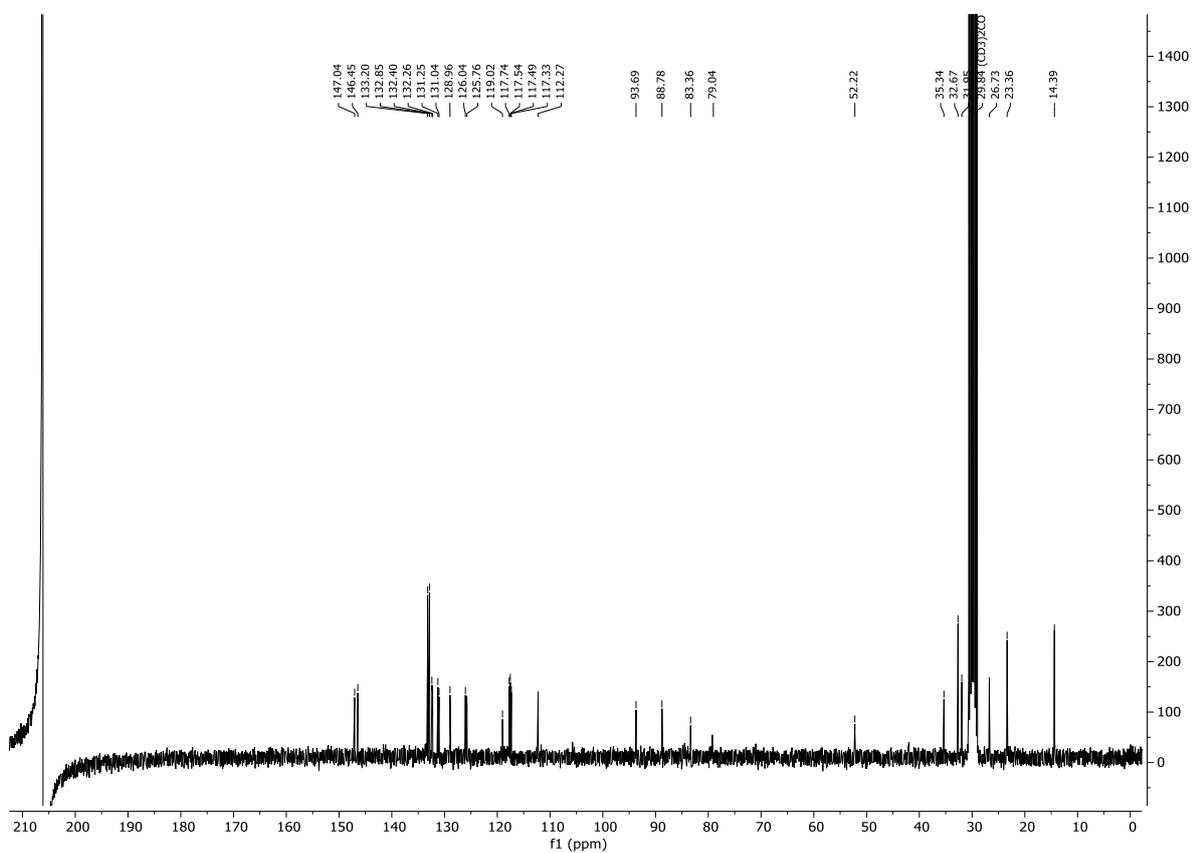
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **7x** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 75 MHz.



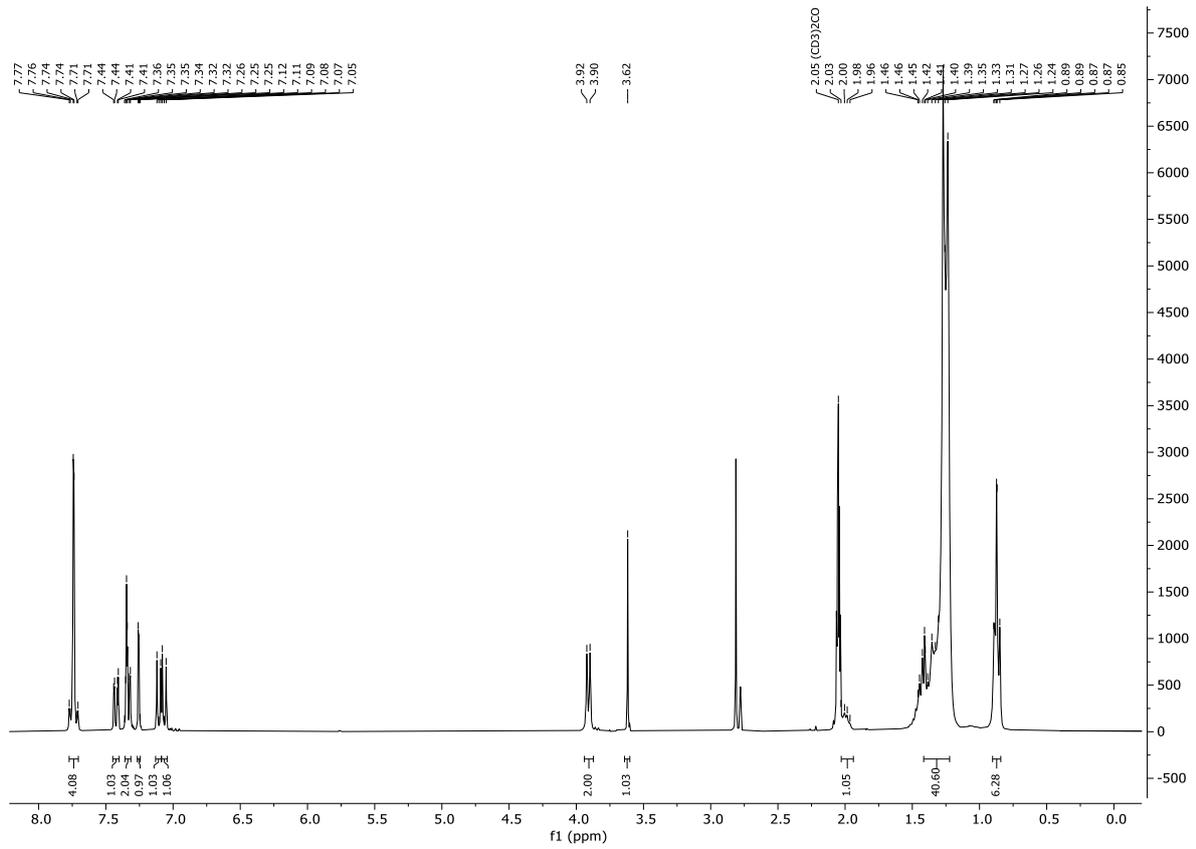
¹H-NMR-Spektrum von **7y** aufgenommen in Aceton-d₆ bei 298 K, 300 MHz.



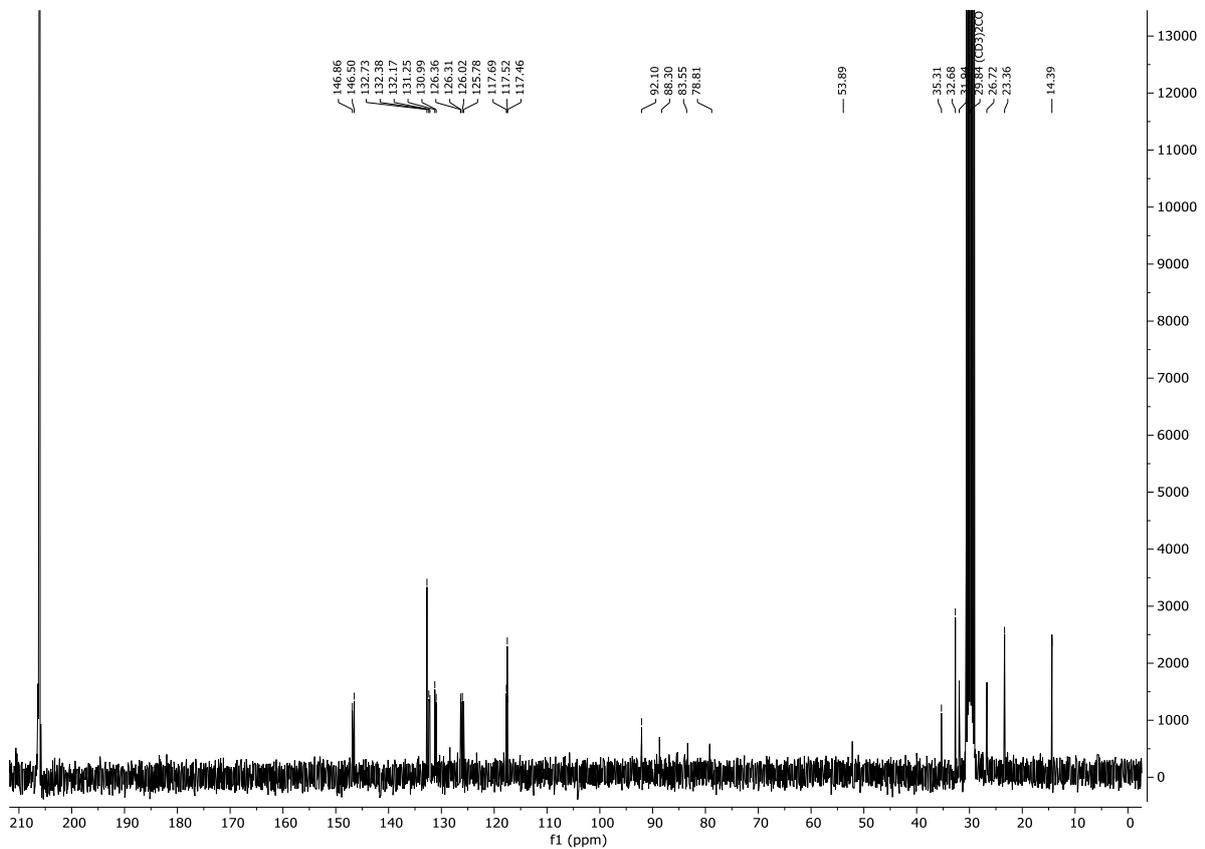
¹³C-NMR-Spektrum von **7y** aufgenommen in Aceton-d₆ bei 298 K, 75 MHz.



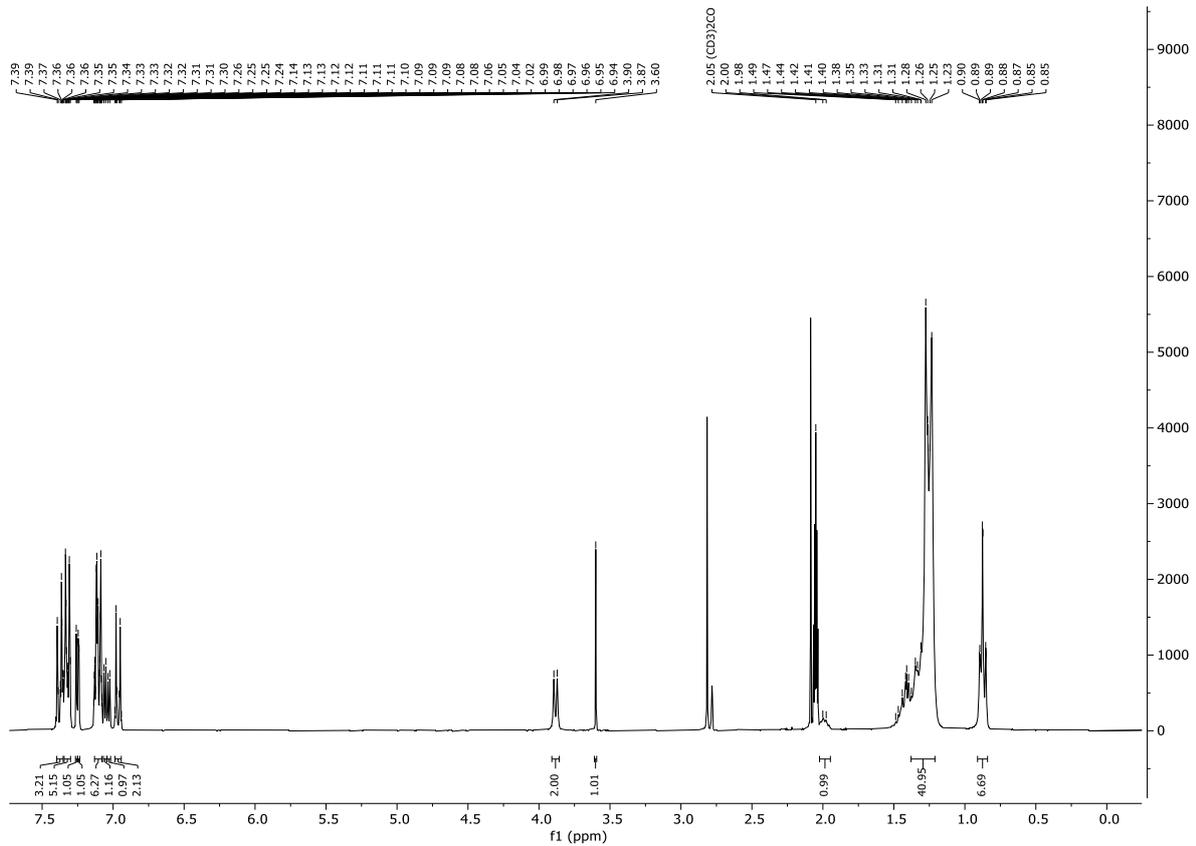
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7z** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 300 MHz.



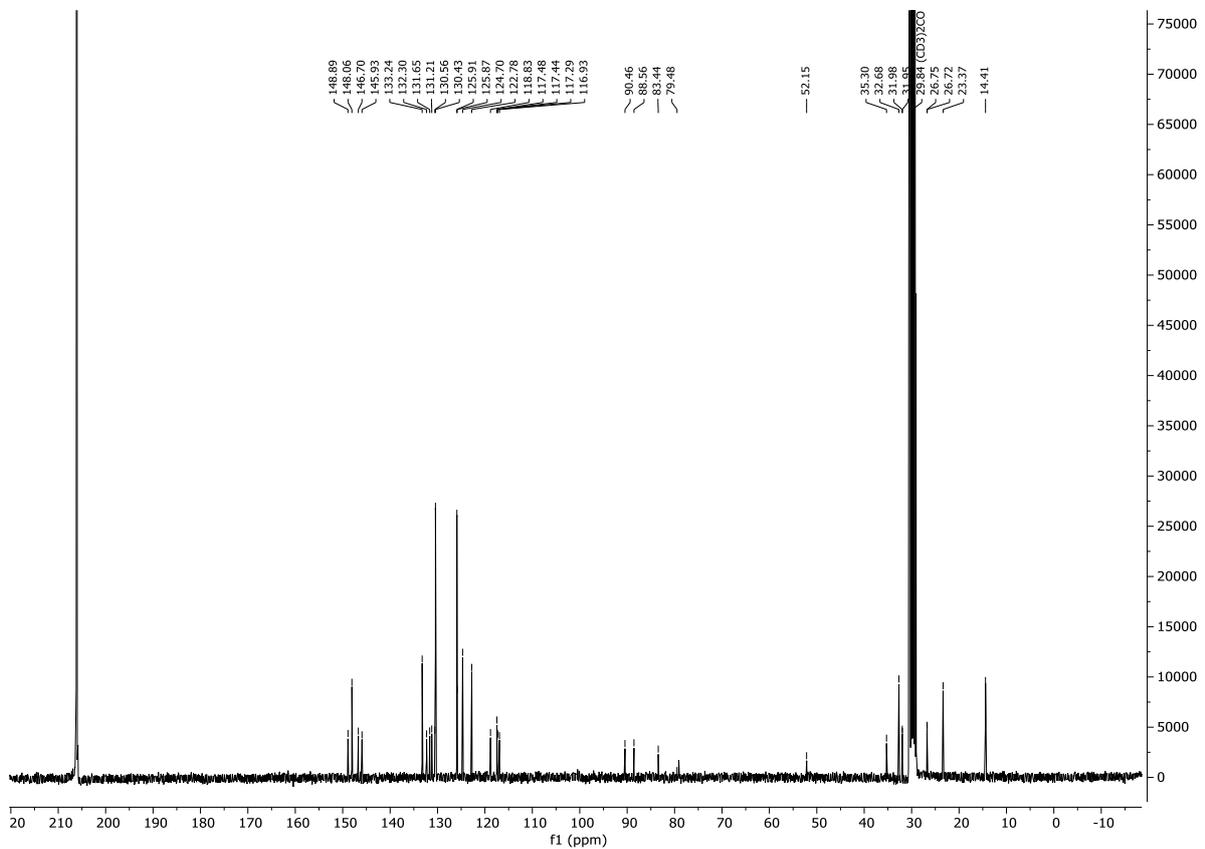
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **7z** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 75 MHz.



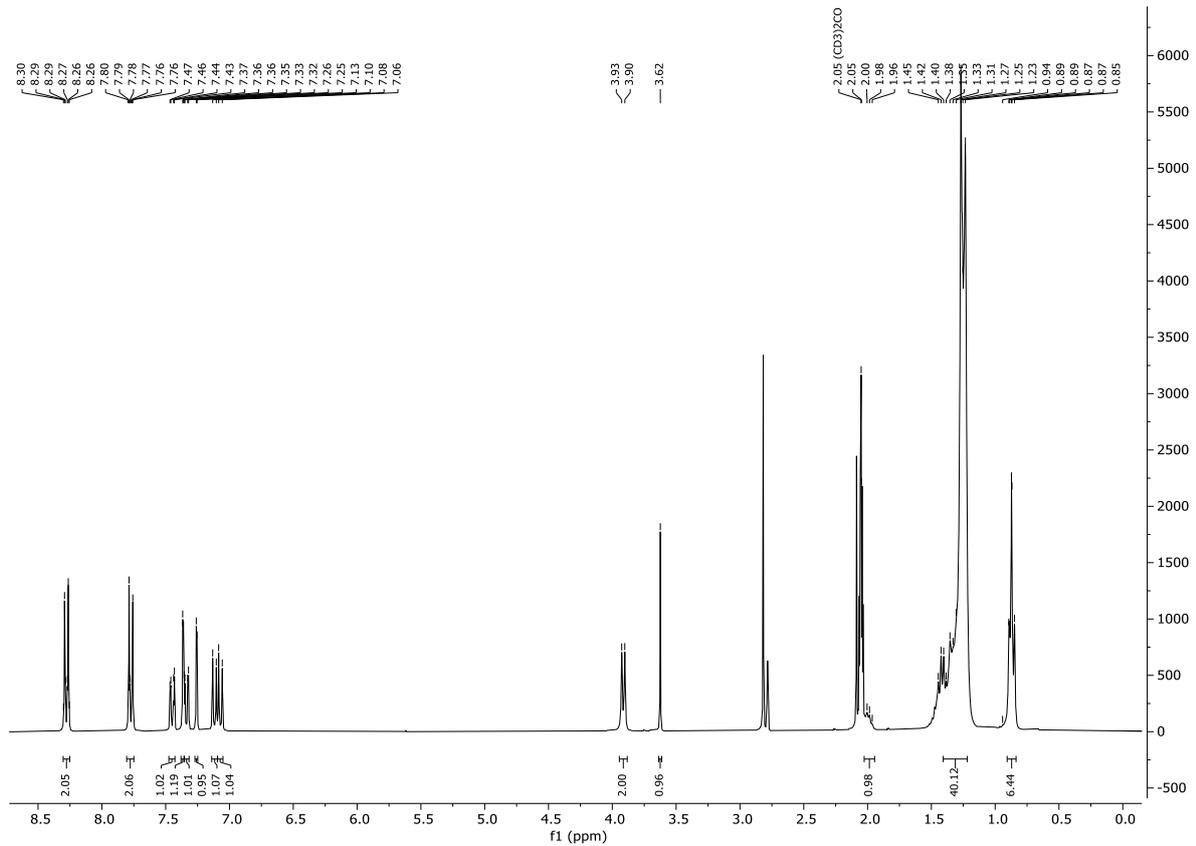
¹H-NMR-Spektrum von **7aa** aufgenommen in Aceton-d₆ bei 298 K, 300 MHz.



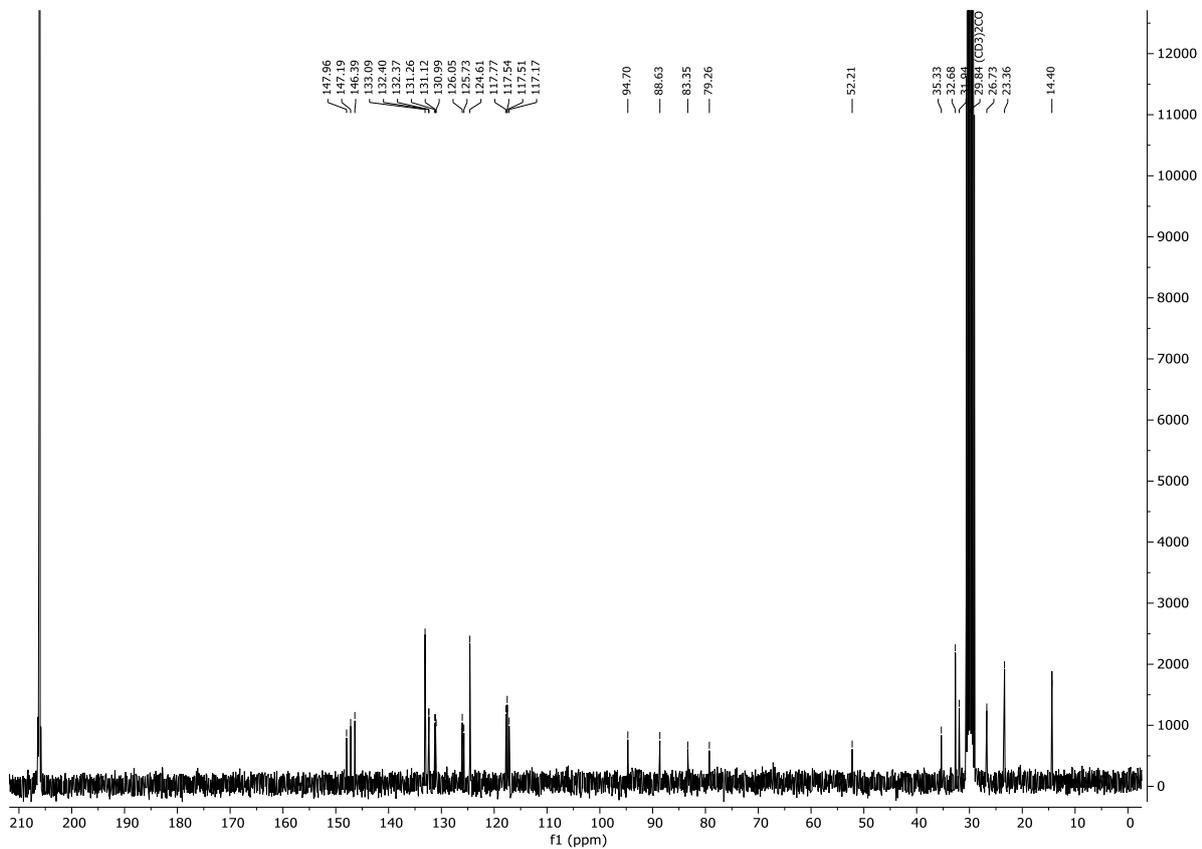
¹³C-NMR-Spektrum von **7aa** aufgenommen in Aceton-d₆ bei 298 K, 75 MHz.



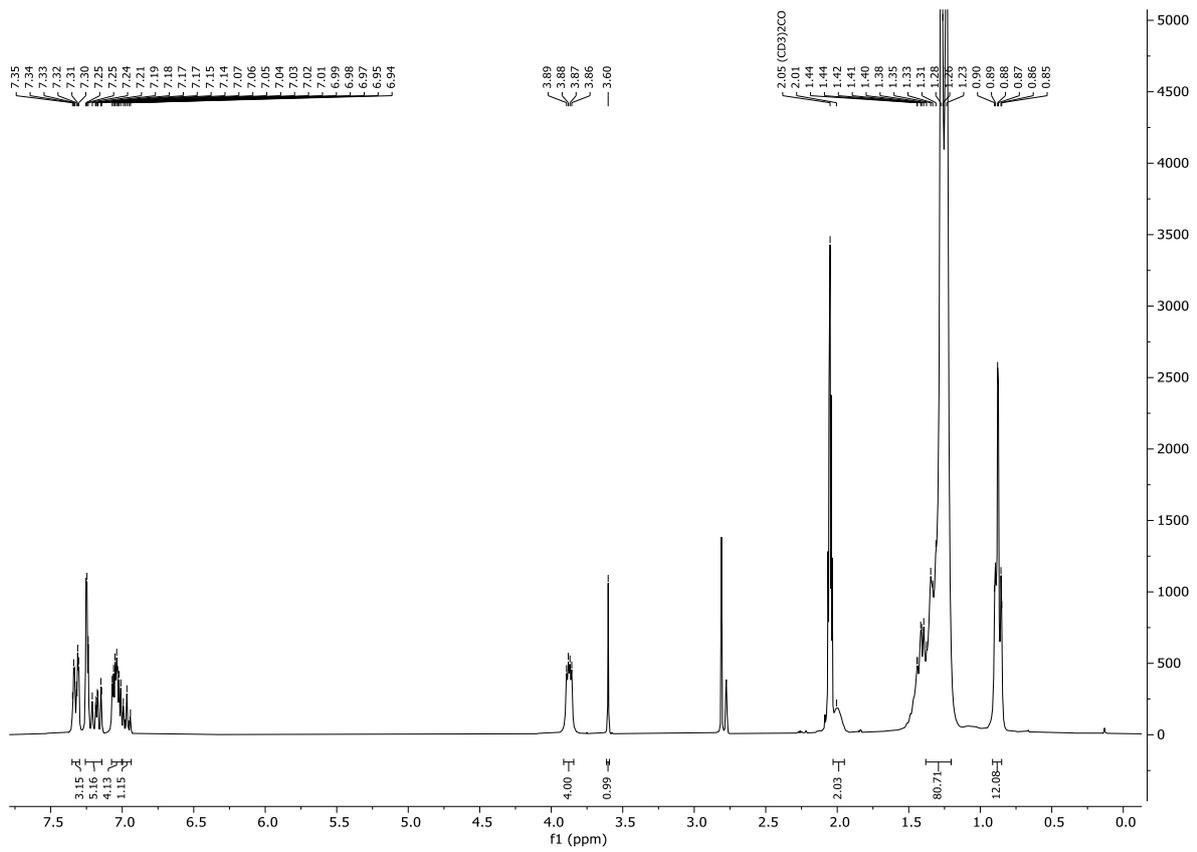
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7ab** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 300 MHz.



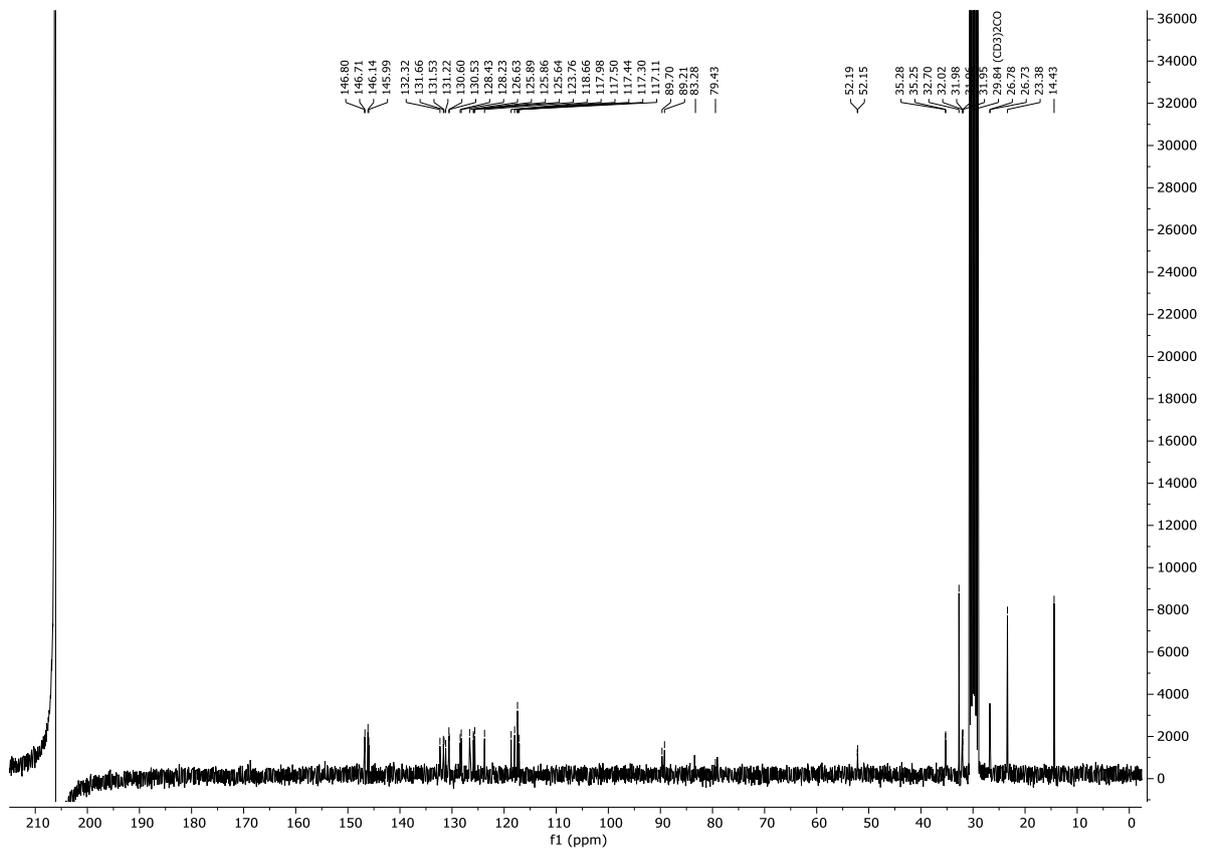
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **7ab** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 75 MHz.



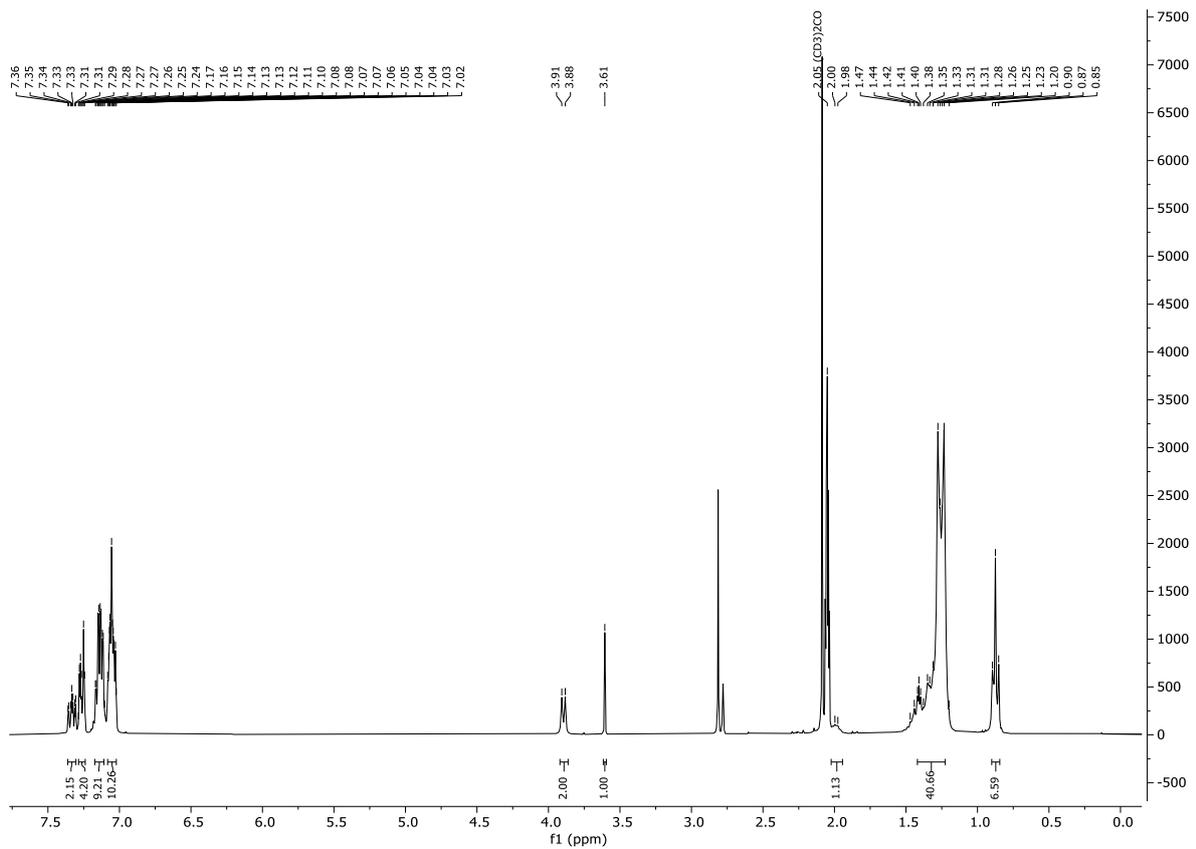
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7ac** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 300 MHz.



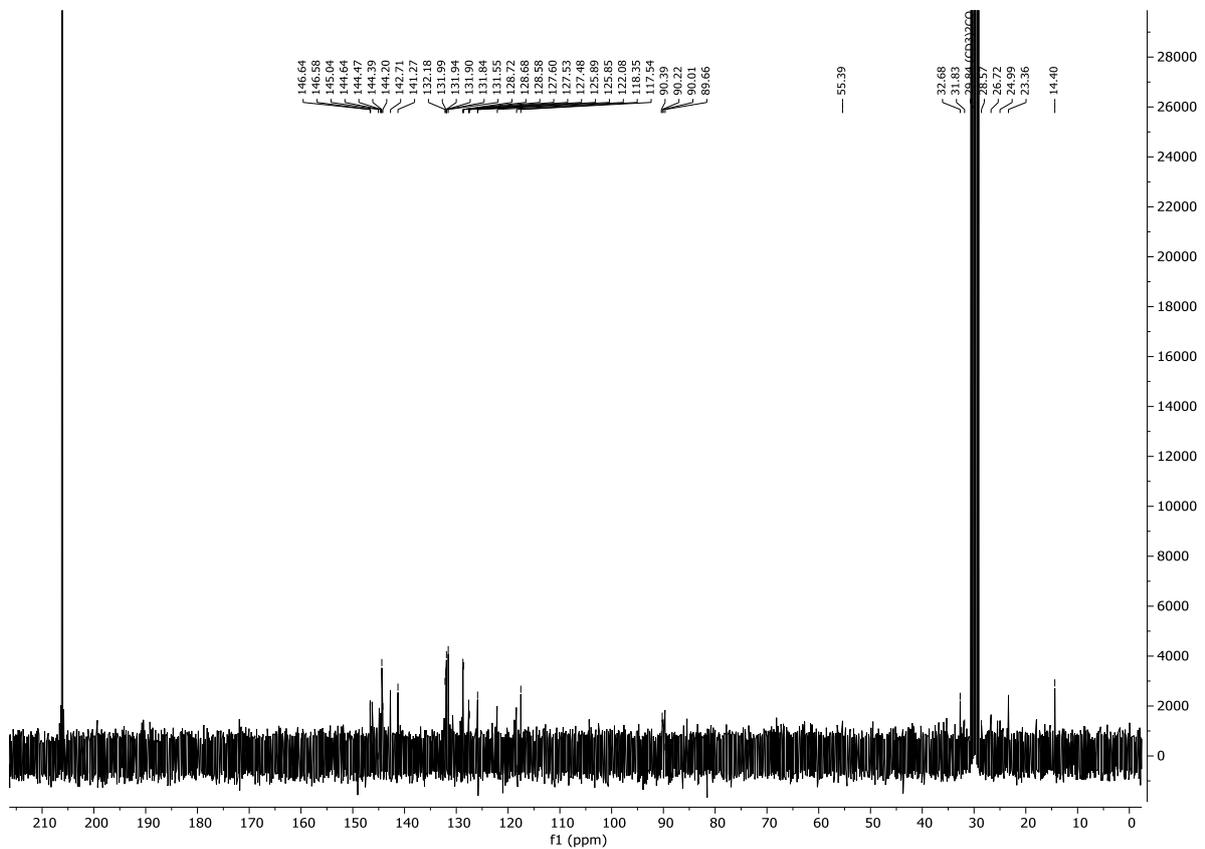
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **7ac** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 75 MHz.



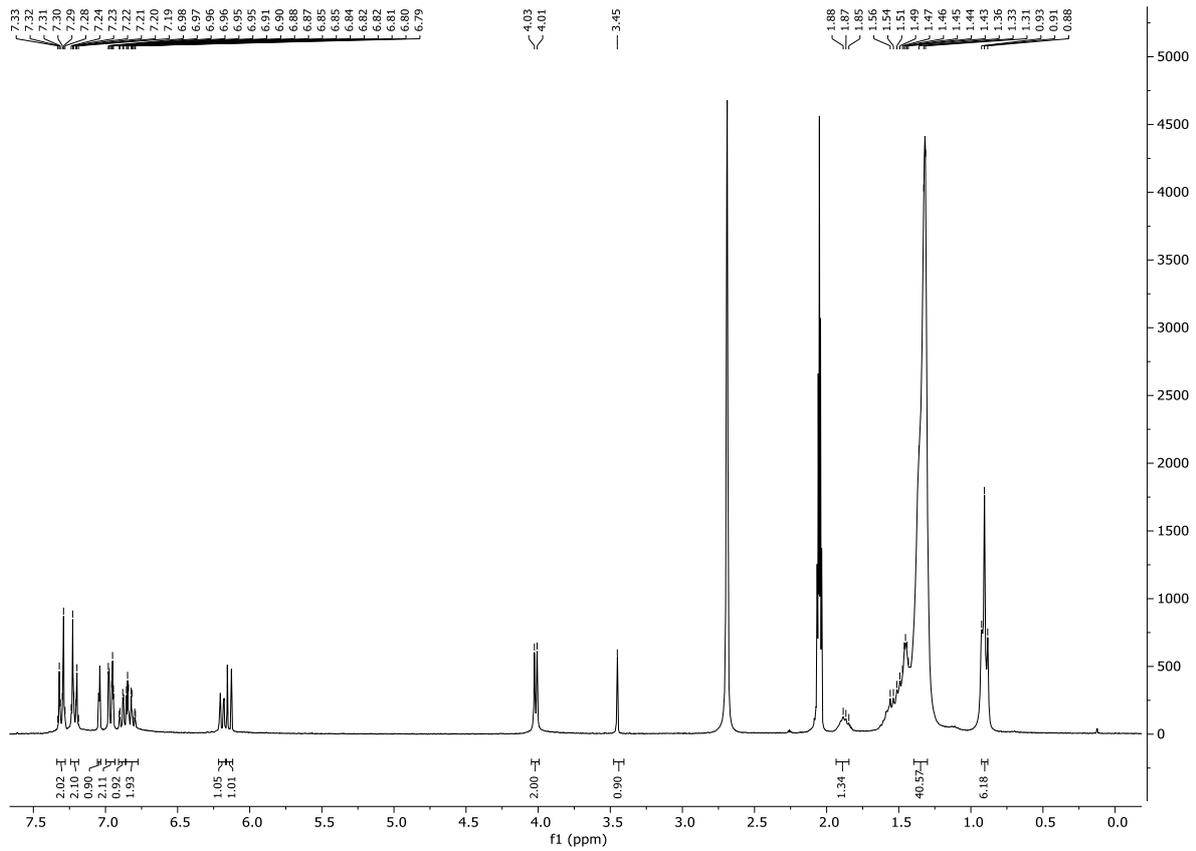
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7ad** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 300 MHz.



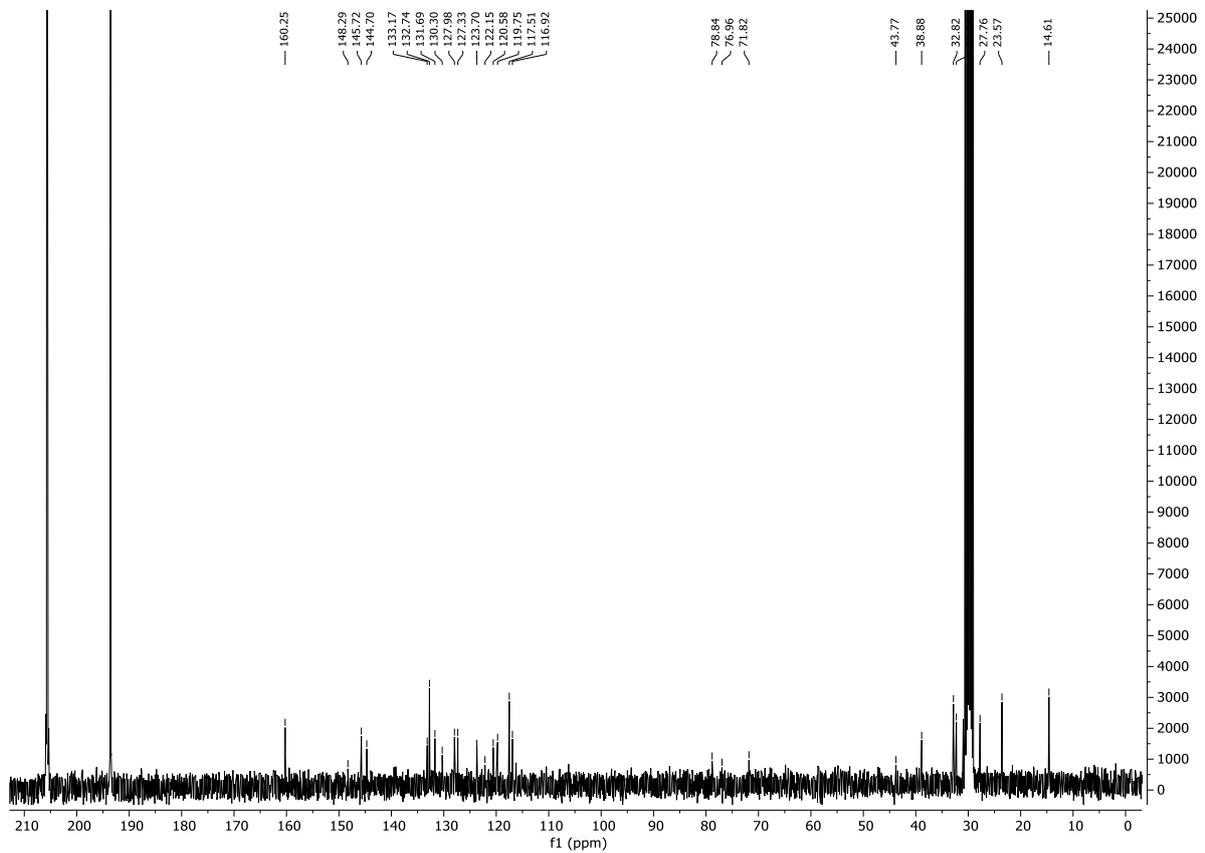
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **7ad** aufgenommen in Aceton- d_6 bei 298 K, 75 MHz.



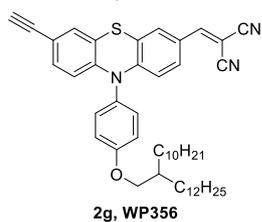
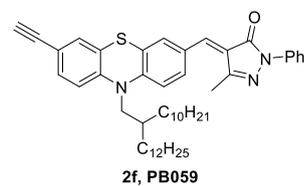
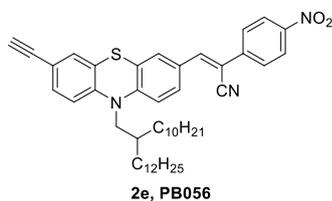
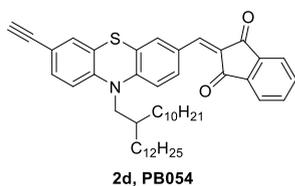
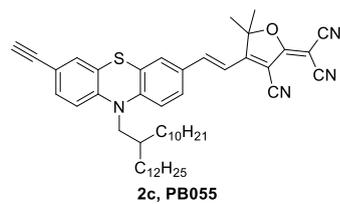
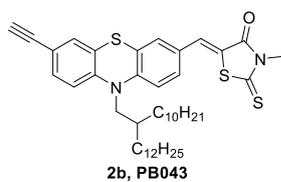
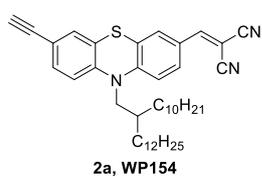
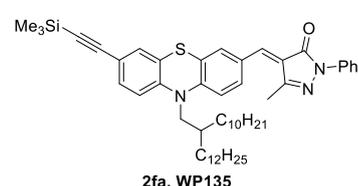
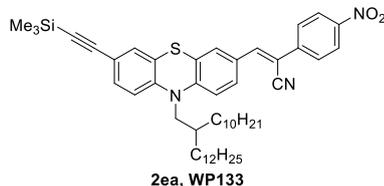
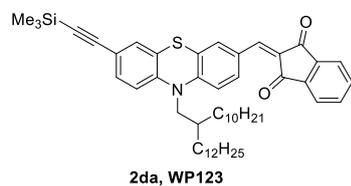
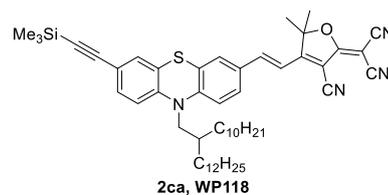
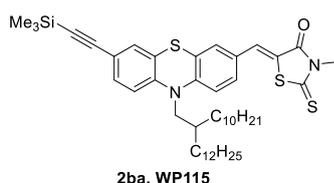
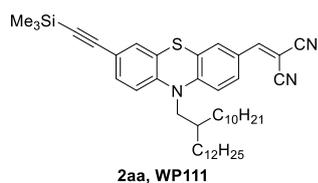
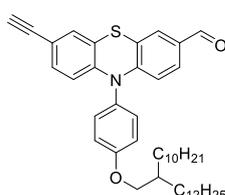
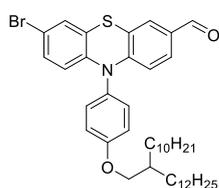
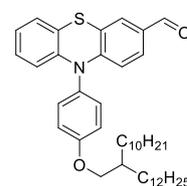
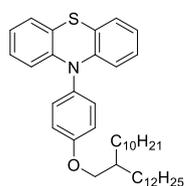
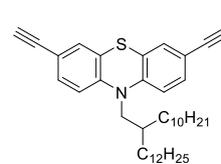
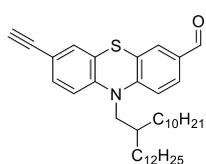
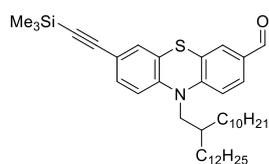
¹H-NMR-Spektrum von **7ae** aufgenommen in Aceton-d₆ bei 298 K, 300 MHz.

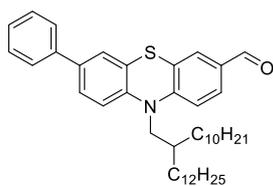


¹³C-NMR-Spektrum von **7ae** aufgenommen in Aceton-d₆+CS₂ bei 298 K, 75 MHz.

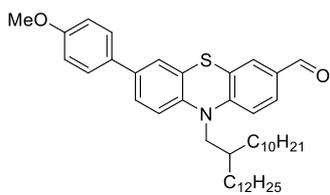


8.0 Molekülverzeichnis und Konkordanz

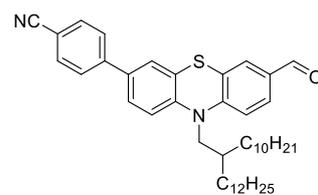




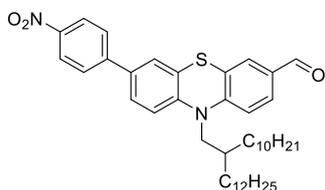
3a, WP303



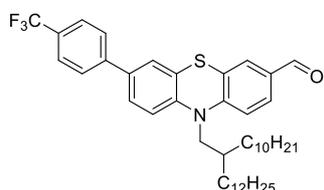
3b, WP187



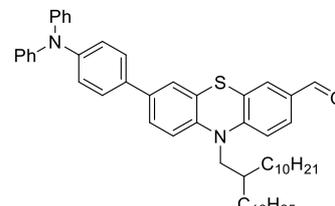
3c, WP191



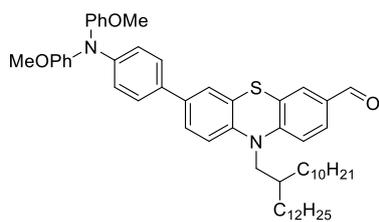
3d, WP194



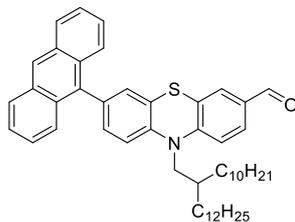
3e, WP189



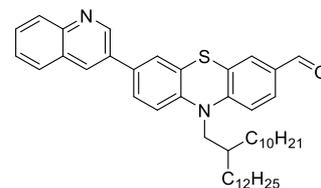
3f, WP177



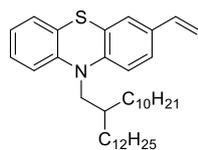
3g, WP186



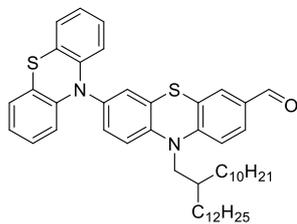
3h, WP197



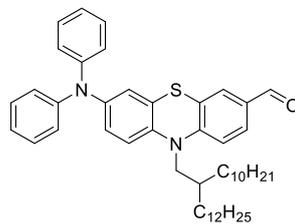
3i, WP198



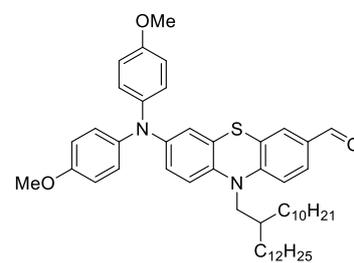
3j, WP296



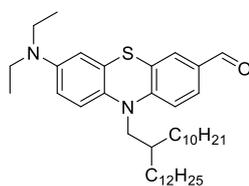
4a, WP205



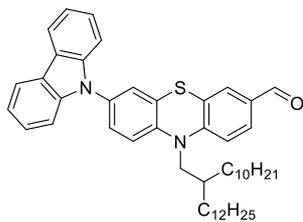
4b, WP209



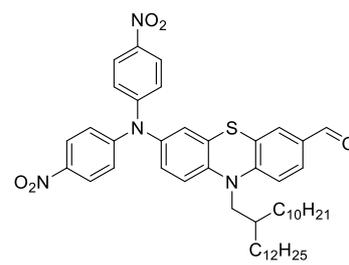
4c, WP221



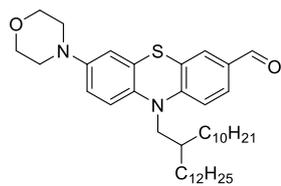
4d, WP211



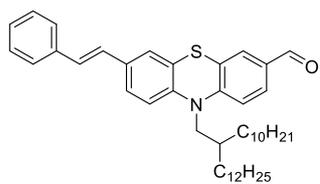
4e, WP204



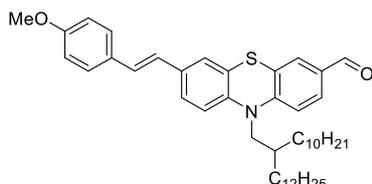
4f, WP234



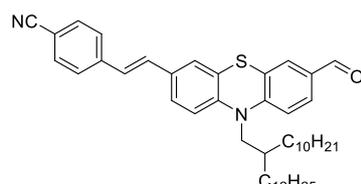
4g, WP223



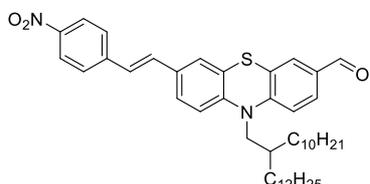
5a, WP242



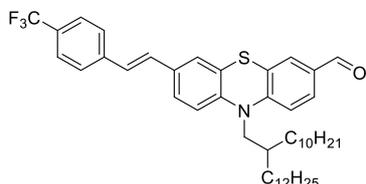
5b, WP252



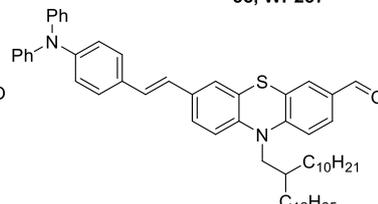
5c, WP257



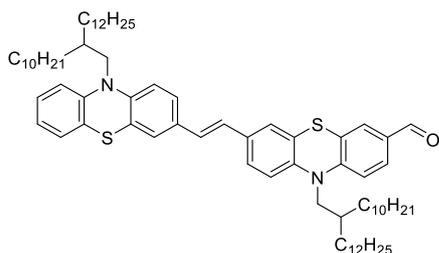
5d, WP258



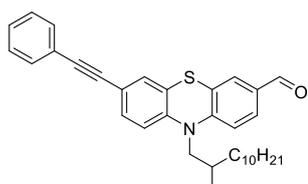
5e, WP267



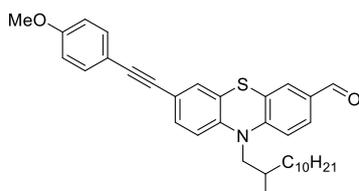
5f, WP269



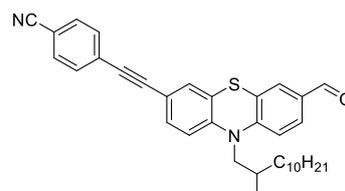
5g, WP297



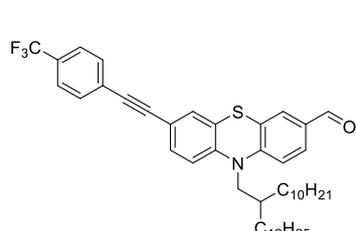
6a, KWR021



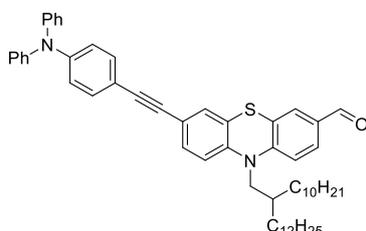
6b, KWR032



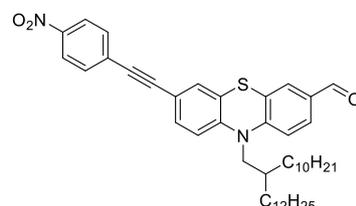
6c, KWR029



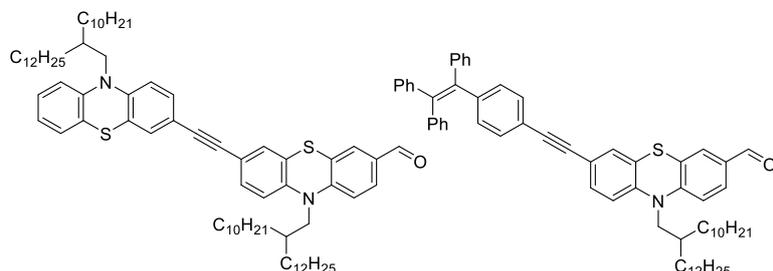
6d, KWR043



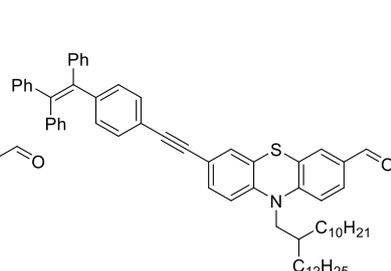
6e, KWR034



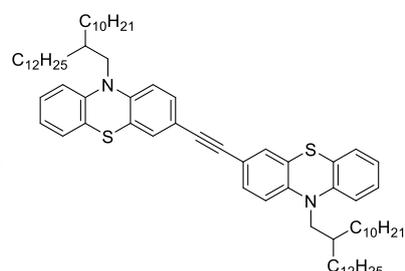
6f, KWR038



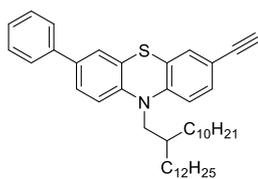
6g, KWR018



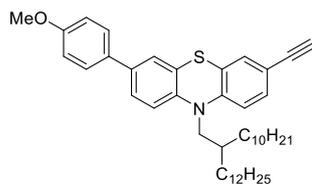
6h, KWR048



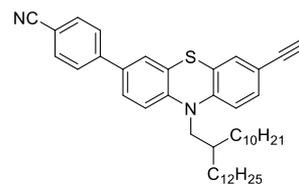
6i, WP090



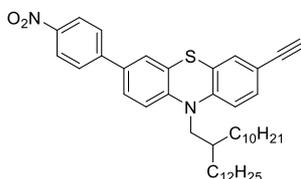
7a, WP306



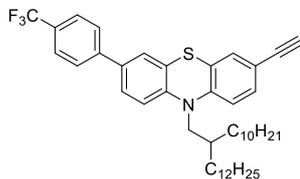
7b, WP190



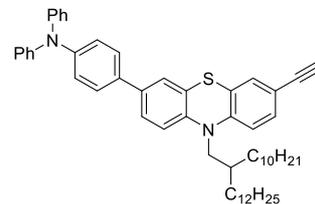
7c, WP196



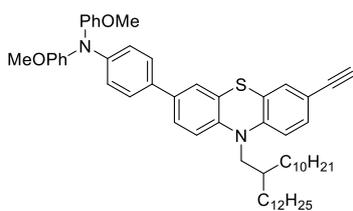
7d, WP200



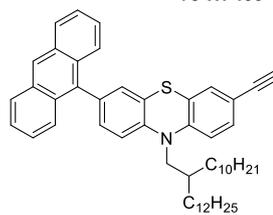
7e, WP193



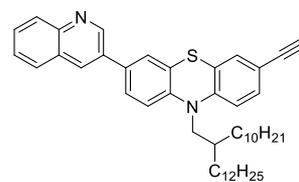
7f, WP183



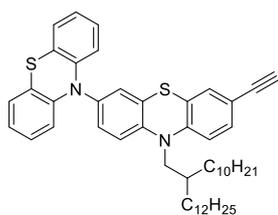
7g, WP188



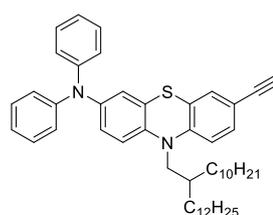
7h, WP201



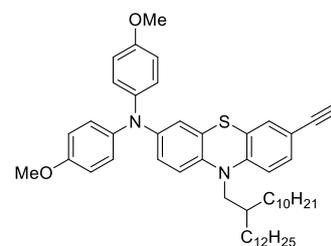
7i, WP202



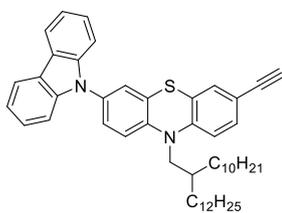
7j, WP206



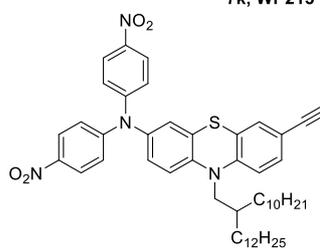
7k, WP213



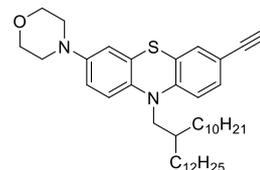
7l, WP224



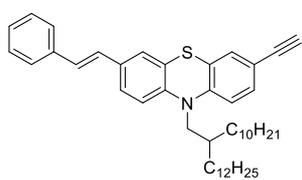
7m, WP212



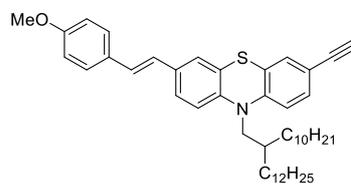
7n, WP237



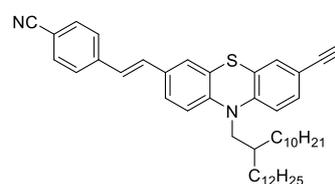
7o, WP225



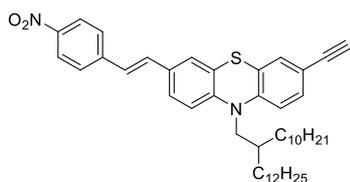
7p, WP243



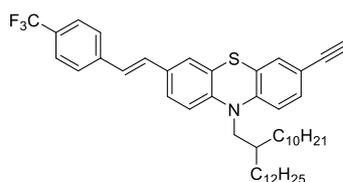
7q, WP255



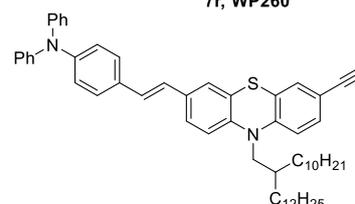
7r, WP260



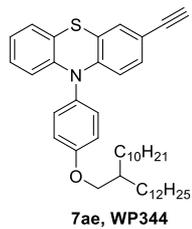
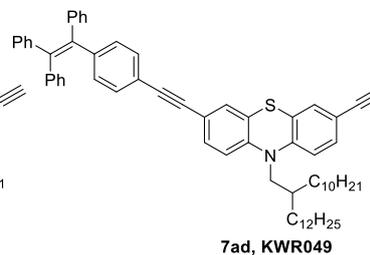
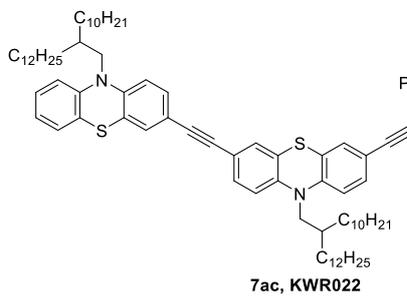
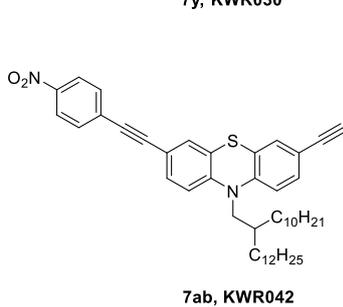
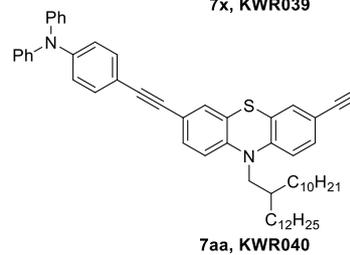
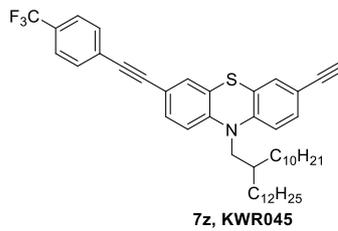
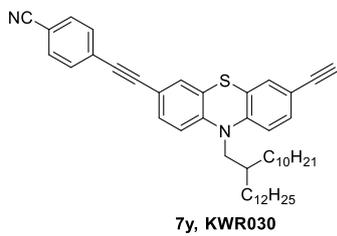
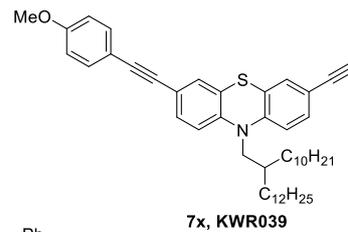
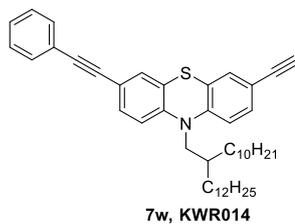
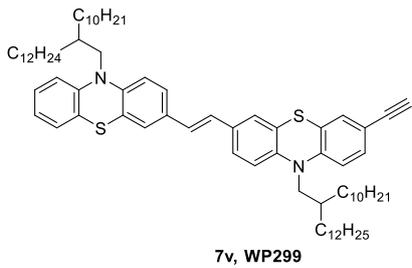
7s, WP262

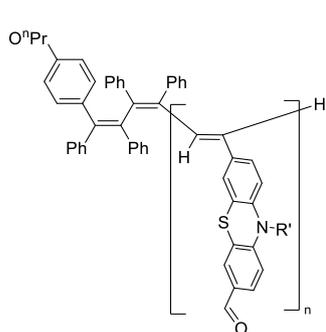


7t, WP271

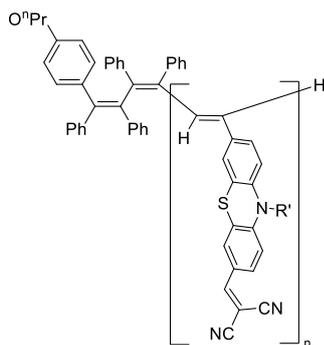


7u, WP285

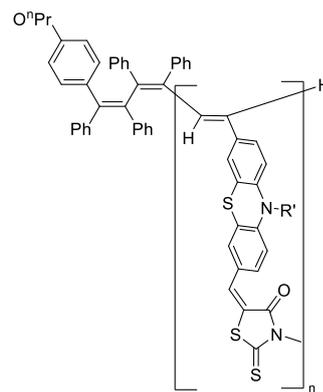




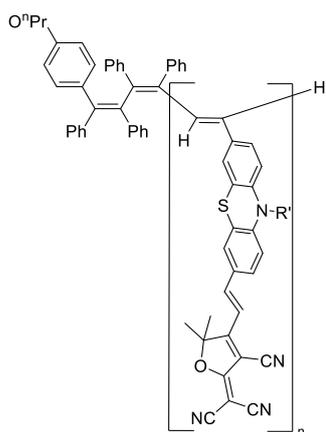
8bb, WP171



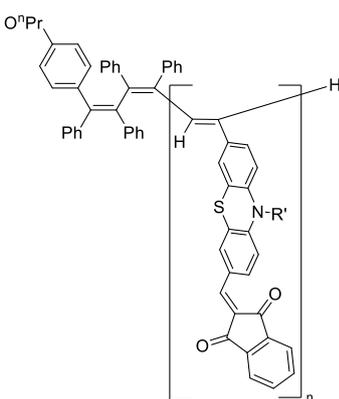
8a, WP156



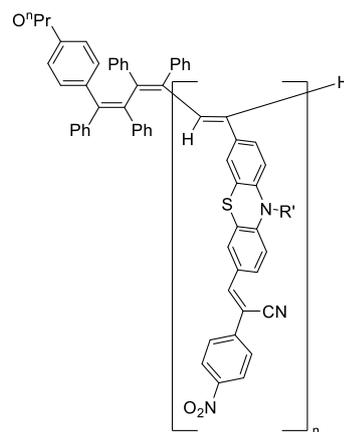
8b, PB050



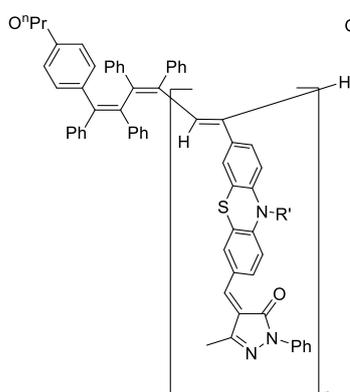
8c, PB066



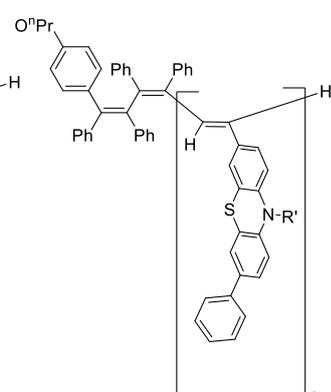
8d, PB057



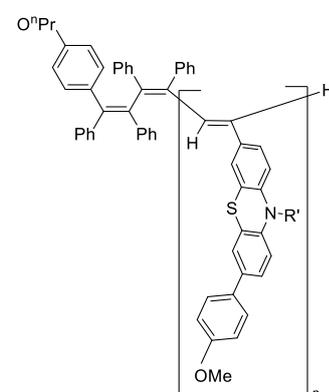
8e, PB061



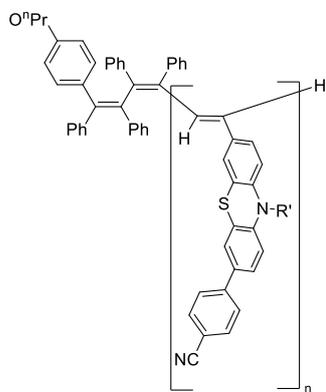
8f, PB062



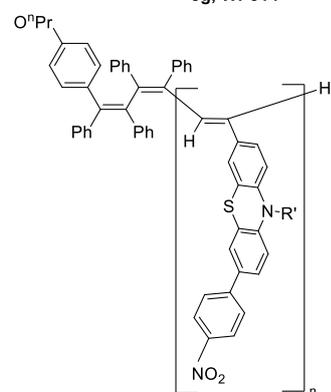
8g, WP314



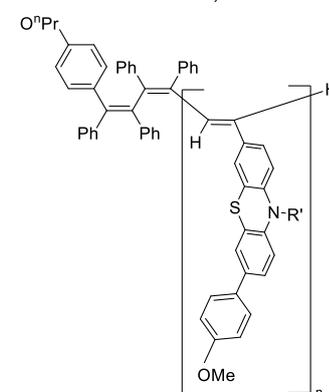
8h, WP195



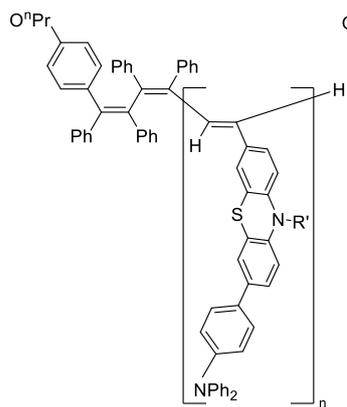
8i, PB064



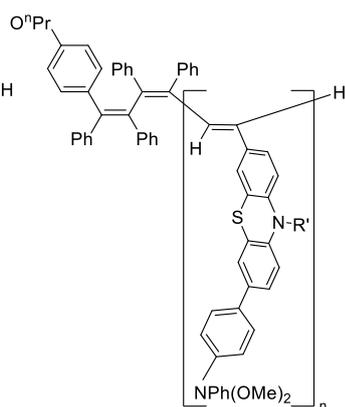
8j, WP203



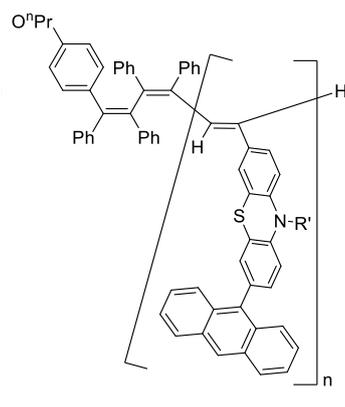
8k, WP199



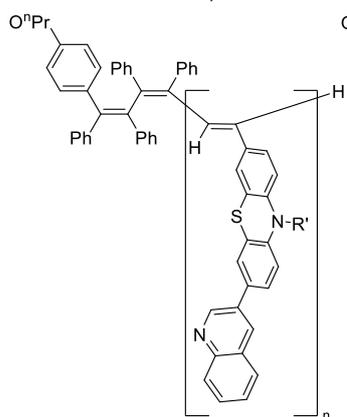
8l, WP184



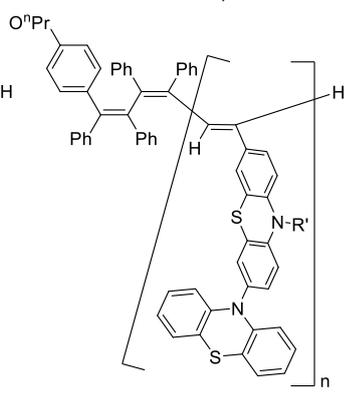
8m, WP192



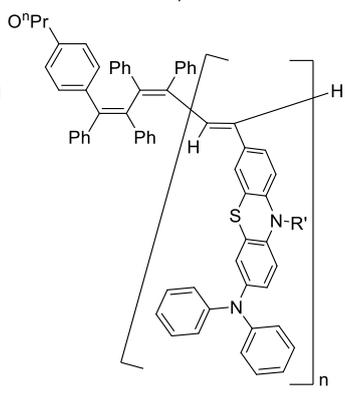
8n, PB065



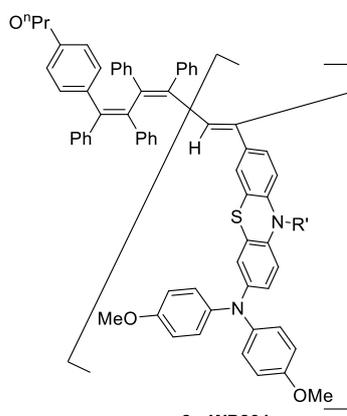
8o, PB067



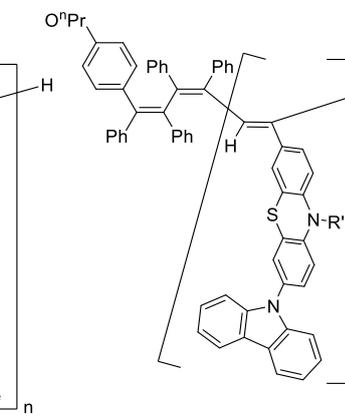
8p, WP216



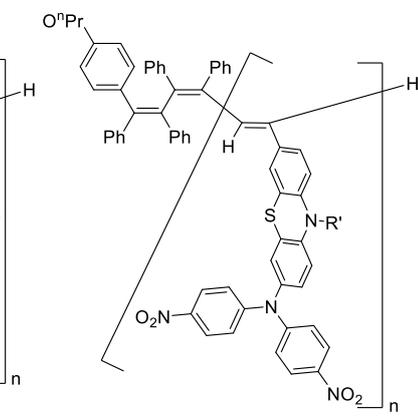
8q, WP230



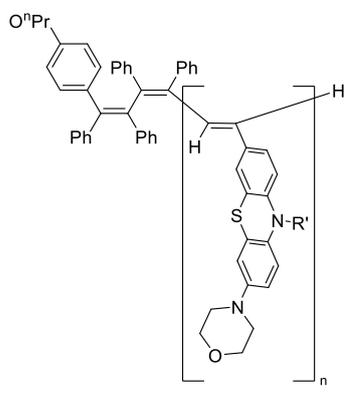
8r, WP231



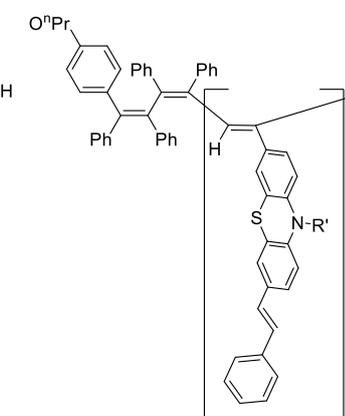
8s, WP217



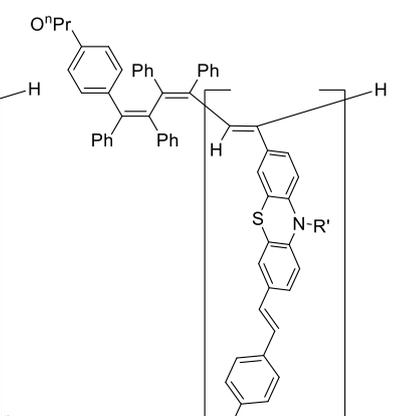
8t, WP248



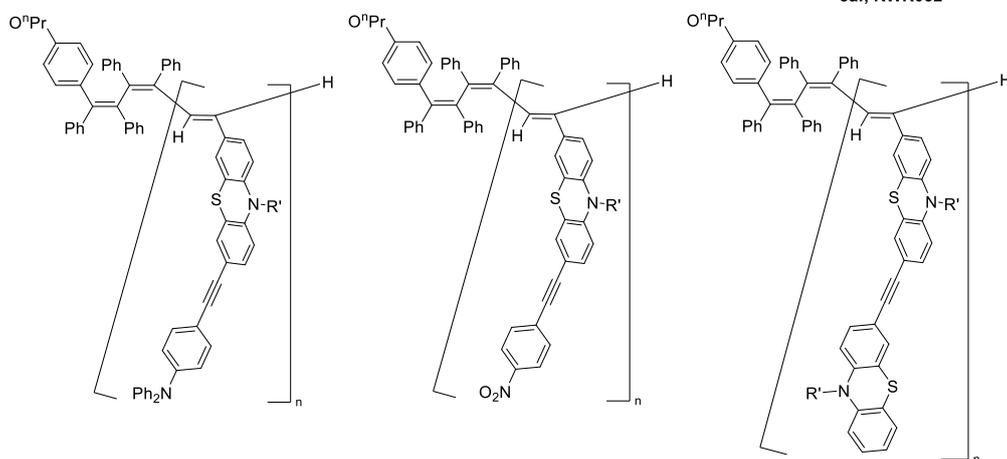
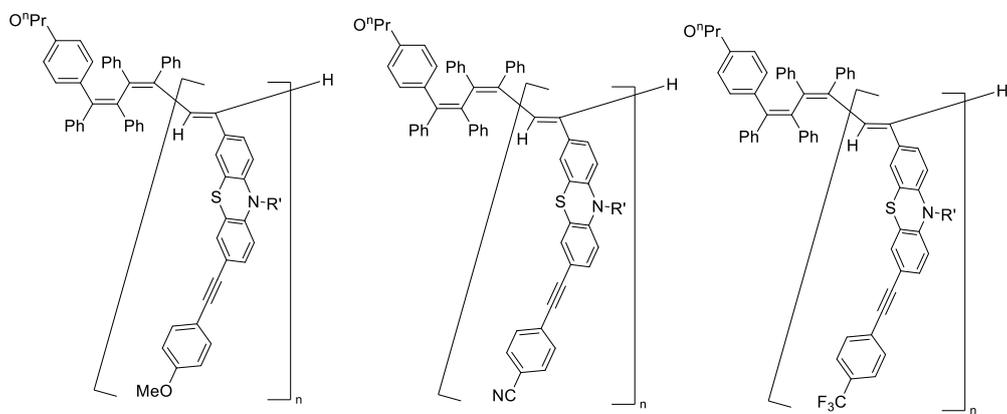
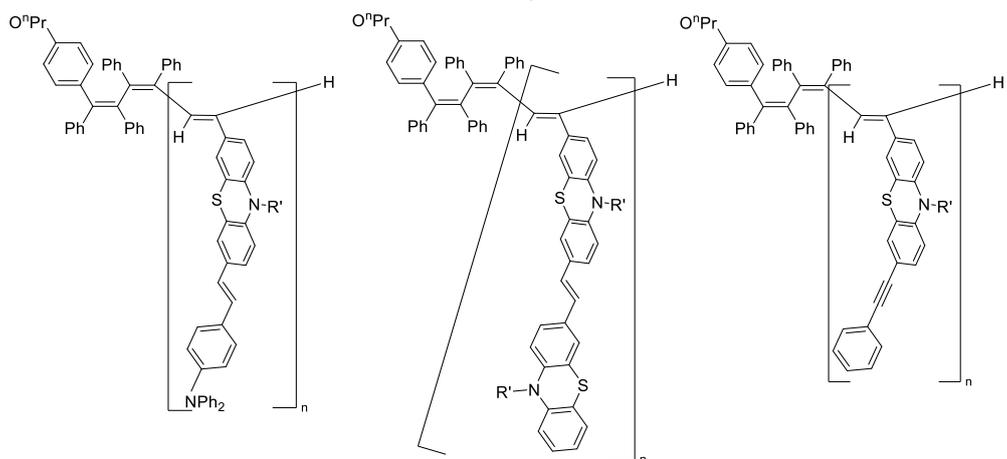
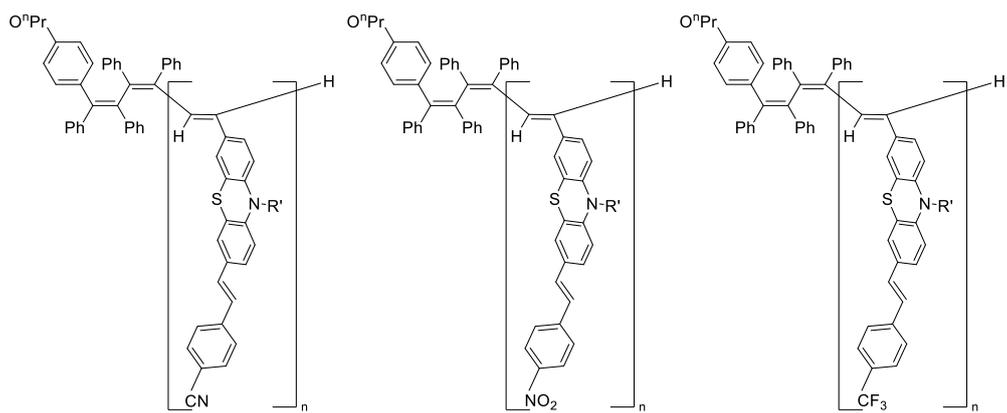
8u, WP236

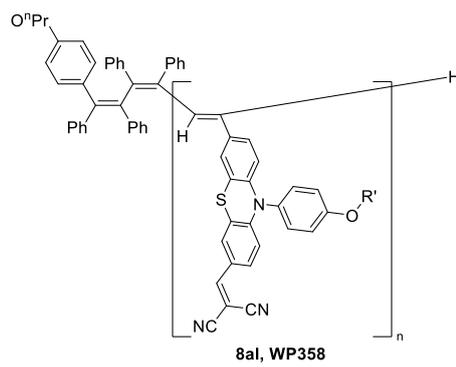
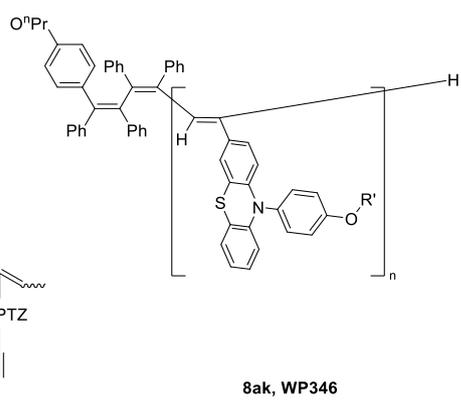
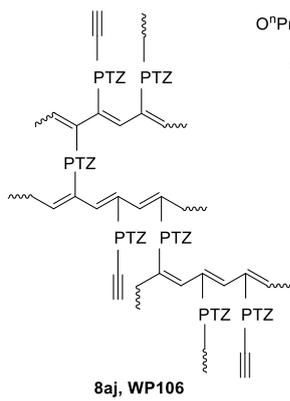


8v, WP249



8w, WP263





9.0 Literaturverzeichnis

- [1] https://www3.weforum.org/docs/WEF_The_Global_Risks_Report_2024.pdf
- [2] R. N. Muniz, C. T. da Costa Júnior, W. G. Buratto, A. Nied, G. V. González, *The Sustainability Concept: A Review Focusing on Energy. Sustainability* **2023**, *15*, 14049. DOI: 10.3390/su151914049
- [3] J. Berniak-Woźny, M. Rataj, *Towards Green and Sustainable Healthcare: A Literature Review and Research Agenda for Green Leadership in the Healthcare Sector. Int J Environ Res Public Health* **2023**, *20*. DOI: 10.3390/ijerph20020908
- [4] T. Madreimov, L. Li, *Natural-resource dependence and life expectancy: A nonlinear relationship. Sustainable Development* **2019**, *27*, 681-691. DOI: 10.1002/sd.1932
- [5] D. I. Armstrong McKay, A. Staal, J. F. Abrams, R. Winkelmann, B. Sakschewski, S. Loriani, I. Fetzer, S. E. Cornell, J. Rockström, T. M. Lenton, *Exceeding 1.5°C global warming could trigger multiple climate tipping points. Science* **2022**, *377*, eabn7950. DOI: 10.1126/science.abn7950
- [6] I. Dincer, C. Acar, *A review on clean energy solutions for better sustainability. Int. J. Energy Res.* **2015**, *39*, 585-606. DOI: 10.1002/er.3329
- [7] S. Sorrell, *Reducing energy demand: A review of issues, challenges and approaches. Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *47*, 74-82. DOI: 10.1016/j.rser.2015.03.002
- [8] Y. Lu, Z. A. Khan, M. S. Alvarez-Alvarado, Y. Zhang, Z. Huang, M. Imran, *A Critical Review of Sustainable Energy Policies for the Promotion of Renewable Energy Sources. Sustainability* **2020**, *12*, 5078. DOI: 10.3390/su12125078
- [9] R. G. Mario Leclerc, *Functional Materials For Energy, Sustainable Development and Biomedical Sciences*, De Gruyter, Berlin, München, Boston, **2014**.
- [10] L. Basiricò, G. Mattana, M. Mas-Torrent, *Editorial: Organic Electronics: Future Trends in Materials, Fabrication Techniques and Applications. Front. Phys.* **2022**, *10*. DOI: 10.3389/fphy.2022.888155
- [11] G. S. Lee, H.-j. Kwon, T. K. An, Y.-H. Kim, *Current developments of eco-friendly organic field-effect transistors: from molecular engineering of organic semiconductors to greener device processing. Chem. Commun.* **2023**, *59*, 4995-5015. DOI: 10.1039/D3CC00191A
- [12] Y. Li, W. Huang, D. Zhao, L. Wang, Z. Jiao, Q. Huang, P. Wang, M. Sun, G. Yuan, *Recent Progress in Organic Solar Cells: A Review on Materials from Acceptor to Donor. Molecules* **2022**, *27*. DOI: 10.3390/molecules27061800
- [13] N. S. Noorasid, F. Arith, A. N. Mustafa, M. A. Azam, S. Mahalingam, P. Chelvanathan, N. Amin, *Current advancement of flexible dye sensitized solar cell: A review. Optik* **2022**, *254*, 168089. DOI: 10.1016/j.ijleo.2021.168089

- [14] K. Liu, Y. Jiang, F. Liu, G. Ran, F. Huang, W. Wang, W. Zhang, C. Zhang, J. Hou, X. Zhu, *Organic Solar Cells with Over 19% Efficiency Enabled by a 2D-Conjugated Non-Fullerene Acceptor Featuring Favorable Electronic and Aggregation Structures*. *Adv. Mater.* **2023**, *35*, 2300363. DOI: 10.1002/adma.202300363
- [15] S.-J. Zou, Y. Shen, F.-M. Xie, J.-D. Chen, Y.-Q. Li, J.-X. Tang, *Recent advances in organic light-emitting diodes: toward smart lighting and displays*. *Mater. Chem. Front.* **2020**, *4*, 788-820. DOI: 10.1039/C9QM00716D
- [16] I. Siddiqui, S. Kumar, Y.-F. Tsai, P. Gautam, Shahnawaz, K. Kesavan, J.-T. Lin, L. Khai, K.-H. Chou, A. Choudhury, S. Grigalevicius, J.-H. Jou, *Status and Challenges of Blue OLEDs: A Review*. *Nanomater.* **2023**, *13*, 2521. DOI: 10.3390/nano13182521
- [17] B. Lei, R. Li, J. Wu, R. Yan, *Applications and Future Developments of Flexible Organic Light-emitting Diode*. *J. Phys. Conf. Ser.* **2022**, *2194*, 012021. DOI: 10.1088/1742-6596/2194/1/012021
- [18] J. Wang, F. Zhang, J. Zhang, W. Tang, A. Tang, H. Peng, Z. Xu, F. Teng, Y. Wang, *Key issues and recent progress of high efficient organic light-emitting diodes*. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2013**, *17*, 69-104. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2013.08.001
- [19] Y.-Z. Shi, H. Wu, K. Wang, J. Yu, X.-M. Ou, X.-H. Zhang, *Recent progress in thermally activated delayed fluorescence emitters for nondoped organic light-emitting diodes*. *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 3625-3651. DOI: 10.1039/D1SC07180G
- [20] L. Cao, C. Ren, T. Wu, *Recent advances in doped organic field-effect transistors: mechanism, influencing factors, materials, and development directions*. *J. Mater. Chem. C* **2023**, *11*, 3428-3447. DOI: 10.1039/D2TC05035H
- [21] D. Burg, J. H. Ausubel, *Moore's Law revisited through Intel chip density*. *PLoS One* **2021**, *16*, e0256245. DOI: 10.1371/journal.pone.0256245
- [22] R. Chen, Y.-C. Li, J.-M. Cai, K. Cao, H.-B.-R. Lee, *Atomic level deposition to extend Moore's law and beyond*. *Int. J. Extreme Manuf.* **2020**, *2*, 022002. DOI: 10.1088/2631-7990/ab83e0
- [23] T. Meyer, D. Ogermann, A. Pankrath, K. Kleinermanns, T. J. J. Müller, *Phenothiazinyl Rhodanylidene Merocyanines for Dye-Sensitized Solar Cells*. *J. Phys. Chem.* **2012**, *77*, 3704-3715. DOI: 10.1021/jo202608w
- [24] L. N. Kloeters, J. A. Meissner, L. Presser, M. Suta, J. Meisner, T. J. J. Müller, *3-Ligated Phenothiazinyl-terephthalonitrile Dyads and Triads - Synthesis, Electronic Properties, Delayed Fluorescence and Electronic Structure*. *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202301114. DOI: 10.1002/chem.202301114
- [25] P. S. Gangadhar, G. Reddy, S. Prasanthkumar, L. Giribabu, *Phenothiazine functional materials for organic optoelectronic applications*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 14969-14996. DOI: 10.1039/D1CP01185E

- [26] J. A. Christensen, B. T. Phelan, S. Chaudhuri, A. Acharya, V. S. Batista, M. R. Wasielewski, *Phenothiazine Radical Cation Excited States as Super-oxidants for Energy-Demanding Reactions*. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 5290-5299. DOI: 10.1021/jacs.8b01778
- [27] L. Levi, *Synthese und Eigenschaften von Phenothiazinyl-Merocyaninen mit konjugierten und nichtkonjugierten Donoren für neuartige DSSC-Farbstoffe* Düsseldorf, **2015**.
- [28] A. W. Franz, T. J. J. Müller, *Facile Synthesis of Functionalized Oligophenothiazines via One-Pot Bromine-Lithium Exchange-Borylation-Suzuki Coupling (BLEBS)*. *Synthesis* **2008**, *2008*, 1121-1125. DOI: 10.1055/s-2008-1032118
- [29] D. Urselmann, K. Deilhof, B. Mayer, T. J. J. Müller, *Thiophene-forming one-pot synthesis of three thienyl-bridged oligophenothiazines and their electronic properties*. *Beilstein J. Org. Chem.* **2016**, *12*, 2055-2064. DOI: 10.3762/bjoc.12.194
- [30] M. Sailer, A. W. Franz, T. J. J. Müller, *Synthesis and Electronic Properties of Monodisperse Oligophenothiazines*. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2602-2614. DOI: 10.1002/chem.200701341
- [31] L. May, T. J. J. Müller, *Dithieno[1,4]thiazines and Bis[1]benzothieno[1,4]thiazines—Organometallic Synthesis and Functionalization of Electron Density Enriched Congeners of Phenothiazine*. *Molecules* **2020**, *25*, 2180. DOI: 10.3390/molecules25092180
- [32] A. P. W. Schneeweis, S. T. Hauer, G. J. Reiss, T. J. J. Müller, *Bis[1]benzothieno[1,4]thiazines: Planarity, Enhanced Redox Activity and Luminescence by Thieno-Expansion of Phenothiazine*. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 3582-3590. DOI: 10.1002/chem.201805085
- [33] A. H. Malik, F. Habib, M. J. Qazi, M. A. Ganayee, Z. Ahmad, M. A. Yattoo, *A short review article on conjugated polymers*. *J. Polym. Res.* **2023**, *30*, 115. DOI: 10.1007/s10965-023-03451-w
- [34] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines*. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467-4470. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)91094-3
- [35] V. Panchal, I. Dobryden, U. D. Hangen, D. Simatos, L. J. Spalek, I. E. Jacobs, G. Schweicher, P. M. Claesson, D. Venkateshvaran, *Mechanical Properties of Organic Electronic Polymers on the Nanoscale*. *Adv. Electron. Mater.* **2022**, *8*, 2101019. DOI: 10.1002/aelm.202101019
- [36] B. Van der Zee, Y. Li, G.-J. A. H. Wetzelaer, P. W. M. Blom, *Efficiency of Polymer Light-Emitting Diodes: A Perspective*. *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2108887. DOI: 10.1002/adma.202108887
- [37] V. V. Tran, S. Lee, D. Lee, T.-H. Le, *Recent Developments and Implementations of Conductive Polymer-Based Flexible Devices in Sensing Applications*. *Polymers* **2022**, *14*, 3730. DOI: 10.3390/polym14183730

- [38] T. Masuda, *Substituted Polyacetylenes: Synthesis, Properties, and Functions*. *Polym. Rev.* **2017**, *57*, 1-14. DOI: 10.1080/15583724.2016.1170701
- [39] J. McDowell, *The crystal and molecular structure of phenothiazine*. *Acta Cryst. B* **1976**, *32*, 5-10. DOI: doi:10.1107/S0567740876002215
- [40] C. L. Klein, J. M. Conrad, III, S. A. Morris, *Structure of N-phenylphenothiazine, C₁₈H₁₃N₃*. *Acta Cryst. C* **1985**, *41*, 1202-1204. DOI: doi:10.1107/S0108270185007144
- [41] B. W. v. d. Waal, D. Feil, *Comment on The crystal and molecular structure of phenothiazine*. *Acta Cryst* **1977**, *33*, 314-315. DOI: 10.1107/S0567740877003537
- [42] J. D. Bell, J. F. Blount, O. V. Briscoe, H. C. Freeman, *The crystal structure of phenothiazine*. *Chem. Commun.* **1968**, 1656-1657. DOI: 10.1039/C19680001656
- [43] M. Sailer, *Elektronische Kommunikation auf molekularer Ebene: Aufbau und Untersuchung höherer Phenothiazin-Oligomere und -Polymere*, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, **2006**.
- [44] D. Pan, D. L. Phillips, *Raman and Density Functional Study of the S₀ State of Phenothiazine and the Radical Cation of Phenothiazine*. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4737-4743. DOI: 10.1021/jp990399h
- [45] M. V. Jovanovic, E. R. Biehl, P. De Meester, S. S. C. Chu, *The influence of structure and conformation on electronic interactions of 4'-nitro-10-phenylphenothiazine*. *J. Heterocycl. Chem.* **1984**, *21*, 1793-1800. DOI: 10.1002/jhet.5570210646
- [46] C. P. Brock, P. J. DeLaLuz, M. Golinski, M. A. Lloyd, T. C. Vanaman, D. S. Watt, *Planarity of nitro-substituted phenothiazines*. *Acta Cryst. B* **1996**, *52*, 713-719. DOI: 10.1107/s0108768196000201
- [47] J. P. Malrieu, B. Pullman, *Sur les propriétés électroniques de la phénothiazine et de son radical*. *Theor. Chim. Acta* **1964**, *2*, 293-301. DOI: 10.1007/BF00527056
- [48] L. N. Domelsmith, L. L. Munchausen, K. N. Houk, *Photoelectron spectra of psychotropic drugs. 2. Phenothiazine and related tranquilizers*. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6506-6514. DOI: 10.1021/ja00462a007
- [49] L. Mayer, R. Kohlbecher, T. J. J. Müller, *Concatenating Suzuki Arylation and Buchwald–Hartwig Amination by A Sequentially Pd-Catalyzed One-Pot Process-Consecutive Three-Component Synthesis of C,N-Diarylated Heterocycles*. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 15130-15134. DOI: 10.1002/chem.202003837
- [50] L. Mayer, L. May, T. J. J. Müller, *The interplay of conformations and electronic properties in N-aryl phenothiazines*. *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 1206-1217. DOI: 10.1039/D0QO00182
- [51] S. P. Massie, *The Chemistry of Phenothiazine*. *Chem. Rev.* **1954**, *54*, 797-833. DOI: 10.1021/cr60171a003

- [52] R. E. Hester, K. P. J. Williams, *Free radical studies by resonance Raman spectroscopy: phenothiazine, 10-methylphenothiazine, and phenoxazine radical cations*. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*. **1981**, 852-859. DOI: 10.1039/P29810000852
- [53] L. Kloeters, *Synthese und Untersuchung neuartiger Phenothiazinyl- und Diarylamino-Acceptor-Konjugate mit konformativer Torsion als TADF-Emitter-Moleküle* Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2022**.
- [54] A. Bernthsen, *Zur Kenntniss des Methylenblau und verwandter Farbstoffe*. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1883**, *16*, 2896-2904. DOI: 10.1002/cber.188301602249
- [55] H. Zhang, H. Wang, Y. Jiang, F. Cao, W. Gao, L. Zhu, Y. Yang, X. Wang, Y. Wang, J. Chen, Y. Feng, X. Deng, Y. Lu, X. Hu, X. Li, J. Zhang, T. Shi, Z. Wang, *Recent Advances in Iodine-Promoted C–S/N–S Bonds Formation*. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 17289-17317. DOI: 10.1002/chem.202001414
- [56] D. Villemin, X. Vlieghe, *Thiation under microwave irradiation I: synthesis of phenothiazines*. *Sulfur Let.* **1998**, *21*, 191-198. DOI:
- [57] W. J. Evans, S. Smiles, *42. A rearrangement of o-acetamido-sulphones and -sulphides*. *J. Am. Chem. Soc. (Resumed)* **1935**, 181-188. DOI: 10.1039/JR9350000181
- [58] J. F. Bunnett, R. E. Zahler, *Aromatic Nucleophilic Substitution Reactions*. *Chem. Rev.* **1951**, *49*, 273-412. DOI: 10.1021/cr60153a002
- [59] W. Hu, S. Zhang, *Method for the Synthesis of Phenothiazines via a Domino Iron-Catalyzed C–S/C–N Cross-Coupling Reaction*. *J. Phys. Chem.* **2015**, *80*, 6128-6132. DOI: 10.1021/acs.joc.5b00568
- [60] J. I. G. Cadogan, R. K. Mackie, M. J. Todd, *Reductive cyclisation of nitro-compounds by triethyl phosphite: new syntheses of phenothiazines and anthranils*. *Chem. Commun.* **1966**, 491. DOI: 10.1039/C1966000491A
- [61] A. Bernthsen, Heinrich Caro. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, *45*, 1987-2042. DOI: 10.1002/cber.19120450278
- [62] H. Caro, *Ueber die Entwicklung der Theerfarben-Industrie*. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1892**, *25*, 955-1105. DOI: 10.1002/cber.18920250399
- [63] P. Ehrlich, P. Guttman, *Über die Wirkung des Methylenblau bei Malaria*. *Berliner klinische Wochenschrift* **1891**, *28*, 953-956. DOI:
- [64] J. E. Kristiansen, *Dyes, antipsychotic drugs, and antimicrobial activity. Fragments of a development, with special reference to the influence of Paul Ehrlich*. *Dan Med Bull* **1989**, *36*, 178-85. DOI:
- [65] M. H. Adelman, E. Jacobson, P. A. Lief, S. A. Miller, *Promethazine hydrochloride in surgery and obstetrics*. *JAMA* **1959**, *169*, 5-7. DOI: 10.1001/jama.1959.03000180007002

- [66] S. Sellamuthu, M. F. Bhat, A. Kumar, S. K. Singh, *Phenothiazine: A Better Scaffold against Tuberculosis. Mini. Rev. Med. Chem.* **2018**, *18*, 1442-1451. DOI: 10.2174/1389557517666170220152651
- [67] J. G. Jose, *Photomutagenesis by chlorinated phenothiazine tranquilizers. PNAS* **1979**, *76*, 469-72. DOI: 10.1073/pnas.76.1.469
- [68] S. Sharma, S. Lata, A. Kumar, V. K. Srivastava, *Evaluation of analgesic, antipyretic and anti-inflammatory activity of spirobarbitunylphenothiazines in rodents. Indian J. Pharmacol.* **2002**, *46*, 235-40. DOI:
- [69] N. Motohashi, S. R. Gollapudi, J. Emrani, K. R. Bhattiprolu, *Antitumor properties of phenothiazines. Cancer Investig.* **1991**, *9*, 305-19. DOI: 10.3109/07357909109021328
- [70] A. N. Edinoff, G. Armistead, C. A. Rosa, A. Anderson, R. Patil, E. M. Cornett, K. S. Murnane, A. M. Kaye, A. D. Kaye, *Phenothiazines and their Evolving Roles in Clinical Practice: A Narrative Review. Health Psychol Res* **2022**, *10*, 38930. DOI: 10.52965/001c.38930
- [71] M. J. Ohlow, B. Moosmann, *Phenothiazine: the seven lives of pharmacology's first lead structure. Drug Discov. Today* **2011**, *16*, 119-131. DOI: 10.1016/j.drudis.2011.01.001
- [72] T. Meyer, *Phenothiazin-Merocyanine für farbstoffsensibilisierte Solarzellen - Diversitätsorientierte Ein-Topf-Synthese und Optimierung der elektronischen Eigenschaften*, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2014**.
- [73] Z.-S. Huang, H. Meier, D. Cao, *Phenothiazine-based dyes for efficient dye-sensitized solar cells. J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 2404-2426. DOI: 10.1039/C5TC04418A
- [74] N.-G. Park, K. Zhu, *Scalable fabrication and coating methods for perovskite solar cells and solar modules. Nat. Rev. Mater.* **2020**, *5*, 333-350. DOI: 10.1038/s41578-019-0176-2
- [75] X. Ding, C. Chen, L. Sun, H. Li, H. Chen, J. Su, H. Li, H. Li, L. Xu, M. Cheng, *Highly efficient phenothiazine 5,5-dioxide-based hole transport materials for planar perovskite solar cells with a PCE exceeding 20%. J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 9510-9516. DOI: 10.1039/C9TA00654K
- [76] J.-H. Kim, Y.-H. Seo, W.-H. Lee, Y. Hong, S. K. Lee, W.-S. Shin, S.-J. Moon, I.-N. Kang, *Synthesis and properties of phenothiazylene vinylene and bithiophene-based copolymers for organic thin film transistors. Synth. Met.* **2011**, *161*, 72-78. DOI: 10.1016/j.synthmet.2010.10.036
- [77] D.-H. Hwang, S.-K. Kim, M.-J. Park, J.-H. Lee, B.-W. Koo, I.-N. Kang, S.-H. Kim, T. Zyung, *Conjugated Polymers Based on Phenothiazine and Fluorene in Light-Emitting Diodes and Field Effect Transistors. Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1298-1303. DOI: 10.1021/cm035264+
- [78] J. K. Salunke, F. L. Wong, K. Feron, S. Manzhos, M. F. Lo, D. Shinde, A. Patil, C. S. Lee, V. A. L. Roy, P. Sonar, P. P. Wadgaonkar, *Phenothiazine and carbazole substituted pyrene based electroluminescent organic semiconductors for OLED devices. J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 1009-1018. DOI: 10.1039/C5TC03690A

- [79] J. J. Lade, S.-S. Chiou, Y.-H. Tseng, M.-H. Chiu, Y.-F. Lin, C.-H. Chang, P. Chetti, A. C. Chaskar, *Design and Synthesis of Novel Phenothiazine-Benzothiadiazine-1,1-dioxide Hybrid Organic Material for OLED Applications*. *ChemistrySelect* **2021**, *6*, 11029-11038. DOI: 10.1002/slct.202102781
- [80] F. Khan, M. Mahmoudi, D. Volyniuk, J. V. Grazulevicius, R. Misra, *Stimuli-Responsive Phenothiazine-S,S-dioxide-Based Nondoped OLEDs with Color-Changeable Electroluminescence*. *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126*, 15573-15586. DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c04123
- [81] I. J. Al-Busaidi, A. Haque, N. K. Al Rasbi, M. S. Khan, *Phenothiazine-based derivatives for optoelectronic applications: A review*. *Synth. Met.* **2019**, *257*, 116189. DOI: 10.1016/j.synthmet.2019.116189
- [82] X. Tang, Y. Tao, H. Liu, F. Liu, X. He, Q. Peng, J. Li, P. Lu, *Phenothiazinen-Dimesitylarylborane-Based Thermally Activated Delayed Fluorescence: High-Performance Non-doped OLEDs With Reduced Efficiency Roll-Off at High Luminescence*. *Front. Chem.* **2019**, *7*, 373. DOI: 10.3389/fchem.2019.00373
- [83] D. Urselmann, *Neue Ein-Topf-Verfahren zur Synthese von funktionellen Materialien und Phenothiazinderivate zur Oberflächenmodifikation*, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2013**.
- [84] R. Wessling, R. Delgado Andrés, I. Morhenn, P. Acker, W. Maftuhin, M. Walter, U. Würfel, B. Esser, *Phenothiazine-Based Donor–Acceptor Polymers as Multifunctional Materials for Charge Storage and Solar Energy Conversion*. *Macromol. Rapid Commun.*, *45*, 2200699. DOI: 10.1002/marc.202200699
- [85] C. Krämer, *Di- und Triphenothiazine - Neue Modellsysteme für redoxschaltbare molekulare Drähte*, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, **2003**.
- [86] J. T. E. Quinn, J. Zhu, X. Li, J. Wang, Y. Li, *Recent progress in the development of n-type organic semiconductors for organic field effect transistors*. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 8654-8681. DOI: 10.1039/C7TC01680H
- [87] M. Kolek, F. Otteny, P. Schmidt, C. Mück-Lichtenfeld, C. Einholz, J. Becking, E. Schleicher, M. Winter, P. Bieker, B. Esser, *Ultra-high cycling stability of poly(vinylphenothiazine) as a battery cathode material resulting from π – π interactions*. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 2334-2341. DOI: 10.1039/C7EE01473B
- [88] E. Gipstein, W. A. Hewett, O. U. Need, *Synthesis of homologous monomers and polymers of carbazole, phenothiazine and dibenzazepine*. *J. polym. sci., A-1 Polym. chem.* **1970**, *8*, 3285-3294. DOI: 10.1002/pol.1970.150081121
- [89] S. Rasmussen, *The Path to Conductive Polyacetylene*. *Bull. Hist. Chem.* **2014**, *39*, 64-72. DOI:

- [90] K. Müllen, U. Scherf, *Conjugated Polymers: Where We Come From, Where We Stand, and Where We Might Go*. *Macromol. Chem. Phys.* **2023**, 224, 2200337. DOI: 10.1002/macp.202200337
- [91] M. Rehahn, *Elektrisch leitfähige Kunststoffe: Der Weg zu einer neuen Materialklasse*. *Chem. unserer Zeit* **2003**, 37, 18-30. DOI: 10.1002/ciuz.200390000
- [92] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)*. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578-580. DOI: 10.1039/C39770000578
- [93] M. Durrani, *Awards: Physicist shares chemistry Nobel prize*. *Phys. World* **2000**, 13, 6-6. DOI: 10.1088/2058-7058/13/11/5
- [94] B.-H. Wang, J. Yin, M. Z. Xue, J. I. Wang, G. Zhong, X. Ding, *Dibenzothiophene-5,5-dioxide-containing PPV based copolymer as green-blue electroluminescent material*. *Synth. Met.* **2003**, 132, 191-195. DOI: 10.1016/S0379-6779(02)00445-9
- [95] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. D. Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund, W. R. Salaneck, *Electroluminescence in conjugated polymers*. *Nature* **1999**, 397, 121-128. DOI: 10.1038/16393
- [96] K. Y. Law, *Organic photoconductive materials: recent trends and developments*. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 449-486. DOI: 10.1021/cr00017a020
- [97] L. J. Lindgren, F. Zhang, M. Andersson, S. Barrau, S. Hellstrom, W. Mammo, E. Perzon, O. Inganas, M. R. Andersson, *Synthesis, Characterization, and Devices of a Series of Alternating Copolymers for Solar Cells*. *Chem. Mater.* **2009**, 21, 3491-3502. DOI: 10.1021/cm802949g
- [98] S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells*. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1324-1338. DOI: 10.1021/cr050149z
- [99] A. M. Saxman, R. Liepins, M. Aldissi, *Polyacetylene: Its synthesis, doping and structure*. *Prog. Polym. Sci.* **1985**, 11, 57-89. DOI: 10.1016/0079-6700(85)90008-5
- [100] S. Rasmussen, *On the Origin of 'Synthetic Metals'*. *Mater. Today* **2016**, 19, 244-245. DOI: 10.1016/j.mattod.2016.03.001
- [101] M. Hatano, S. Kambara, S. Okamoto, *Paramagnetic and electric properties of polyacetylene*. *J. Polym. Sci.* **1961**, 51, S26-S29. DOI: 10.1002/pol.1961.1205115623
- [102] V. Tabacik, M. J. M. Abadie, *Formation of trans and cis polyacetylenes during Ziegler-Natta polymerization of acetylene*. *Eur. Polym. J.* **1988**, 24, 1013-1014. DOI: 10.1016/0014-3057(88)90187-5
- [103] T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution*. *J. Polym. Sci.* **1974**, 12, 11-20. DOI: 10.1002/pol.1974.170120102

- [104] K. Tanaka, T. Koike, K. Ohzeki, K. Yoshikawa, T. Yamabe, *Photoisomerization of cis-polyacetylene*. *Solid State Commun.* **1983**, *47*, 127-129. DOI: 10.1016/0038-1098(83)90623-3
- [105] A. G. MacDiarmid, R. J. Mammone, R. B. Kaner, L. Porter, R. Pethig, A. J. Heeger, D. R. Rosseinsky, R. J. Gillespie, P. Day, *The concept of 'doping' of conducting polymers: the role of reduction potentials*. *Philos. Trans. R. Soc. A* **1985**, *314*, 3-15. DOI: 10.1098/rsta.1985.0004
- [106] H. Nederstedt, P. Jannasch, *Synthesis, Phase Structure, and Ion Conductivity of Poly(p-phenylene) Functionalized with Lithium Trifluoromethanesulfonimide and Tetra(ethylene Oxide) Side Chains*. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3*, 9066-9075. DOI: 10.1021/acsaem.0c01455
- [107] M. C. Scharber, N. S. Sariciftci, *Low Band Gap Conjugated Semiconducting Polymers*. *Adv. Mater. Technol.* **2021**, *6*, 2000857. DOI: 10.1002/admt.202000857
- [108] W. P. Su, J. R. Schrieffer, *Soliton Dynamics in Polyacetylene*. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1980**, *77*, 5626-5629. DOI: 10.1073/pnas.77.10.5626
- [109] D. Gontier, A. E. K. Kouande, É. Séré, *Phase Transition in the Peierls Model for Polyacetylene*. *Ann. Henri Poincaré* **2023**, *24*, 3945-3966. DOI: 10.1007/s00023-023-01299-w
- [110] N. K. C. S. Rout, *Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications*. *RSC Adv.* **2021**, *11*, 5659-5697. DOI: 10.1039/D0RA07800J
- [111] H. Matilla, *Intelligent Textiles and Clothing*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, **2006**.
- [112] J. Liu, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Acetylenic Polymers: Syntheses, Structures, and Functions*. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5799-5867. DOI: 10.1021/cr900149d
- [113] X. Wang, J. Z. Sun, B. Z. Tang, *Poly(disubstituted acetylene)s: Advances in polymer preparation and materials application*. *Prog. Polym. Sci.* **2018**, *79*, 98-120. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2017.11.004
- [114] M. Shiotsuki, F. Sanda, T. Masuda, *Polymerization of substituted acetylenes and features of the formed polymers*. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 1044-1058. DOI: 10.1039/C0PY00333F
- [115] M. A. Casado, A. Fazal, L. A. Oro, *Rhodium-Catalyzed Polymerization of Phenylacetylene and its Derivatives*. *Arab. J. Sci. Eng.* **2013**, *38*, 1631-1646. DOI: 10.1007/s13369-013-0619-9
- [116] Y. Tanabe, H. Kyotani, K. Akagi, H. Shirakawa, *Mechanism of Cis-Trans Thermal Isomerization of Polyacetylene*. *Macromolecules* **1995**, *28*, 4173-4178. DOI: 10.1021/ma00116a018
- [117] J. C. W. Chien, F. E. Karasz, G. E. Wnek, *Soliton formation and cis trans isomerization in polyacetylene*. *Nature* **1980**, *285*, 390-392. DOI: 10.1038/285390a0

- [118] R. Mülhaupt, *Catalytic Polymerization and Post Polymerization Catalysis Fifty Years After the Discovery of Ziegler's Catalysts*. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 289-327. DOI: 10.1002/macp.200290085
- [119] T. Masuda, N. Sasaki, T. Higashimura, *Polymerization of Phenylacetylenes. III. Structure and Properties of Poly(phenylacetylene)s Obtained by WCL6 or MoCl5*. *Macromolecules* **1975**, *8*, 717-721. DOI: 10.1021/ma60048a009
- [120] T. J. Katz, S. M. Hacker, R. D. Kendrick, C. S. Yannoni, *Mechanisms of phenylacetylene polymerization by molybdenum and titanium initiators*. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2182-2183. DOI: 10.1021/ja00293a065
- [121] P. Jean-Louis Hérisson, Y. Chauvin, *Catalyse de transformation des oléfines par les complexes du tungstène. II. Télomérisation des oléfines cycliques en présence d'oléfines acycliques*. *Macromol. Chem. Phys.* **1971**, *141*, 161-176. DOI: 10.1002/macp.1971.021410112
- [122] J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Functional Polyacetylenes*. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 745-754. DOI: 10.1021/ar040012f
- [123] B. T. Luppi, A. V. Muralidharan, N. Ostermann, I. T. Cheong, M. J. Ferguson, I. Siewert, E. Rivard, *Redox-Active Heteroatom-Functionalized Polyacetylenes*. *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e202114586; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202114586. DOI: 10.1002/ange.202114586
- [124] C. B. Gorman, E. J. Ginsburg, M. J. Sailor, J. S. Moore, T. H. Jozefiak, N. S. Lewis, R. H. Grubbs, S. R. Marder, J. W. Perry, *Substituted polyacetylenes through the ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of substituted cyclooctatetraenes: A route into soluble polyacetylene*. *Synth. Met.* **1991**, *41*, 1033-1038. DOI: 10.1016/0379-6779(91)91550-T
- [125] E. J. Park, S. Y. Lee, A. Canlier, T. S. Hwang, *Controlled Dehydrochlorination of Poly(vinyl chloride) for Fabrication of Membranes with Polyacetylene-Like Structure: XPS Analysis and Ion Exchange Membrane Discussion*. *Macromol. Res.* **2019**, *27*, 33-47. DOI: 10.1007/s13233-019-7011-x
- [126] G. O'Rourke, T. Hennebel, M. Stalpaert, A. Skorynina, A. Bugaev, K. Janssens, L. Van Emelen, V. Lemmens, R. De Oliveira Silva, C. Colemonts, P. Gabriels, D. Sakellariou, D. De Vos, *Catalytic tandem dehydrochlorination–hydrogenation of PVC towards valorisation of chlorinated plastic waste*. *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 4401-4412. DOI: 10.1039/D3SC00945A
- [127] M. Aldissi, *Review of the synthesis of polyacetylene and its stabilization to ambient atmosphere*. *Synth. Met.* **1984**, *9*, 131-141. DOI: 10.1016/0379-6779(84)90052-3
- [128] T. Masuda, *Substituted polyacetylenes*. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2007**, *45*, 165-180. DOI: 10.1002/pola.21782
- [129] T. Taniguchi, T. Yoshida, K. Echizen, K. Takayama, T. Nishimura, K. Maeda, *Facile and Versatile Synthesis of End-Functionalized Poly(phenylacetylene)s: A Multicomponent Catalytic*

- System for Well-Controlled Living Polymerization of Phenylacetylenes*. *Angew. Chem.* **2020**, *134*, e202202676; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 8670-8680. DOI: 10.1002/anie.202000361
- [130] S. Sakamoto, T. Taniguchi, Y. Sakata, S. Akine, T. Nishimura, K. Maeda, *Rhodium(I) Complexes Bearing an Aryl-Substituted 1,3,5-Hexatriene Chain: Catalysts for Living Polymerization of Phenylacetylene and Potential Helical Chirality of 1,3,5-Hexatrienes*. *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 22375-22380; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 22201-22206. DOI: 10.1002/ange.202108032
- [131] Y. Misumi, T. Masuda, *Living Polymerization of Phenylacetylene by Novel Rhodium Catalysts. Quantitative Initiation and Introduction of Functional Groups at the Initiating Chain End*. *Macromolecules* **1998**, *31*, 7572-7573. DOI: 10.1021/ma981265p
- [132] M. Miyairi, T. Taniguchi, T. Nishimura, K. Maeda, *Facile Synthesis of Linear and Cyclic Poly(diphenylacetylene)s by Molybdenum and Tungsten Catalysis*. *Angew. Chem.* **2023**, *135*, e202302332; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202302332. DOI: 10.1002/ange.202302332
- [133] T. Sakaguchi, H. Shimada, T. Hashimoto, *Metathesis polymerization of monomers containing two diphenylacetylene units: synthesis and properties of poly(diphenylacetylene)s bearing diphenylacetylene units on the side chain*. *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 6471-6478. DOI: 10.1039/D0PY01182G
- [134] J. R. Castanon, N. Sano, M. Shiotsuki, F. Sanda, *New Approach to the Polymerization of Disubstituted Acetylenes by Bulky Monophosphine-Ligated Palladium Catalysts*. *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 51-54. DOI: 10.1021/mz400562m
- [135] S. O. Ojwach, I. A. Guzei, J. Darkwa, S. F. Mapolie, *Palladium complexes of multidentate pyrazolylmethyl pyridine ligands: Synthesis, structures and phenylacetylene polymerization*. *Polyhedron* **2007**, *26*, 851-861. DOI: 10.1016/j.poly.2006.09.007
- [136] T. Katsumata, M. Shiotsuki, F. Sanda, X. Sauvage, L. Delaude, T. Masuda, *Polymerization of ortho-Substituted Phenylacetylenes with Well-Defined Ruthenium-Alkylidene Catalysts and Related Metathesis Initiators*. *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 1891-1902. DOI: 10.1002/macp.200900245
- [137] W. Buchowicz, W. Wojtczak, A. Pietrzykowski, A. Lupa, L. B. Jerzykiewicz, A. Makal, K. Woźniak, *Synthesis, Structure, and Polymerization Activity of Cyclopentadienylnickel(II) N-Heterocyclic Carbene Complexes: Selective Cross-Metathesis in Metal Coordination Spheres*. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 648-656. DOI: 10.1002/ejic.200900843
- [138] K. Echizen, T. Taniguchi, T. Nishimura, K. Maeda, *Well-Controlled Living Polymerization of Phenylacetylenes in Water: Synthesis of Water-Soluble Stereoregular Telechelic Poly(phenylacetylene)s*. *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e202202676; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202202676. DOI: 10.1002/ange.202202676

- [139] N. I. Nikishkin, J. Huskens, W. Verboom, *Highly active and robust rhodium(I) catalyst for the polymerization of arylacetylenes in polar and aqueous medium under air atmosphere*. *Polymer* **2013**, *54*, 3175-3181. DOI: 10.1016/j.polymer.2013.04.028
- [140] R. J. Kern, *Preparation and properties of isomeric polyphenylacetylenes*. *J. Polym. Sci.* **1969**, *7*, 621-631. DOI: 10.1002/pol.1969.150070216
- [141] M. G. Mayershofer, O. Nuyken, *Living polymerization of substituted acetylenes*. *J. Polym. Sci.* **2005**, *43*, 5723-5747. DOI: 10.1002/pola.20993
- [142] M. Tabata, W. Yang, K. Yokota, *Polymerization of m-Chlorophenylacetylene Initiated by [Rh(norbornadiene)Cl]₂-Triethylamine Catalyst Containing Long-Lived Propagation Species*. *Polym. J.* **1990**, *22*, 1105-1107. DOI: 10.1295/polymj.22.1105
- [143] I. Saeed, M. Shiotsuki, T. Masuda, *Effect of Diene Ligands in the Rhodium-Catalyzed Polymerization of Phenylacetylene*. *Macromolecules* **2006**, *39*, 8977-8981. DOI: 10.1021/ma061689g
- [144] K. Kanki, Y. Misumi, T. Masuda, *Remarkable Cocatalytic Effect of Organometallics and Rate Control by Triphenylphosphine in the Rh-Catalyzed Polymerization of Phenylacetylene*. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2384-2386. DOI: 10.1021/ma981681+
- [145] Y. Goldberg, H. Alper, *Polymerisation of phenylacetylene catalysed by a zwitterionic rhodium(I) complex under hydrosilylation conditions*. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1209-1210. DOI: 10.1039/C39940001209
- [146] M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, *POLYMERIZATION INITIATED BY ELECTRON TRANSFER TO MONOMER. A NEW METHOD OF FORMATION OF BLOCK POLYMERS¹*. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2656-2657. DOI: 10.1021/ja01592a101
- [147] O. W. Webster, *Living Polymerization Methods*. *Science* **1991**, *251*, 887-893. DOI: 10.1126/science.251.4996.887
- [148] Y. Kishimoto, P. Eckerle, T. Miyatake, T. Ikariya, R. Noyori, *Living Polymerization of Phenylacetylenes Initiated by Rh(C.tplbond.CC6H5)(2,5-norbornadiene)[P(C6H5)₃]₂*. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12131-12132. DOI: 10.1021/ja00105a095
- [149] Y. Misumi, K. Kanki, M. Miyake, T. Masuda, *Living polymerization of phenylacetylene by rhodium-based ternary catalysts, (diene)Rh(I) complex/vinyl lithium/phosphorus ligand. Effects of catalyst components*. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 2239-2244. DOI: 10.1002/1521-3935(20001101)201:17<2239::Aid-macp2239>3.0.Co;2-p
- [150] K. Echizen, T. Taniguchi, T. Nishimura, K. Maeda, *Synthesis of Stereoregular Telechelic Poly(phenylacetylene)s: Facile Terminal Chain-End Functionalization of Poly(phenylacetylene)s by Terminative Coupling with Acrylates and Acrylamides in Rhodium-Catalyzed Living Polymerization of Phenylacetylenes*. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 3604-3612. DOI: 10.1021/jacs.1c00150

- [151] K. Ito, T. Taniguchi, T. Nishimura, K. Maeda, *Well-Controlled Living Polymerization of N-Propargylamides and Their Derivatives by Rhodium Catalysis*. *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e202117234; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202117234. DOI: 10.1002/ange.202117234
- [152] J. Liu, J. W. Y. Lam, B. Zhong Tang, *Synthesis and Functionality of Substituted Polyacetylenes*, **2010**.
- [153] B. Z. Tang, H. Z. Chen, R. S. Xu, J. W. Y. Lam, K. K. L. Cheuk, H. N. C. Wong, M. Wang, *Structure–Property Relationships for Photoconduction in Substituted Polyacetylenes*. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 213-221. DOI: 10.1021/cm990552k
- [154] J. W. Y. Lam, Y. Dong, H. S. Kwok, B. Z. Tang, *Light-Emitting Polyacetylenes: Synthesis and Electrooptical Properties of Poly(1-phenyl-1-alkyne)s Bearing Naphthyl Pendants*. *Macromolecules* **2006**, *39*, 6997-7003. DOI: 10.1021/ma0612576
- [155] S. Wang, D. Hu, X. Guan, S. Cai, G. Shi, Z. Shuai, J. Zhang, Q. Peng, X. Wan, *Brightening up Circularly Polarized Luminescence of Monosubstituted Polyacetylene by Conformation Control: Mechanism, Switching, and Sensing*. *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 22089-22097; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 21918-21926. DOI: 10.1002/ange.202108010
- [156] W. Z. Yuan, H. Zhao, X. Y. Shen, F. Mahtab, J. W. Y. Lam, J. Z. Sun, B. Z. Tang, *Luminogenic Polyacetylenes and Conjugated Polyelectrolytes: Synthesis, Hybridization with Carbon Nanotubes, Aggregation-Induced Emission, Superamplification in Emission Quenching by Explosives, and Fluorescent Assay for Protein Quantitation*. *Macromolecules* **2009**, *42*, 9400-9411. DOI: 10.1021/ma9012169
- [157] B. Z. Tang, N. Kotera, *Synthesis of optically active polyacetylene containing an asymmetric silicon by using organotransition-metal complexes as catalysts*. *Macromolecules* **1989**, *22*, 4388-4390. DOI: 10.1021/ma00201a040
- [158] R. Rodríguez, E. Quiñoá, R. Riguera, F. Freire, *Architecture of Chiral Poly(phenylacetylene)s: From Compressed/Highly Dynamic to Stretched/Quasi-Static Helices*. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9620-9628. DOI: 10.1021/jacs.6b04834
- [159] F. Freire, E. Quiñoá, R. Riguera, *Chiral nanostructure in polymers under different deposition conditions observed using atomic force microscopy of monolayers: poly(phenylacetylene)s as a case study*. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 481-492. DOI: 10.1039/C6CC05598B
- [160] M. Reggelin, S. Doerr, M. Klussmann, M. Schultz, M. Holbach, *Helically chiral polymers: A class of ligands for asymmetric catalysis*. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2004**, *101*, 5461-5466. DOI: doi:10.1073/pnas.0307443101
- [161] A. Kreiter, *Vinyl-Rhodium-katalysierte Polymerisation von Aminosäure-funktionalisierten Phenylacetylenen*, Dissertation, TU Darmstadt, **2017**.

- [162] M. Chen, G. Hu, T. Shen, H. Zhang, J. Z. Sun, B. Z. Tang, *Applications of Polyacetylene Derivatives in Gas and Liquid Separation*. *Molecules* **2023**, *28*, 2748. DOI: 10.3390/molecules28062748
- [163] T. Masuda, E. Isobe, T. Higashimura, K. Takada, *Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne]: a new high polymer synthesized with transition-metal catalysts and characterized by extremely high gas permeability*. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7473-7474. DOI: 10.1021/ja00363a061
- [164] C. C. C. Johansson Seechurn, M. O. Kitching, T. J. Colacot, V. Snieckus, *Palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen: eine historische Perspektive im Kontext der Nobel-Preise 2010*. *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5150-5174; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5062-5085. DOI: 10.1002/ange.201107017
- [165] N. Miyaura, A. Suzuki, *Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds*. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483. DOI: 10.1021/cr00039a007
- [166] A. Suzuki, *Carbon-carbon bonding made easy*. *Chem. Commun.* **2005**, *2005*, 4759-4763. DOI: 10.1039/B507375H
- [167] E. Merkul, E. Schäfer, T. J. J. Müller, *Rapid synthesis of bis(hetero)aryls by one-pot Masuda borylation-Suzuki coupling sequence and its application to concise total syntheses of meridianins A and G*. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 3139-3141. DOI: 10.1039/C1OB05310H
- [168] N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Phenylboronic Acid with Haloarenes in the Presence of Bases*. *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513-519. DOI: 10.1080/00397918108063618
- [169] A. Biffis, P. Centomo, A. Del Zotto, M. Zecca, *Pd Metal Catalysts for Cross-Couplings and Related Reactions in the 21st Century: A Critical Review*. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 2249-2295. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00443
- [170] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines*. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467-4470. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)91094-3
- [171] R. D. Stephens, C. E. Castro, *The Substitution of Aryl Iodides with Cuprous Acetylides. A Synthesis of Tolanes and Heterocyclics*. *J. Phys. Chem.* **1963**, *28*, 3313-3315. DOI: 10.1021/jo01047a008
- [172] A. Noonikara-Poyil, S. G. Ridlen, I. Fernández, H. V. R. Dias, *Isolable acetylene complexes of copper and silver*. *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 7190-7203. DOI: 10.1039/D2SC02377F
- [173] K. S. Sindhu, G. Anilkumar, *Recent advances and applications of Glaser coupling employing greener protocols*. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 27867-27887. DOI: 10.1039/C4RA02416H
- [174] L. Cassar, *Synthesis of aryl- and vinyl-substituted acetylene derivatives by the use of nickel and palladium complexes*. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 253-257. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)94048-8

- [175] R. Chinchilla, C. Nájera, *Recent advances in Sonogashira reactions*. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5084-5121. DOI: 10.1039/C1CS15071E
- [176] K. Masanori, K. Masayuki, M. Toshihiko, *PALLADIUM-CATALYZED AROMATIC AMINATION OF ARYL BROMIDES WITH N,N-DI-ETHYLAMINO-TRIBUTYL TIN*. *Chem. Lett.* **1983**, *12*, 927-928. DOI: 10.1246/cl.1983.927
- [177] A. S. Guram, S. L. Buchwald, *Palladium-Catalyzed Aromatic Aminations with in situ Generated Aminostannanes*. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7901-7902. DOI: 10.1021/ja00096a059
- [178] F. Paul, J. Patt, J. F. Hartwig, *Palladium-catalyzed formation of carbon-nitrogen bonds. Reaction intermediates and catalyst improvements in the hetero cross-coupling of aryl halides and tin amides*. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5969-5970. DOI: 10.1021/ja00092a058
- [179] M. R. Netherton, G. C. Fu, *Air-Stable Trialkylphosphonium Salts: Simple, Practical, and Versatile Replacements for Air-Sensitive Trialkylphosphines. Applications in Stoichiometric and Catalytic Processes*. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 4295-4298. DOI: 10.1021/ol016971g
- [180] F. Khan, M. Dlugosch, X. Liu, M. G. Banwell, *The Palladium-Catalyzed Ullmann Cross-Coupling Reaction: A Modern Variant on a Time-Honored Process*. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 1784-1795. DOI: 10.1021/acs.accounts.8b00169
- [181] F. Ullmann, J. Bielecki, *Ueber Synthesen in der Biphenylreihe*. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, *34*, 2174-2185. DOI: 10.1002/cber.190103402141
- [182] F. Ullmann, P. Sponagel, *Ueber die Phenylirung von Phenolen*. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, *38*, 2211-2212. DOI: 10.1002/cber.190503802176
- [183] C. Sambriago, S. P. Marsden, A. J. Blacker, P. C. McGowan, *Copper catalysed Ullmann type chemistry: from mechanistic aspects to modern development*. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3525-3550. DOI: 10.1039/C3CS60289C
- [184] I. Goldberg, *Ueber Phenylirungen bei Gegenwart von Kupfer als Katalysator*. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906**, *39*, 1691-1692. DOI: 10.1002/cber.19060390298
- [185] Q. Cai, W. Zhou, *Ullmann-Ma Reaction: Development, Scope and Applications in Organic Synthesis†*. *Chin. J. Chem.* **2020**, *38*, 879-893. DOI: 10.1002/cjoc.202000075
- [186] R. Akhtar, A. F. Zahoor, M. Irfan, T. H. Bokhari, A. ul Haq, *Recent green synthetic approaches toward Ullmann reaction: a review*. *Chem. Pap.* **2022**, *76*, 7275-7293. DOI: 10.1007/s11696-022-02424-5
- [187] F. Monnier, M. Taillefer, *Katalytische C-C-, C-N- und C-O-Ullmann-Kupplungen*. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3140-3143; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3096-3099. DOI: 10.1002/ange.200703209
- [188] X. Ribas, I. Güell, *Cu(I)/Cu(III) catalytic cycle involved in Ullmann-type cross-coupling reactions*. *Pure Appl. Chem.* **2014**, *86*, 345-360. DOI: 10.1515/pac-2013-1104

- [189] R. F. Heck, J. P. Nolley, Jr., *Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides*. *J. Phys. Chem.* **1972**, *37*, 2320-2322. DOI: 10.1021/jo00979a024
- [190] M. Tsutomu, M. Kunio, O. Atsumu, *Arylation of Olefin with Aryl Iodide Catalyzed by Palladium*. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 581-581. DOI: 10.1246/bcsj.44.581
- [191] M. Stephan, B. Stute, E. von Lieres, T. J. J. Müller, *Consecutive Three-Component Synthesis of Phenothiazine-Based Merocyanines – Bayesian Optimization, Electronic properties, and DSSC Characteristics***. *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, *2022*, e202200163. DOI: 10.1002/ejoc.202200163
- [192] F. Wilbert, T. J. J. Müller, *Solid-state fluorescent 3,3-diaryllallylidene indolinones by pseudo-five-component synthesis*. *Dyes Pigm.* **2023**, *213*, 111139. DOI: 10.1016/j.dyepig.2023.111139
- [193] E. J. Corey, P. L. Fuchs, *A synthetic method for formyl→ethynyl conversion (RCHO→RC-CH or RC-CR')*. *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 3769-3772. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)94157-7
- [194] B. Sahu, R. Muruganatham, I. N. N. Namboothiri, *Synthetic and Mechanistic Investigations on the Rearrangement of 2,3-Unsaturated 1,4-Bis(alkylidene)carbenes to Eneidyne*. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *2007*, 2477-2489. DOI: 10.1002/ejoc.200601137
- [195] M. Dhameja, J. Pandey, *Bestmann–Ohira Reagent: A Convenient and Promising Reagent in the Chemical World*. *Asian J. Org. Chem.* **2018**, *7*, 1502-1523. DOI: 10.1002/ajoc.201800051
- [196] J. C. Gilbert, U. Weerasooriya, *Diazoethenes: their attempted synthesis from aldehydes and aromatic ketones by way of the Horner-Emmons modification of the Wittig reaction. A facile synthesis of alkynes*. *J. Phys. Chem.* **1982**, *47*, 1837-1845. DOI: 10.1021/jo00349a007
- [197] S. Ohira, *Methanolysis of Dimethyl (1-Diazo-2-oxopropyl) Phosphonate: Generation of Dimethyl (Diazomethyl) Phosphonate and Reaction with Carbonyl Compounds*. *Synth. Commun.* **1989**, *19*, 561-564. DOI: 10.1080/00397918908050700
- [198] P. Gallant, L. D'Haenens, M. Vandewalle, *An Efficient Preparation and the Intramolecular Cyclopropanation of α -Diazo-3-Ketophosphonates and α -Diazophosphonoacetates*. *Synth. Commun.* **1984**, *14*, 155-161. DOI: 10.1080/00397918408062818
- [199] J. Pietruszka, A. Witt, *Synthesis of the Bestmann-Ohira Reagent*. *Synthesis* **2006**, *2006*, 4266-4268. DOI: 10.1055/s-2006-950307
- [200] T. H. Jepsen, J. L. Kristensen, *In Situ Generation of the Ohira–Bestmann Reagent from Stable Sulfonyl Azide: Scalable Synthesis of Alkynes from Aldehydes*. *J. Phys. Chem.* **2014**, *79*, 9423-9426. DOI: 10.1021/jo501803f

- [201] M. F. Jamali, N. K. Vaishanv, K. Mohanan, *The Bestmann-Ohira Reagent and Related Diazo Compounds for the Synthesis of Azaheterocycles*. *Chem. Rec.* **2020**, *20*, 1394-1408. DOI: 10.1002/tcr.202000091
- [202] M. Hesse, H. Meyer, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2011**.
- [203] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer Verlag, Boston, **2006**.
- [204] M. Kasha, *Characterization of electronic transitions in complex molecules*. *Faraday Discuss.* **1950**, *9*, 14-19. DOI: 10.1039/DF9500900014
- [205] G. G. Stokes, *XXX. On the change of refrangibility of light*. *Philos. Trans. R. Soc. A* **1852**, *142*, 463-562. DOI: 10.1098/rstl.1852.0022
- [206] J. He, J. S. Chen, *The Solvatochromic Materials: A Progress Review*. *Mater. Sci. Forum* **2018**, *914*, 182-192. DOI: MSF.914.182
- [207] M. Levitus, *Tutorial: measurement of fluorescence spectra and determination of relative fluorescence quantum yields of transparent samples*. *Methods Appl. Fluoresc.* **2020**, *8*, 033001. DOI: 10.1088/2050-6120/ab7e10
- [208] L. Porrès, A. Holland, L. O. Pålsson, A. P. Monkman, C. Kemp, A. Beeby, *Absolute measurements of photoluminescence quantum yields of solutions using an integrating sphere*. *J. Fluoresc.* **2006**, *16*, 267-72. DOI: 10.1007/s10895-005-0054-8
- [209] A. M. Striegel, *Size-Exclusion Chromatography: A Twenty-First Century Perspective*. *Chromatographia* **2022**, *85*. DOI: 10.1007/s10337-022-04143-1
- [210] D. Held, P. Kilz, *Size-exclusion chromatography as a useful tool for the assessment of polymer quality and determination of macromolecular properties*. *Chem. Teach. Int.* **2021**, *3*, 77-103. DOI: 10.1515/cti-2020-0024
- [211] P. Hong, S. Koza, E. S. Bouvier, *Size-Exclusion Chromatography for the Analysis of Protein Biotherapeutics and their Aggregates*. *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* **2012**, *35*, 2923-2950. DOI: 10.1080/10826076.2012.743724
- [212] A. M. Al-Somali, K. M. Krueger, J. C. Falkner, V. L. Colvin, *Recycling Size Exclusion Chromatography for the Analysis and Separation of Nanocrystalline Gold*. *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 5903-5910. DOI: 10.1021/ac049355h
- [213] H. Yuan, L. Zhang, W. Zhang, Z. Liang, Y. Zhang, *Columns switch recycling size exclusion chromatography for high resolution protein separation*. *J. Chrom. A* **2009**, *1216*, 7024-32. DOI: 10.1016/j.chroma.2009.08.065
- [214] T. Meyer, R. Krug, T. J. J. Müller, *Three-Component Suzuki-Knoevenagel Synthesis of Merocyanine Libraries and Correlation Analyses of Their Oxidation Potentials and Optical Band Gaps*. *Molecules* **2021**, *26*, 5149. DOI: 10.3390/molecules26175149

- [215] B. K. Börüşah, T. J. J. Müller, *Efficient Synthesis of a 2-Decyl-tetradecyl Substituted 7-Bromophenothiazine-3-carbaldehyde Building Block for Functional Dyes*. *Organics* **2022**, *3*, 502-506. DOI: 10.3390/org3040033
- [216] T. Meyer, R. Krug, T. J. J. Müller, *Three-Component Suzuki-Knoevenagel Synthesis of Merocyanine Libraries and Correlation Analyses of Their Oxidation Potentials and Optical Band Gaps*. *Molecules* **2021**, *26*. DOI: 10.3390/molecules26175149
- [217] M. Hauck, *Phenothiazin als Donorkomponente in kreuzförmigen Fluorophoren, symmetrischen Triaden und Merocyaninen* Düsseldorf, **2010**.
- [218] M. Hauck, M. Stolte, J. Schönhaber, H.-G. Kuball, T. J. J. Müller, *Synthesis, Electronic, and Electro-Optical Properties of Emissive Solvatochromic Phenothiazinyl Merocyanine Dyes*. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9984-9998. DOI: 10.1002/chem.201100592
- [219] Christa S. Krämer, Thomas J. J. Müller, *Synthesis and Electronic Properties of Alkynylated Phenothiazines*. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003*, 3534-3548. DOI: 10.1002/ejoc.200300250
- [220] A. Franz, *Funktionale (Oligo)Phenothiazine zum Aufbau von Hybridmaterialien und zur Oberflächenmodifikation.*, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2008**.
- [221] M. Stephan, J. Panther, F. Wilbert, P. Ozog, T. J. J. Müller, *Heck Reactions of Acrolein or Enones and Aryl Bromides – Synthesis of 3-Aryl Propenals or Propenones and Consecutive Application in Multicomponent Pyrazole Syntheses*. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *2020*, 2086-2092. DOI: 10.1002/ejoc.202000066