

**Konsequente sequenziell palladiumkatalysierte
Heck-Vinylierungs-Suzuki-Arylierungs-Ein-Topf-Synthese
von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on und Benzophenon-
Derivaten**

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

Sven Daniel
aus Werl

Düsseldorf, Dezember 2025

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:

Erklärung

Ich versichere an Eides Statt, dass die Dissertation von mir selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“ erstellt worden ist. Die Dissertation wurde in der vorliegenden oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht und ich habe bisher keinen erfolglosen Promotionsversuch unternommen.

Düsseldorf, den

Sven Daniel

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2021 bis Dezember 2025 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.

Publikation

S. Daniel, T. J. J. Müller, *One-Pot Sequential Heck–Suzuki Synthesis of 5-Styryl-9-Hydroxy-1H-phenalen-1-ones with Tunable Optoelectronic Properties*, *Asian J. Org. Chem.*, **2025**, e00621, DOI: 10.1002/ajoc.202500621.

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.

J. Knippschild, Bachelorarbeit, *Neuartige Ein-Topf-Sequenzen zur Herstellung von 9-Hydroxyphenalenon-Konjugaten*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2022**.

Optimierung der Suzuki-Heck-Ein-Topf-Sequenz, Synthese von Verbindung **5a**, **5b**, **5d**, **5e** und **6a**.

V. L. Wuttke, Forschungsarbeit, *Synthese von neuartigen ortho-substituierten Benzophenon-Derivaten mittels Heck-Suzuki-Ein-Topf-Sequenz*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2023**.

L. S. Fernandes, Bachelorarbeit, *Synthese von neuartigen Benzophenon-Derivaten mittels Heck-Suzuki-Ein-Topf-Sequenz*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2023**.

Optimierung und Synthese der Verbindungen **9** und **10**.

Eigenbeteiligung

Teile der Ergebnisse aus Kapitel 3.3.1.4 bis einschließlich Kapitel 3.3.1.12 wurden bereits in einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift veröffentlicht (S. Daniel, T. J. J. Müller, *One-Pot Sequential Heck–Suzuki Synthesis of 5-Styryl-9-Hydroxy-1H-phenalen-1-ones with Tunable Optoelectronic Properties*, *Asian J. Org. Chem.*, **2025**, e00621, DOI: 10.1002/ajoc.202500621).

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:

Tabelle 3.3, Tabelle 3.4, Tabelle 3.5, Tabelle 3.9, Tabelle 3.13, Tabelle 3.14, Tabelle 3.15, Tabelle 3.16, Tabelle 3.17

Schema 3.42

Abb. 3.21, Abb. 3.22, Abb. 3.23, Abb. 3.24, Abb. 3.25, Abb. 3.26, Abb. 3.27, Abb. 3.28, Abb. 3.29, Abb. 3.30, Abb. 3.31, Abb. 3.32, Abb. 3.37, Abb. 3.38, Abb. 3.39, Abb. 3.40, Abb. 3.41, Abb. 3.42

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Thomas J. J. Müller für die Möglichkeit, diese Arbeit in seinem Arbeitskreis anzufertigen und damit an meine zuvor absolvierte Masterarbeit anzuschließen. Ich danke ihm für seine verlässliche Ansprechbarkeit, sein Feedback und das mir entgegengebrachte Vertrauen während der Bearbeitung meiner Dissertation.

Zudem bedanke ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens bei Herrn PD Dr. Klaus Schaper.

Allen wissenschaftlichen und technischen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern danke ich für ihre Unterstützung im Labor- und Institutsalltag, durch die ein reibungsloser Arbeitsablauf möglich war. Insbesondere danke ich Dr. Bernhard Mayer sowie Heidi und Michael Webers für wertvollen Rat, praktische Unterstützung und viele gute Gespräche.

Meinen Bachelorstudenten Julian Knippschild und Lucas Silva Fernandes, sowie meiner Forschungspraktikantin Vivienne Laureen Wuttke danke ich für ihre engagierte Mitarbeit.

Ein Dank geht an Monika Flörke, die als unverzichtbare *Partner in Crime* jeden Laborquatsch souverän begleitet hat. Ihr Humor, ihre Direktheit und ihre verblüffende „Treffsicherheit“ waren dabei oft wertvoller als jede erfolgreiche Säule.

Zudem möchte ich mich beim gesamten Arbeitskreis für die kollegiale und durchweg angenehme Zeit bedanken, die den Laboralltag oft weit über das rein Wissenschaftliche hinaus bereichert hat. Die Atmosphäre im Arbeitskreis habe ich sehr genossen, nicht zuletzt wegen der legendären Spieleabende, an denen insbesondere epische Munchkin-Runden regelmäßig Freundschaften auf die Probe stellten und Regelwerke kreativ gedehnt wurden. Auch die spontanen Partys, Umtrünke und gemeinsamen Feierabendrunden bleiben mir in bester Erinnerung und haben so manche misslungene Reaktion deutlich erträglicher gemacht.

Ein besonderer Gruß geht an die „AK-Gym“-Truppe, mit der ich regelmäßig das Uni-Gym übernahm. Euer einzigartiger Mix aus Motivation, Lärm und leicht verzweifelter „Einer geht noch!“ hat zuverlässig dafür gesorgt, dass nur die Muskeln versagten und nie die Stimmung. Ohne euch wären nicht nur die Wiederholungen schwächer ausgefallen, sondern wahrscheinlich auch die Ergebnisse dieser Arbeit.

Ganz in diesem Sinne verdient auch meine Mensagruppe aka. „die Sekte“ besondere Erwähnung. Mit ihren streng ritualisierten Tischgebeten, Ämtern und Regeln hat sie den Mittagstisch in ein gesellschaftliches Hochamt verwandelt, dem man sich weder entziehen kann noch zu spät erscheinen durfte, ohne soziale Sanktionen zu riskieren.

Meinen Freundinnen und Freunden danke ich für die vielen gemeinsamen Jahre, in denen sie meine Geschichten, meinen Stress und meine Eigenheiten mitgetragen haben. Diese langen Freundschaften haben den Alltag leichter gemacht und für den nötigen Ausgleich gesorgt. Ohne euch wären manche Tage deutlich anstrengender gewesen und viele andere nicht halb so schön.

Meiner Freundin Regina Kohlbecher gilt mein besonderer Dank. Seit jenem Tag, an dem sie zum ersten Mal in mein Labor kam, „nur kurz“ eine Chemikalie brauchte und wir seither plötzlich verknüpfter waren, als es jede Kreuzkupplung es jemals schaffen könnte. Mit ihr habe ich diese Zeit zwischen Labor und Alltagstrubel gemeistert. Ich schätze ihre Geduld, ihr ehrliches Hinterfragen und die Weise, wie sie mich sowohl bei wissenschaftlichem Chaos als auch im ganz normalen Leben im richtigen Moment motiviert oder einfach zum Lachen bringt.

Mein letzter und größter Dank gilt meinen Eltern und Großeltern, deren Unterstützung ich mit jedem Jahr stärker schätze und deren Rückhalt mich durch sämtliche Höhen und Tiefen getragen hat. Für all das bin ich euch tief dankbar.

„Happiness only real when shared“ - Christopher McCandless

„Die Freiheit fällt in Tropfen.“

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	8
Inhaltsverzeichnis	11
Abkürzungsverzeichnis	15
1 Zusammenfassung	17
2 Einleitung und Aufgabenstellung	26
3 Allgemeiner Teil	34
3.1 Methode	34
3.1.1 Ideale Synthese und Multikomponentenreaktionen	34
3.1.2 Suzuki-Kupplung	38
3.1.3 Heck-Reaktion	41
3.1.4 Sonogashira-Kupplung	44
3.1.5 Ringöffnende metathetische Polymerisation (ROMP)	47
3.1.6 Die Grundlagen der Cyclovoltammetrie	52
3.1.7 Die Grundlagen der UV/Vis-Spektroskopie	58
3.1.8 Die Grundlagen der Fluoreszenzspektroskopie	61
3.2 Literaturübersicht	65
3.2.1 Übersicht zu 9-Hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-on	65
3.2.1.1 Synthese von 9-Hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-on	65
3.2.1.2 Derivatisierung von 9-Hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-on	68
3.2.1.3 Eigenschaften von 9-Hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-on	71
3.2.1.3.1 Elektrochemische Eigenschaften von 9-Hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-on	75
3.2.1.3.2 Photophysikalische Eigenschaften von 9-Hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-on	76
3.2.2 Übersicht zu Benzophenon	78
3.2.3 Übersicht zu Stilbenen	83
3.3 Ergebnisse und Diskussion	85
3.3.1 9-Hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-on	85
3.3.1.1 Derivatisierung von 9-Hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-on mittels Heck-Reaktion	85
3.3.1.2 Ein-Top-Sequenz für neuartige 9-Hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-on-Konjugate	88
3.3.1.3 Optimierung der Suzuki-Heck-Ein-Topf-Sequenz	90
3.3.1.4 Optimierung der Heck-Vinylierung-Suzuki-Arylierung-Ein-Topf-Synthese	95
3.3.1.5 Synthese von 5-Vinyl-substituierten 9-Hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-onen (5)	101
3.3.1.6 Strukturaufklärung von 5-Vinyl-substituierten 9-Hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-onen (5)	104

3.3.1.7	Elektrochemische Eigenschaften von 5-Vinylen-substituierten 9-Hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-onen	108
3.3.1.8	Hammett-Korrelationen der elektrochemischen Eigenschaften von 5-Vinylen-substituierten 9-Hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-onen	113
3.3.1.9	Photophysikalische Eigenschaften von 5-Vinylen-substituierten 9-Hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-onen	117
3.3.1.10	Hammett-Korrelation der photophysikalischen Eigenschaften von 5-Vinylen-substituierten 9-Hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-onen	124
3.3.1.11	Solvatochromie Eigenschaften von 5-Vinylen-substituierten 9-Hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-onen	130
3.3.1.12	Quantenchemische Betrachtung von 5-Vinylen-substituierten 9-Hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-onen	140
3.3.1.13	Synthese von Di-Vinylen-substituierten 9-Hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-onen	152
3.3.1.14	Synthese von 5-Stilbenylen-substituierten 9-Hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-onen (6)	154
3.3.1.15	Elektrochemische Eigenschaften von 5-Stilbenylen-substituierten 9-Hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-onen	160
3.3.1.16	Photophysikalische Eigenschaften von 5-Stilbenylen-substituierten 9-Hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-onen	163
3.3.1.17	Aufarbeitung und Isolierung von 9-Hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-on-Konjugaten	164
3.3.2	Polymerisation von 9-Hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-on	170
3.3.2.1	Polymerisation von 9-Hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-on-Konjugaten (7)	170
3.3.2.2	Synthese von Bis(9-hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-on)-Derivate	178
3.3.3	Benzophenon	180
3.3.3.1	Anpassung der Heck-Vinylierung-Suzuki-Arylierung-Ein-Topf-Synthese für Synthese von Benzophenon-Derivaten	180
3.3.3.2	Synthese von <i>ortho</i> -Vinylen-substituierten Benzophenonen (9)	184
3.3.3.3	Strukturaufklärung von <i>ortho</i> -Vinylen-substituierten Benzophenonen (9)	187
3.3.3.4	Photophysikalische Eigenschaften von <i>ortho</i> -Vinylen-substituierten Benzophenonen	190
3.3.3.5	Hammett-Korrelation von <i>ortho</i> -Vinylen-substituierte Benzophenonen	194
3.3.3.6	Quantenchemische Betrachtung von <i>ortho</i> -Vinylen-substituierten Benzophenonen	196
3.3.3.7	Synthese von <i>ortho</i> -Di-Vinylen-substituierten Benzophenonen	201
3.3.3.8	Synthese von <i>ortho</i> -Styryl-substituierten Benzophenonen (10)	204
3.3.3.9	Synthese von <i>ortho</i> -Stilbenylen-substituierten Benzophenonen (11)	207
3.3.3.10	Photophysikalische Eigenschaften <i>ortho</i> -Stilbenylen-substituierter Benzophenonen	209
4	Ausblick	213
4.1	9-Hydroxy-1<i>H</i>-phenalen-1-on	213

4.2	Polymerisation von 9-Hydroxy-1<i>H</i>-phenalen-1-on Konjugaten	215
4.3	Benzophenon	216
5	Experimenteller Teil	218
5.1	Angaben zur Analytik	218
5.2	Synthese der Vorstufen	221
5.2.1	(<i>E</i>)-2-(4-Fluorstyryl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (2a)	221
5.2.2	(<i>E</i>)-1-Fluor-4-styrylbenzol (2b)	222
5.2.3	4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4-vinylphenyl)-1,3,2-dioxaborolan (2c) ^[204]	223
5.2.4	1-Brom-4-((cyclopent-3-en-1-yloxy)methyl)benzen (2d)	224
5.2.5	5-Brom-9-hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-on (3a)	225
5.3	Synthese von 5-(Hetero)aryl-9-hydroxyphenalenonderivate 4	226
5.3.1	9-Hydroxy-5-vinyl-1 <i>H</i> -phenalen-1-on (4a)	226
5.3.2	(<i>E</i>)-9-Hydroxy-5-(2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)vinyl)-1 <i>H</i> -phenalen-1-on (4b)	227
5.3.3	9-Hydroxy-5-(4-vinylphenyl)-1 <i>H</i> -phenalen-1-on (4c)	228
5.3.4	5-(4-Fluorphenyl)-9-hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-on (4d)	230
5.3.5	Allgemeine Synthesevorschrift AS1 zur Herstellung von Aryl-Vinyl-en-substituierten 9-Hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-onen 5 im Ein-Topf-Verfahren	231
5.3.5.1	5-(4-Dimethylaminostyryl)-9-hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-on (5a)	233
5.3.5.2	9-Hydroxy-5-(4-methoxystyryl)-1 <i>H</i> -phenalen-1-on (5b)	234
5.3.5.3	(<i>E</i>)-9-Hydroxy-5-(4-methylstyryl)-1 <i>H</i> -phenalen-1-on (5c)	235
5.3.5.4	(<i>E</i>)-9-Hydroxy-5-styryl-1 <i>H</i> -phenalen-1-on (5d)	236
5.3.5.5	5-(4-Fluorstyryl)-9-hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-on (5e)	237
5.3.5.6	(<i>E</i>)-4-(2-(9-Hydroxy-1-oxo-1 <i>H</i> -phenalen-5-yl)vinyl)benzonnitril (5f)	238
5.3.5.7	(<i>E</i>)-9-Hydroxy-5-(4-nitrostyryl)-1 <i>H</i> -phenalen-1-on (5g)	239
5.3.5.8	(<i>E</i>)-5-(2-Benzoylstyryl)-9-hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-on (5h)	240
5.3.6	Synthese von (<i>E</i>)-9-Hydroxy-5-(4-styrylphenyl)-1 <i>H</i> -phenalen-1-onederivate 6	241
5.3.6.1	5-(4-(4-Fluorstyryl)phenyl)-9-hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-on (6a)	241
5.3.7	Synthese von Monomeren 7.1	242
5.3.7.1	5-(4-Ethynylphenyl)-9-hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-on (7.1a)	242
5.3.7.2	(<i>E</i>)-5-(4-((Cyclopent-3-en-1-yloxy)methyl)styryl)-9-hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-on (7.1b)	243
5.3.7.3	4-((Cyclopent-3-en-1-yloxy)methyl)-1,1'-biphenyl (7.1c)	244
5.3.8	Synthese von Polymeren 7.2	245
5.3.8.1	Poly[5-(4-(ethinyl)phenyl)-9-hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-on] (7.2a)	245
5.3.8.2	Poly[4-((cyclopent-3-en-1-yloxy)methyl)-1,1'-biphenyl] (7.2c)	246
5.3.9	Synthese von bis(9-hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-on)-Derivate 8	247

5.3.9.1	(E)-5,5'-(Ethen-1,2-diyl)bis(9-hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-on) (8a)	247
5.3.9.2	5,5'-((1 <i>E</i> ,1' <i>E</i>)-1,4-Phenylenbis(ethene-2,1-diyl))bis(9-hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-on) (8b)	248
5.4	Synthese von 2-(Hetero)aryl-benzophenonderviaten	249
5.4.1	Allgemeine Synthesevorschrift AS2 zur Herstellung von <i>ortho</i> -aryl-vinylen-substituierten Benzophenonen im Ein-Topf-Verfahren	249
5.4.1.1	(E)-(2-(4-(Dimethylamin)styryl)phenyl)(phenyl)methanon (9a)	251
5.4.1.2	(E)-(2-(4-Hydroxystyryl)phenyl)(phenyl)methanon (9b)	252
5.4.1.3	(E)-(2-(4-Methoxystyryl)phenyl)(phenyl)methanon (9c)	253
5.4.1.4	(E)-(2-(4-Methylstyryl)phenyl)(phenyl)methanon (9d)	254
5.4.1.5	(E)-Phenyl(2-styrylphenyl)methanon (9e)	255
5.4.1.6	(E)-(2-(4-Fluorstyryl)phenyl)(phenyl)methanon (9f)	256
5.4.1.7	(E)-4-(2-Benzoylstyryl)benzonnitril (9g)	257
5.4.1.8	(E)-(2-(4-Nitrostyryl)phenyl)(phenyl)methanon (9h)	258
5.4.1.9	(E)-Phenyl(2-(2-(thiophen-2-yl)vinyl)phenyl)methanon (9i)	259
5.4.2	Allgemeine Synthesevorschriften AS3 zur Herstellung von <i>ortho</i> -styrol-substituierten Benzophenonen im Ein-Topf-Verfahren	260
5.4.2.1	(E)-(2-(2-(4'-(Dimethylamin)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)vinyl)phenyl)(phenyl)methanon (10a)	262
5.4.2.2	(E)-(2-(2-(4'-Hydroxy-[1,1'-biphenyl]-4-yl)vinyl)phenyl)(phenyl)methanon (10b)	263
5.4.2.3	(E)-(2-(2-(4'-Methoxy-[1,1'-biphenyl]-4-yl)vinyl)phenyl)(phenyl)methanon (10c)	264
5.4.2.4	(E)-(2-(2-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)vinyl)phenyl)(phenyl)methanon (10d)	265
5.4.2.5	(E)-(2-(2-(4'-Nitro-[1,1'-biphenyl]-4-yl)vinyl)phenyl)(phenyl)methanon (10e)	266
5.4.2.6	(E)-(2-(2-(2'-Benzoyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)vinyl)phenyl)(phenyl)methanon (10f)	267
5.4.3	Allgemeine Synthesevorschriften AS4 zur Herstellung von <i>ortho</i> -stilben-substituierten Benzophenonen im Ein-Topf-Verfahren	268
5.4.3.1	(E)-(4'-(4-(Dimethylamino)styryl)-[1,1'-biphenyl]-2-yl)(phenyl)methanon (11a)	269
5.4.3.2	(E)-(4'-(4-Methoxystyryl)-[1,1'-biphenyl]-2-yl)(phenyl)methanon (11b)	270
5.4.3.3	(E)-4-(2-(2'-Benzoyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)vinyl)benzonnitril (11c)	271
6	Molekülverzeichnis	272
7	Konkordanzliste	278
8	Literaturverzeichnis	280
9	Anhang	291
9.1	NMR-Spektren	291
9.2	Quantenchemische Rechnungen	325

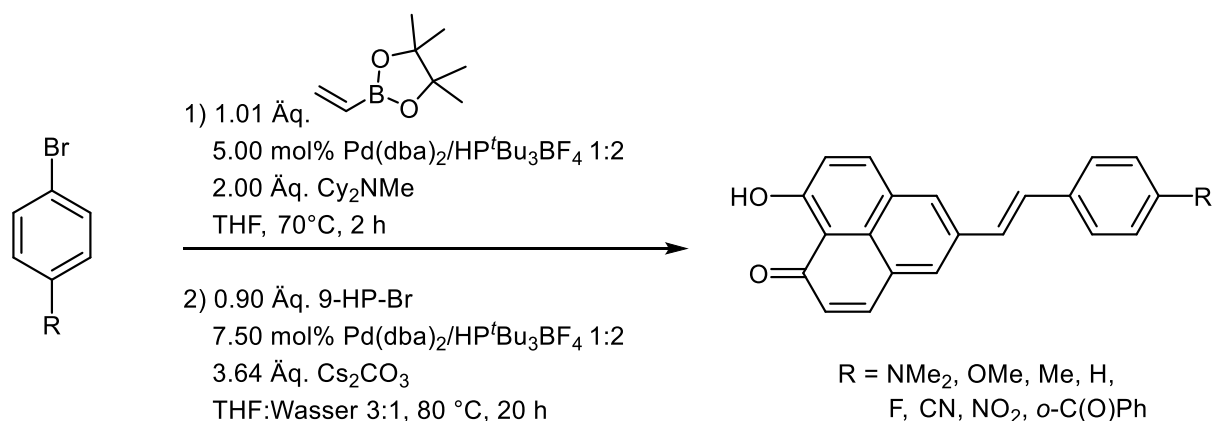
Abkürzungsverzeichnis

9-HP	9-Hydroxyphenalenon
Äq.	Äquivalente
Ar-X	Arylhalogenid
CT	Charge Transfer
CV	Cyclovoltammetrie
DCM	1,2-Dichlormethan
DEPT	distorsionsless enhancement by polarization transfer (NMR-Experiment)
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EA	Elementaranalyse
EI	Elektronenstoßionisation
gef.	gefunden
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (höchstes besetztes Molekülorbital)
[I]	Initiator
IC	<i>Intersystem crossing</i> (Interkombination)
IR	Infrarot
nJ	Kopplungskonstante über <i>n</i> Bindungen
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
[M]	Monomer
MS	Massenspektrometrie
NMR	<i>Nuclear magnetic resonance</i> (Kernspinresonanz)
OLED	<i>Organic Light Emitting Diode</i> (Organische Leuchtdiode)
PCM	polarisierbaren Kontinuumsmodells
PET	photoinduzierter Elektronentransfer
R	Rest
RAFT	Reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungspolymerisation
ROMP	ringöffnende metathetische Polymerisation

RT	Raumtemperatur
S _E Ar	elektrophile aromatische Substitution
Smp.	Schmelzpunkt(-Bereich)
<i>T</i>	Temperatur
TBAC	Acetyltributylcitrat
TBAB	Tetrabutylammoniumbromid
THF	Tetrahydrofuran
UV	ultraviolettes Licht (190-380 nm)
Vis	<i>visible light</i> (sichtbares Licht (380-800 nm))

1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst 5-Vinylen-substituierte 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-one **5** als neue Klasse π -erweiterter Donor-Akzeptor-Systeme zugänglich gemacht. Zentraler Ausgangspunkt für die Synthese der 5-Vinylen-substituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-one **5** ist der bifunktionelle Vinylpinakolester 4,4,5,5-Tetramethyl-2-vinyl-1,3,2-dioxaborolan. Die funktionellen Gruppen, bestehend aus einem Boronsäureester und einer Vinylgruppe, ermöglichen eine palladiumkatalysierte Heck-Vinylierung/Suzuki-Arylierung-Ein-Topf-Sequenz. In dieser wird zunächst die Vinylen-Brücke an ein *para*-substituiertes Arylhalogenid geknüpft und im anschließenden Schritt wird 5-Brom-9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on umgesetzt. Insgesamt konnten acht bislang nicht beschriebene Derivate **5a** - **5h** mit elektronendonierenden (R = NMe₂, OMe, Me), neutralen (R = H) und stark elektronenziehenden Substituenten (R = F, CN, NO₂, *o*-C(O)Ph) in moderaten bis sehr guten Ausbeuten (30 - 91 %) isoliert werden (siehe Schema 1.1). Die Strukturen aller Farbstoffe wurden umfassend spektroskopisch (¹H/¹³C-NMR, DEPT, MS, IR) sowie durch Elementaranalysen charakterisiert.



Schema 1.1: Synthese von 5-Vinylen-substituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-onen mittels Ein-Topf-Heck-Suzuki-Sequenz.

Die elektrochemischen Eigenschaften der 5-Vinylen-substituierte 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-one **5** wurden mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Die Reduktionspotentiale $E_0^{0/-1}$ liegen für alle Verbindungen in einem engen Bereich von -1.65 bis -1.58 V und zeigen nur eine geringe Abhängigkeit vom *para*-Substituenten (siehe Abb. 1.1 (A)). Demgegenüber variieren die Oxidationspotentiale $E_0^{0/+1}$ deutlich zwischen 0.14 V (NMe₂) und 1.01 V (NO₂) und folgen einen klaren Trend (siehe Abb. 1.1 (B)). Starke Donoren senken das Oxidationspotential, während Akzeptoren dieses deutlich in den anodischen Bereich verschieben.

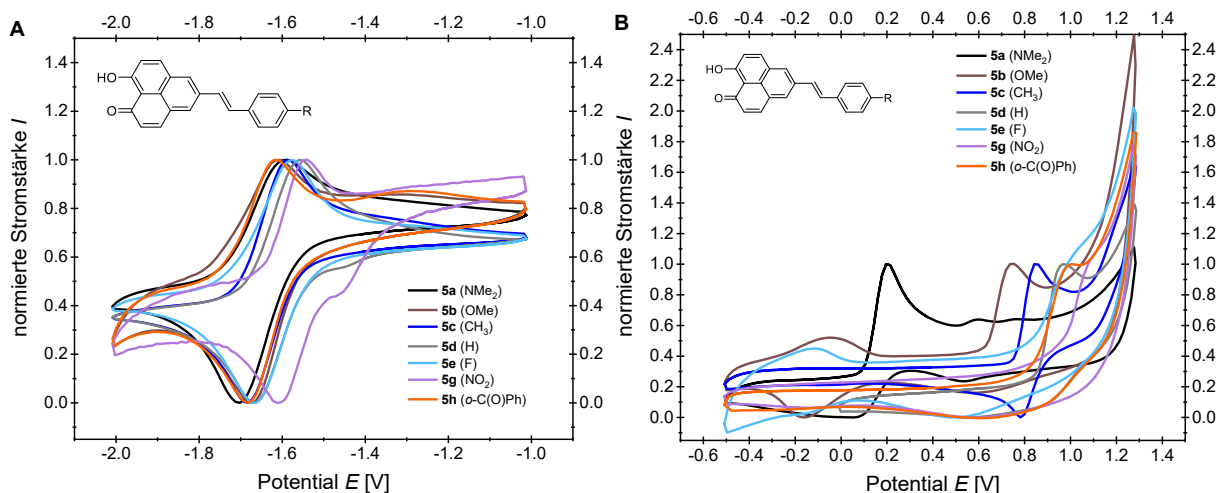


Abb. 1.1: Cyclovoltammogramme von Verbindungen **5a-5h** im kathodischen Bereich (A) und im anodischen Bereich (B) (aufgenommen in Dichlormethan, $T = 298 \text{ K}$, 0.1 M Elektrolyt [ⁿBu₄N][PF₆], $\nu = 0.1 \text{ V/s}$, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode).

Photophysikalisch präsentieren sich die 5-Vinylen-substituierte 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-one **5** als intensiv orange bis dunkelrote Verbindungen mit ausgeprägter Fluoreszenz in Lösung. Die UV/Vis-Spektren zeigen für alle Derivate drei charakteristische Absorptionsbänder um ca. 300 nm, 330 nm und im sichtbaren Bereich zwischen 448 und 492 nm, wobei die Bande bei etwa 330 nm die höchsten molaren Extinktionskoeffizienten aufweist (siehe Abb. 1.2). Die längstwelligsten Banden im sichtbaren Bereich reagieren sensibel auf die Substituenten. Donoren verursachen deutliche bathochrome Verschiebungen, während Akzeptoren zu hypsochromen Verschiebungen führen. Die Emissionsmaxima liegen im Bereich von etwa 500 bis 560 nm mit Stokes-Verschiebungen bis über 3600 cm^{-1} und absoluten Fluoreszenzquantenausbeuten von 5 - 15 %.

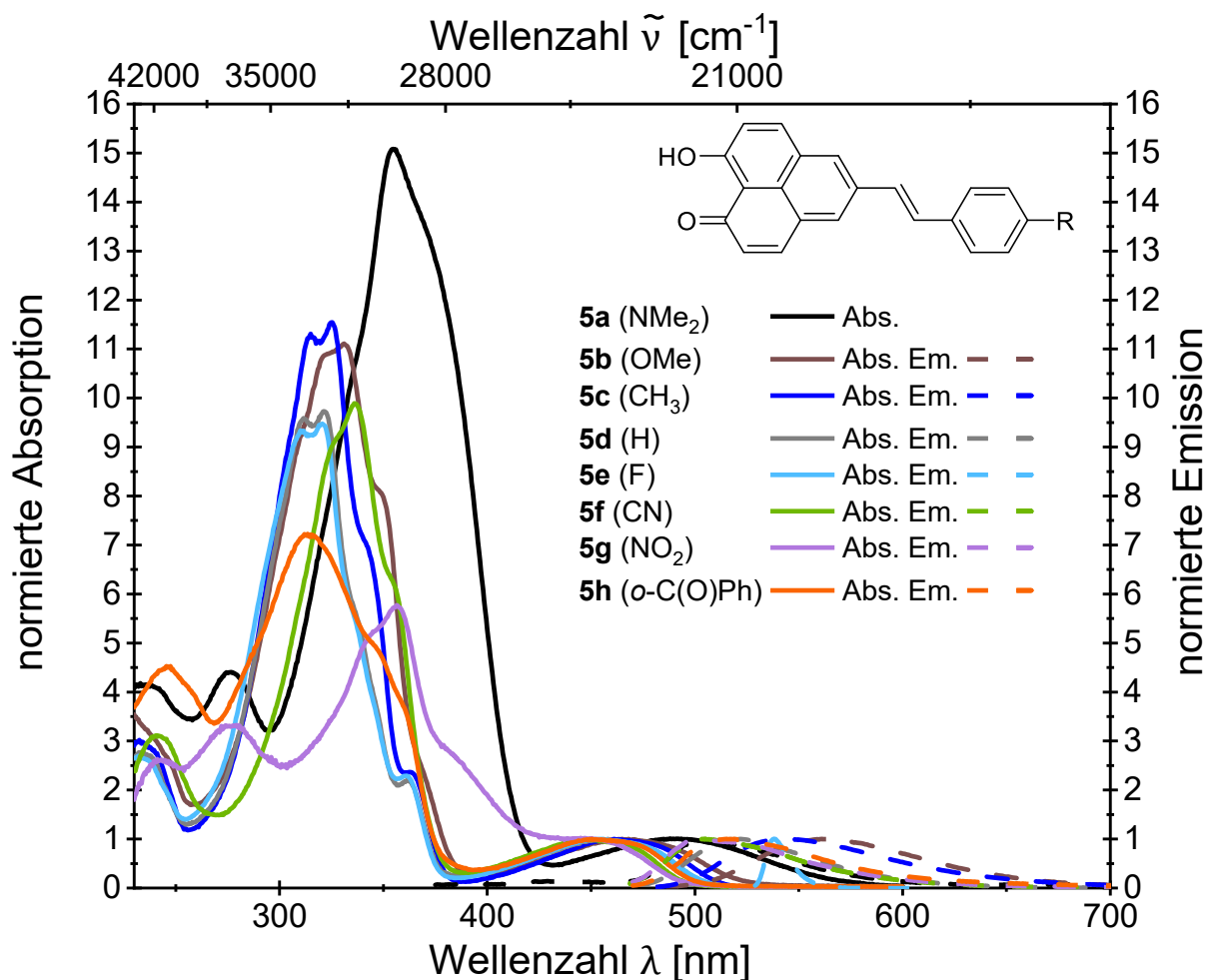


Abb. 1.2: Vergleich der UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektren der 5-Vinylene-substituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-onen (Absorptionsspektren aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293\text{ K}$, $c(\mathbf{5}) = 10^{-5}\text{ M}$ (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293\text{ K}$, $c(\mathbf{5}) = 10^{-6}\text{ M}$ (gestrichelte Linien)).

Die Solvatochromiestudien, die zunächst am Dimethylamino-Derivat **5a** durchgeführt und anschließend mit dem Methoxy-Derivat **5b** vertieft wurden, unterstreichen die starke Polarität des angeregten Zustands und die Empfindlichkeit gegenüber Lösungsmittelwechselwirkungen. Für Verbindung **5a** zeigt sich, dass unpolare und aromatische Lösungsmittel deutlich bathochrom verschobene Emissionsmaxima mit sehr großen Stokes-Verschiebungen bis $\sim 7300\text{ cm}^{-1}$ und ausgeprägter Fluoreszenz liefern, während in stärker polaren Medien zwar gut definierte Absorptionsbanden, aber praktisch keine Emission beobachtet werden. Das Methoxy-Derivat **5b** zeigt ebenfalls eine ausgeprägte positive Solvatochromie der Emission (507 - 562 nm) und einen starken Anstieg der Stokes-Verschiebung mit zunehmender Lösungsmittelpolarität (siehe Abb. 1.3). Zugleich bleiben die Fluoreszenzquantenausbeuten in Lösungsmitteln mittlerer Polarität hoch (bis 0.15), während in hochpolaren Lösungsmitteln die Emission verschwindet.

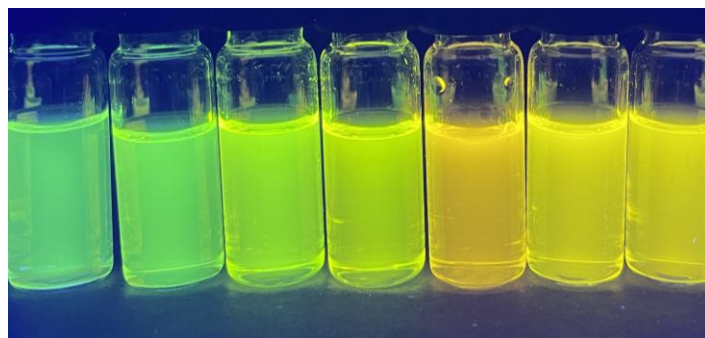
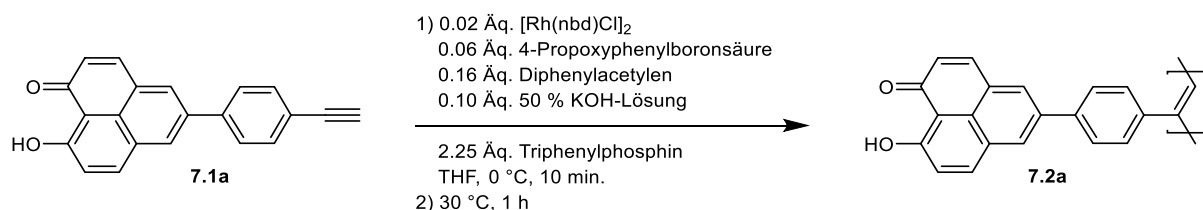


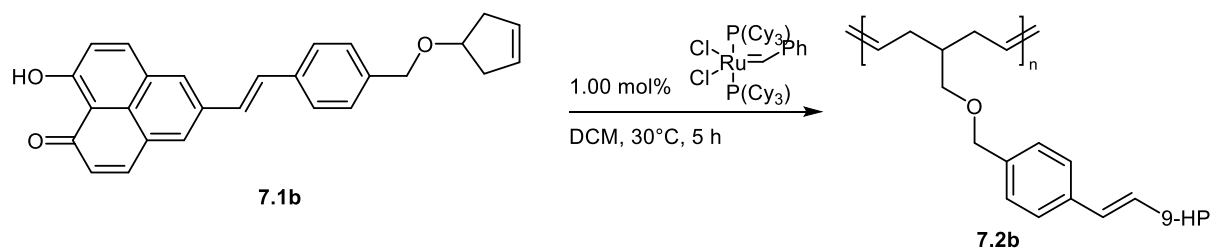
Abb. 1.3: Emissionsverhalten von Derivat **5b** in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität (von links nach rechts: *n*-Pentan, Cyclohexan, Benzol, Toluol, DCM, THF und Ethylacetat; $T = 293\text{ K}$, $c(\mathbf{5b}) = 10^{-6}\text{ M}$, $\lambda_{exc} = 385\text{ nm}$).

Für die Polymerchemie von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on wurden mehrere Strategien verfolgt, die sowohl die Umsetzbarkeit als auch die Grenzen dieses Systems zeigen. Zunächst gelang über eine Suzuki-Kupplung die Synthese des alkinylsubstituierten Monomers **7.1a**, das rhodiumkatalysiert zu Poly(5-(4-ethinylphenyl)-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on) **7.2a** polymerisiert werden konnte (siehe Schema 1.2). Das resultierende Polyacetylen war jedoch in gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich, sodass keine weiterführende Charakterisierung möglich war.



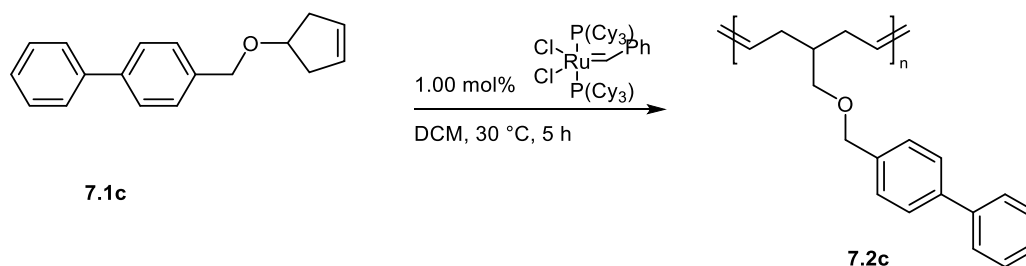
Schema 1.2: Polymerisation von Verbindung **7.1a**

Parallel wurde ein auf ringöffnender metathetischer Polymerisation (ROMP) basierendes Konzept verfolgt. Über eine Williamson-Ethersynthese wurde daher zunächst das cyclopentenhaltige Edukt **2d** (Schema 3.3.25) erhalten und anschließend in einer Heck-Suzuki-Sequenz zu ROMP-Monomer **7.1b** umgesetzt. Aufgrund der unzureichenden Reinheit von Verbindung **7.1b** konnte die geplante ROMP zu Polymer **7.2b** jedoch nicht erfolgreich realisiert werden (siehe Schema 1.3).



Schema 1.3: Polymerisation von Verbindung **7.1b**.

Um die Eignung der ROMP-Bedingungen dennoch zu demonstrieren, wurde ein vereinfachtes Modellsystem etabliert. Aus Verbindung **2d** und Benzolboronsäure wurde das Monomer **7.1c** synthetisiert (Schema 3.3.28) und mit Grubbs-I-Katalysator erfolgreich zu Poly[4-((cyclopent-3-en-1-yloxy)methyl)-1,1'-biphenyl] **7.2c** polymerisiert (siehe Schema 1.4). Die GPC-Analyse ergab M_n von ~ 60500 Da und M_w von ~ 72400 Da, sowie eine Dispersität von $D = \sim 1.2$, was eine gut kontrollierte, lebende ROMP und damit das prinzipielle Potenzial dieser Strategie für funktionalisierte 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on-Polymere belegt.



Schema 1.4: Polymerisation von Verbindung **7.1c**.

Als definierte Alternative zu den schwer kontrollierbaren Polymeren wurden in dieser Arbeit Bis(9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on)-Derivate **8** konzipiert. Diese zweikernigen 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on-Systeme sollen als π -konjugierte Brücken zwischen Metallzentren (z. B. Pd) dienen und so polymerartige Netzwerke mit klar definierter molekularer Architektur ermöglichen (siehe Abb. 1.4)). Gegenüber hochmolekularen Polymeren bieten solche Bis-Derivate den Vorteil einer exakt bekannten Struktur, besser reproduzierbaren Synthesen und der Möglichkeit, Löslichkeit und Eigenschaften gezielt über die Linker-Einheit zu variieren.

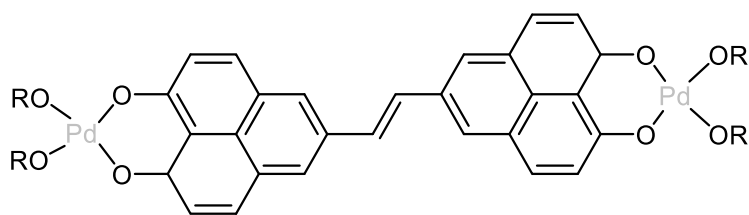


Abb. 1.4: Beispiel eines Palladium koordiniertes Bis(9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on)-Derivats.

Experimentell wurden zwei erste Modellverbindungen realisiert. Zum einen das einfache Ethylen-verbrückte Dimer **8a** und zum anderen das stärker ausgedehnte, *para*-phenyl-verbrückte Dimer **8** (siehe Abb. 1.5). Beide Verbindungen konnten in moderaten Ausbeuten isoliert werden, erwiesen sich jedoch als stark unlösliche, braune Feststoffe, sodass eine vollständige Strukturaufklärung nur über Massenspektrometrie möglich war und weiterführende elektrochemische oder photophysikalische Untersuchungen ausblieben.

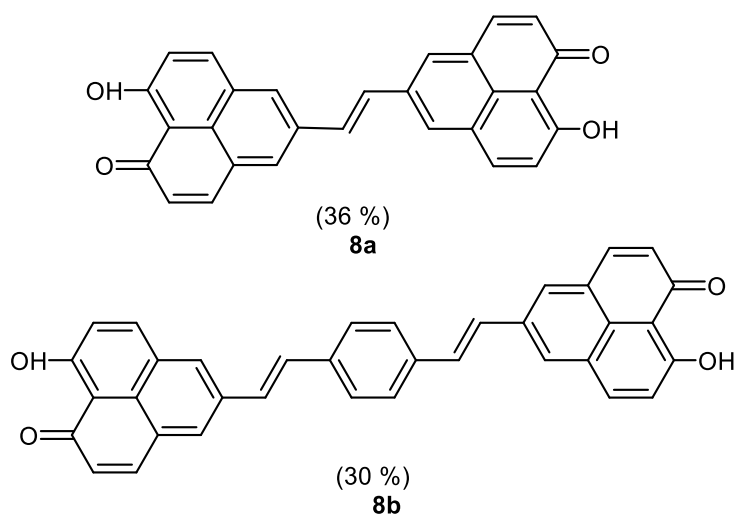
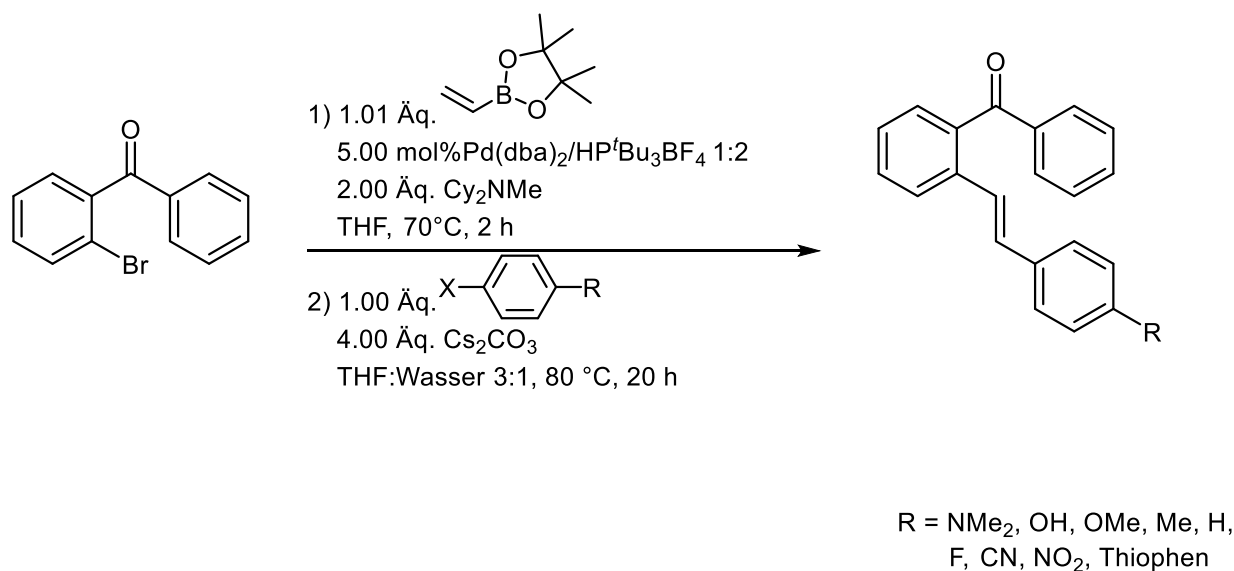


Abb. 1.5: Bis(9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on)-Derivate **8a** und **8b**.

Des Weiteren wurde in dieser Arbeit eine Serie *ortho*-Vinylen-substituierter Benzophenone aufgebaut, die gezielt über die etablierte Ein-Topf-Heck-Vinylierung-Suzuki-Arylierung-Sequenz zugänglich waren. Anhand der Ein-Topf-Sequenz konnten neun, bislang nicht beschriebene *ortho*-Vinylen-substituierte Benzophenone **9a** – **9i** in Ausbeuten zwischen 36 % und 99 % erhalten werden (siehe Schema 1.5).



Schema 1.5: Synthese von *ortho*-Vinylen-substituierten Benzophenonen mittels Ein-Topf-Heck-Vinylierung-Suzuki-Arylierung-Sequenz.

Die photophysikalische Charakterisierung von *ortho*-Vinylen-substituierte Benzophenonen **9** zeigt ein konsistentes, substituentenabhängiges Verhalten (siehe Abb. 1.6). Alle Derivate zeigen zwei Absorptionsbanden mit einer kurzwelligen, substituentenunempfindliche Bande bei ca. 248 - 256 nm und eine zweite, deutlich substituentenabhängige Bande im Bereich von 285 - 360 nm. Die unsubstituierte Referenzverbindung **9e** (R = H) absorbiert bei 290 nm, während starke Donoren wie **9a** (R = NMe₂) die längstwellige Bande ausgeprägt bathochrom bis 360 nm verschieben. Schwächere Donoren (R = OH, OMe, Me) führen zu moderaten Rotverschiebungen (303 – 325 nm). Elektronenziehende Substituenten verhalten sich differenziert. Verbindung **9f** (R = F) bewirkt eine hypsochrome Verschiebung (285 nm), wohingegen Verbindung **9g** (R = CN) und **9h** (R = NO₂) trotz ihres Akzeptorcharakters die Bande bathochrom zu 318 bzw. 350 nm verschieben. Die Emission ist durch eine Substituentenabhängigkeit und zugleich sehr geringe, unterhalb der Nachweisgrenze, Fluoreszenzquantenausbeute gekennzeichnet. Für die fluoreszierenden Vertreter werden Emissionsmaxima zwischen 450 nm (**9e**) und 614 nm (**9a**) beobachtet, wobei zunehmende Donorstärke zu stark bathochrom verschobenen Emissionsbanden führen.

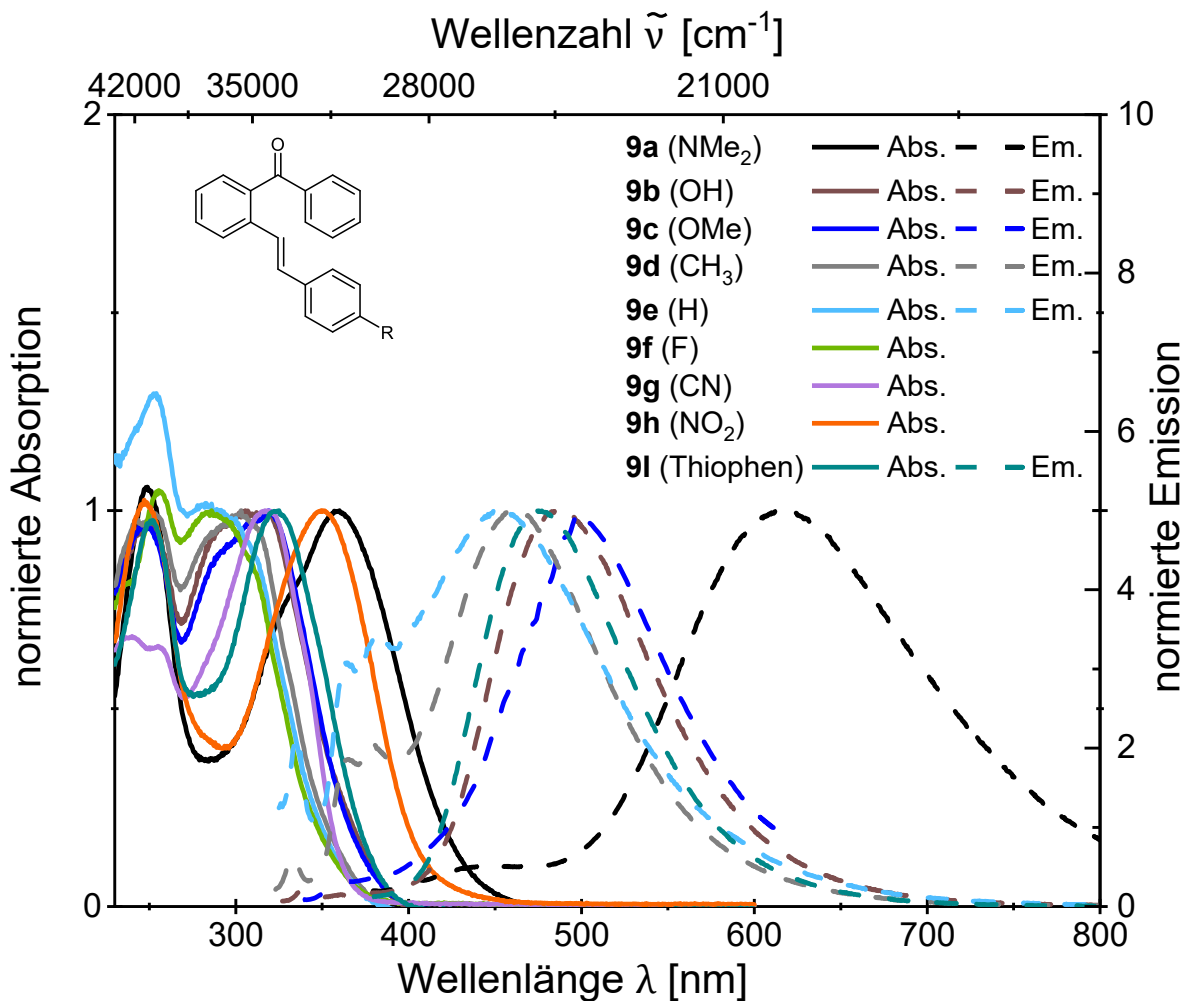
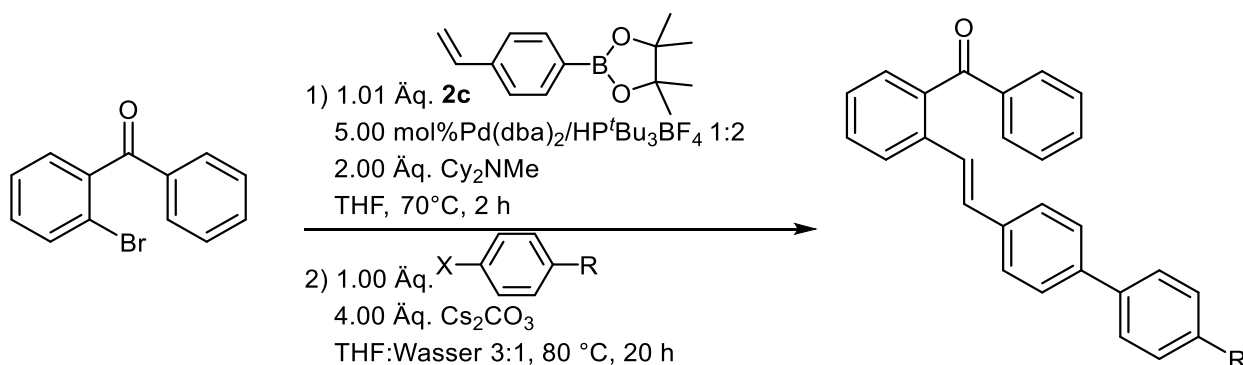


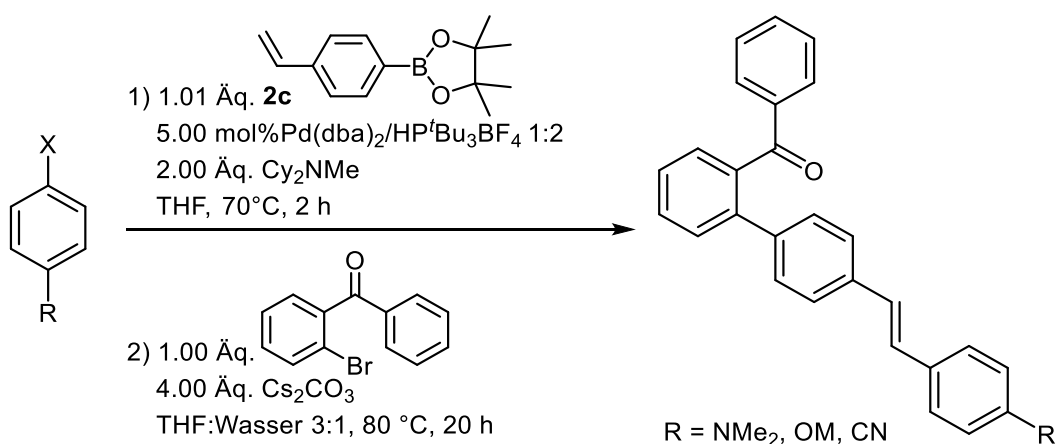
Abb. 1.6: Vergleich der UV/vis-Absorptions- und Emissionsspektren der *ortho*-Vinylen-substituierte Benzophenon-Konjugate (Absorptionsspektren aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, c (**9**) = 10⁻⁵ M (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, c (**9**) = 10⁻⁶ M (gestrichelte Linien)).

Darüber hinaus wurden *ortho*-Styryl-substituierte Benzophenone **10** mit einem verlängerten Styryl-Linker etabliert. In diesen Derivaten ist Benzophenon über eine Styryl-Einheit in *ortho*-Position mit einem *para*-substituierten Aryl verbunden, sodass das π -System gegenüber den einfachen *ortho*-Vinylen-Benzophenonen **9** um einen zusätzlichen aromatischen Ring erweitert wurde. Die Ein-Topf-Heck-Vinylierung-Suzuki-Arylierung-Sequenz konnte erfolgreich auf diese neuen Linker übertragen werden (siehe Schema 1.6). Aufgrund der viskosen bzw. harzigen Produkte und ihrer schlechten Trennbarkeit dienen die Produkte jedoch vor allem der methodischen Weiterentwicklung der Sequenz.



Schema 1.6: Synthese von *ortho*-Styryl-substituierten Benzophenonen mittels Ein-Topf-Heck-Vinylierung-Suzuki-Arylierung-Sequenz.

Darauf aufbauend wurde die Ein-Topf-Strategie schließlich auf *ortho*-Stilbenylen-substituierte Benzophenone **11** übertragen. Hierfür wurde die Reaktionsfolge invertiert. Dazu wurde ausgehend vom Vinylpinakolat **2c** und einem *para*-substituierten Arylhalogenid in einer Heck-Reaktion der stilbenartige Biphenyl-Vorläufer aufgebaut, bevor im anschließenden Suzuki-Schritt 2-Brombenzophenon eingebracht wurde (siehe Schema 1.7) Die drei neuen Derivate **11a - 11c** konnten in isolierten Ausbeuten von 14 - 20 % erhalten und vollständig charakterisiert werden. Photophysikalisch zeigen die Verbindungen **11a - 11c** zwei charakteristische Absorptionsbanden (243 - 248 nm bzw. 334 - 372 nm) und für die Donor-substituierten Derivate **11a** und **11b** messbare Emission bei 455 bzw. 498 nm mit kleinen Quantenausbeuten. Im direkten Vergleich mit den *ortho*-Vinylbenzophenonen **9** führt die stilbenylenbedingte π -Erweiterung systematisch zu bathochrom verschobenen, intensiveren CT-Banden.



Schema 1.7: Synthese von *ortho*-Stilbenylen-substituierten Benzophenonen mittels Ein-Topf-Heck-Vinylierung-Suzuki-Arylierung-Sequenz.

2 Einleitung und Aufgabenstellung

Bieten molekulare Strukturen neue Innovationen für die organische Elektronik? Die Entwicklung der Elektronik repräsentiert einen der entscheidenden Fortschritte der modernen Wissenschaft und beruht auf fundamentalen Entdeckungen in der Physik und Chemie des 19. Jahrhunderts, die das Verständnis von Elektrizität und Magnetismus maßgeblich erweitert haben.^[1-2]

Frühzeitige Innovationen wie die Glühbirne und der Telegraph legten die Grundlage für die Integration von Wissenschaft und Technologie, indem sie Prinzipien der Elektrizität und Kommunikation in praktische Anwendungen überführten. Die Glühbirne revolutionierte die Beleuchtungstechnologie und ermöglichte eine kontinuierliche Nutzung von Energie für Lichtquellen^[3], während der Telegraph die Basis für globale Kommunikationsnetze legte und somit den Austausch von Informationen erheblich beschleunigte^[4].



Abb. 2.1: Karikatur - Telegraph und Glühbirne: Kommunikation trifft Aktion.^[5]

Der Durchbruch des Transistors^[6] in den 1940er Jahren stellte einen paradigmatischen Wandel dar und schuf die Quelle für die moderne Halbleiterindustrie.^[7] Insbesondere die Miniaturisierung und Effizienzsteigerung elektronischer Schaltungen^[8] wurden durch den Einsatz hochreinen monokristallinen Siliziums signifikant vorangetrieben.^[9] Diese Fortschritte ermöglichten die Entwicklung von Mikroprozessoren und Computern, die heute essenzielle Bestandteile zahlreicher technischer Systeme sind.^[10] Gleichzeitig begann die Forschung, sich verstärkt mit der Optimierung von Materialeigenschaften zu beschäftigen, um die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer elektronischer Bauteile zu verbessern.^[11-13] Mit der Leistungssteigerung elektronischer Bauteile wurde die Reduzierung der Stromkosten zunehmend bedeutender. Dies ist insbesondere darauf zurückzuführen, dass mehr Menschen Zugang zu Geräten wie Computern und Mobiltelefonen erhielten^[14-15], was zu einem Anstieg des Gesamtenergieverbrauchs führte (siehe Abb. 2.2).

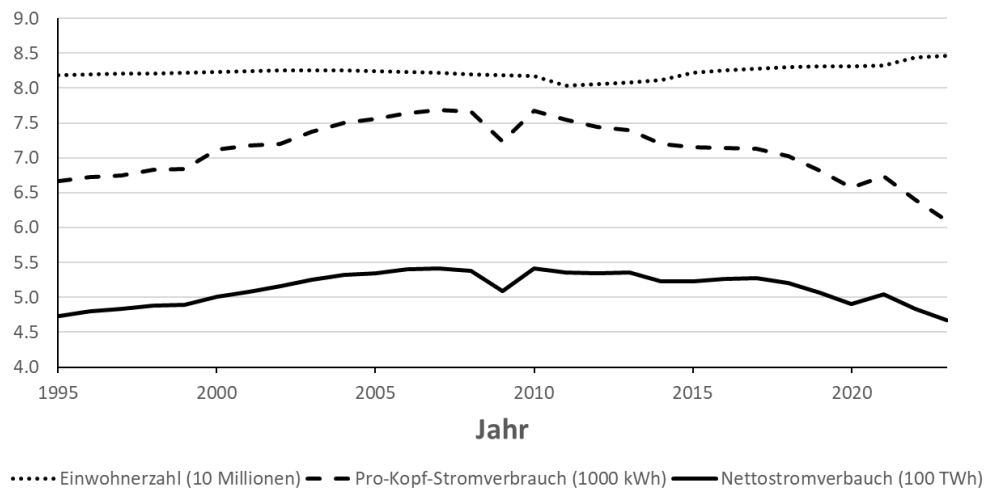


Abb. 2.2: Historischer Stromverbrauch von Deutschland.^[16-18]

Um die Grenzen des Möglichen zu verschieben, verlagerte sich in den 1980er Jahren die Forschung auf alternative Werkstoffe, insbesondere auf organische Halbleiter (siehe Abb. 2.3).^[19] Diese Materialien zeichnen sich durch ihre strukturelle Diversität, einfache Prozessierbarkeit und mechanische Flexibilität aus, wodurch sich vielseitige Anwendungsmöglichkeiten in der Elektronik eröffneten.^[20-22] Molekulare und polymere Systeme rückten verstärkt in den Fokus der Forschung, da sie sowohl für grundlegende wissenschaftliche Studien als auch für technologische Anwendungen immense Bedeutung erlangten.^[23-24]

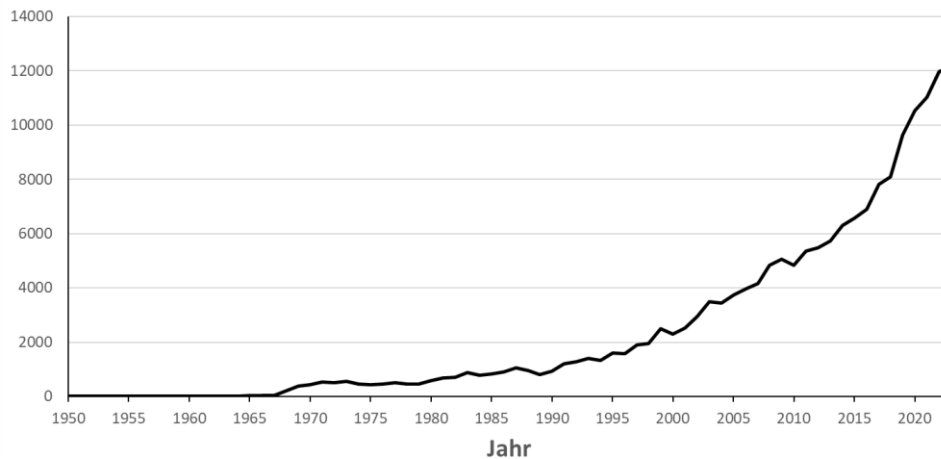


Abb. 2.3: Anzahl der veröffentlichten Publikationen zum Thema "Organic Electronic" im Zeitraum 1950 bis 2022^[19].

Die Fähigkeit, durch chemische Modifikationen die elektrischen und optischen Eigenschaften dieser Materialien gezielt anzupassen, hat dazu beigetragen, neue Wege in der Materialwissenschaft und Elektronik zu beschreiten.^[25] Darüber hinaus ermöglicht ihre Kompatibilität mit flexiblen Substraten innovative Designs für tragbare Elektronik und andere zukunftsweisende Technologien.^[26]

Ein bemerkenswerter Fortschritt in diesem Bereich war die Entwicklung organischer Leuchtdioden (OLEDs), die mittlerweile eine Schlüsselrolle in Displays für Smartphones, Fernseher und Wearables einnehmen.^[27] Organische Solarzellen (OPVs)^[28], organische Transistoren (OFETs) und Sensoren^[29] erweitern das Anwendungsfeld zusätzlich, wobei die präzise steuerbaren elektronischen Eigenschaften dieser Materialien durch chemische Modifikationen erhebliches Innovationspotenzial aufzeigen. Diese Technologien stehen im Mittelpunkt der Bemühungen, nachhaltige und energieeffiziente Lösungen zu entwickeln, die den steigenden Anforderungen moderner Gesellschaften gerecht werden.

Im Zentrum der organischen Elektronik stehen unter anderem Donor-Akzeptor-Systeme mit Charge-Transfer Eigenschaften (siehe Abb. 2.4).^[30]

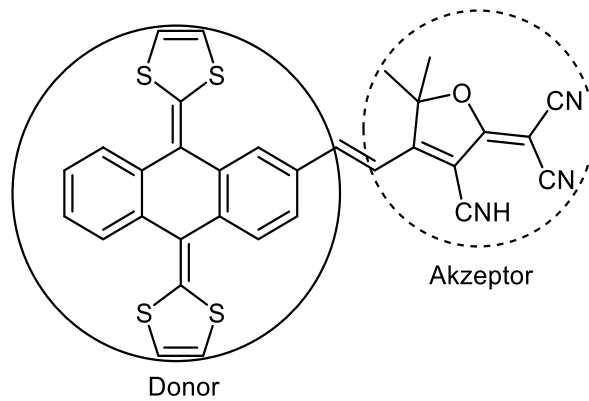


Abb. 2.4: Beispiel einer effizienten elektronischen Verbindung mit Donor-Akzeptor-System.^[30]

Die Donor-Einheit fungiert dabei als Elektronendonor, der Elektronen im angeregten Zustand abgeben kann, während die Akzeptor-Einheit Elektronen aufnimmt. Diese Wechselwirkung kann zur Bildung eines Charge-Transfer-Komplexes führen, in dem eine partielle Ladungstrennung vorliegt.^[31] Unter bestimmten Bedingungen, wie Lichtanregung oder Redoxreaktionen, kann dies zu einer vollständigen Elektronenübertragung führen. Die hierdurch initiierten Ladungstrennungs- und Energietransferprozesse sind essenziell für Anwendungen wie Photovoltaik, Leuchtdioden und Photokatalyse.^[32-33] Eine besondere Stärke dieser Systeme liegt in ihrer chemischen und elektronischen Anpassungsfähigkeit. Durch präzise Modifikationen lassen sich sowohl Absorption als auch Emission über einen weiten Bereich hinweg einstellen, was die Herstellung maßgeschneiderter Materialien für spezifische Anwendungen erlaubt.

Neben den Donor-Akzeptor-Systemen sind auch Polymere von wachsender Bedeutung. Ihre mechanische Flexibilität, einfache Prozessierbarkeit und strukturelle Vielfalt eröffnen vielfältige Ansätze, die das Spektrum der organischen Elektronik erweitern und die Entwicklung neuer Technologien vorantreiben.^[34] Diese Eigenschaften heben Polymere vor allem in Kombination mit Donor-Akzeptor-Systemen zu einem Schlüsselement für die nächste Generation organischer elektronischer Anwendungen hervor (siehe Abb. 2.5).

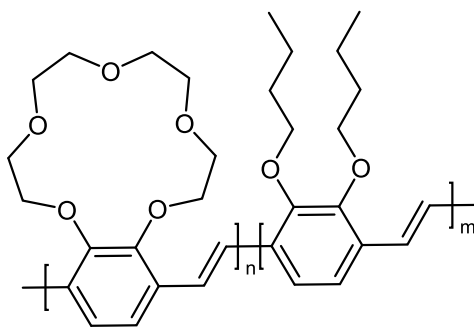


Abb. 2.5: Beispiel eines Co-Polymers mit guten Ionentransporteigenschaften.^[33]

Neue Synthesestrategien für Polymere, wie die Einführung funktionalisierter Seitenketten oder die gezielte Abstimmung der Konjugationslänge, ermöglichen eine präzisere Kontrolle über deren elektronische Eigenschaften.^[35] Diese trägt dazu bei, die Leistungsfähigkeit von Bauteilen wie Solarzellen, Transistoren und Batterien weiter zu optimieren und ihre Anwendungsmöglichkeiten erheblich zu erweitern.

Ein besonderer Fokus liegt auf der Untersuchung von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (siehe Abb. 2.6) und seinen Derivaten, deren einzigartige elektronische und optische Eigenschaften von besonderem Interesse sind.^[36-39] Durch ihre ausgeprägte Ladungstransferfähigkeit, ihre Absorption im sichtbaren Bereich sowie ihre strukturelle Modifizierbarkeit eröffnen sie vielseitige Anwendungsmöglichkeiten und bieten ein breites Spektrum an Einsatzpotenzialen in der organischen Elektronik.^[40-41]

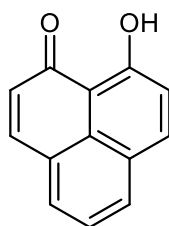


Abb. 2.6: 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on

Die planare Molekülstruktur von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on ermöglicht eine effiziente Überlappung der Molekülorbitale, wodurch sowohl die Absorptionseigenschaften als auch die Emissionseffizienz verbessert werden. Ein weiterer entscheidender Faktor ist das ausgedehnte π -System, das durch die Konjugation der Doppelbindungen im Molekül entsteht. Das π -System ermöglicht dadurch eine effiziente Delokalisierung der Elektronen, wodurch die Energielücke zwischen HOMO und LUMO verringert und die optoelektronischen Eigenschaften des Moleküls verbessert werden (siehe Abb. 2.7).^[42]

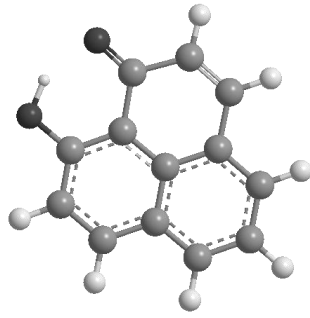


Abb. 2.7: Planare Molekülstruktur von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on.

Die Wechselwirkungen zwischen den π -Systemen benachbarter Moleküle, bekannt als π - π -Stacking, tragen zusätzlich zur Stabilität und zur Ladungstransportfähigkeit bei. Die supramolekularen Wechselwirkungen spielen eine wichtige Rolle in der Festkörperstruktur und können durch gezielte Substitutionen beeinflusst werden, um die Materialeigenschaften weiter zu optimieren.^[43] Zudem kann der Chelat-Effekt, der durch die koordinative Wechselwirkung des Hydroxy- bzw. Carbonyl-Gruppe mit Metallzentren entsteht, die chemische Struktur stabilisieren.^[44] Durch die Bildung stabiler Metall-Chelat-Komplexe wird zudem die Delokalisierung der Elektronendichte verändert, was eine Verschiebung der Absorption und eine Modifikation der Redox Eigenschaften bewirken kann.^[45]

Durch gezielte Substitutionen und molekulare Modifikationen (siehe Abb. 2.8) sollen diese Eigenschaften weiter optimiert werden, um die optoelektronischen Leistungsmerkmale sowie die langfristige Stabilität von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on-Derivaten gezielt zu verbessern.

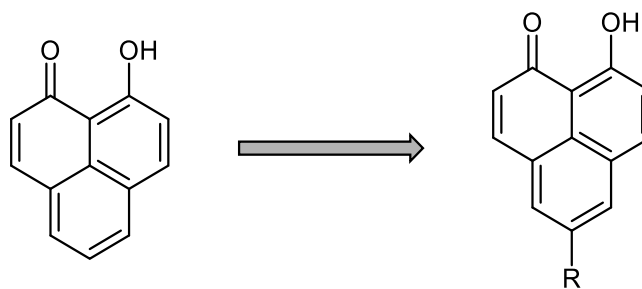


Abb. 2.8: 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on und dessen Derivatisierungsmöglichkeit an Position 5.

Die Synthese und Charakterisierung von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on und seinen Derivaten stellt aufgrund der außergewöhnlichen und vielfältigen Eigenschaften einen wichtigen Bestandteil der Forschung dar. Die Eigenschaften von 9-Hydroxyphenalenon eröffnen beispielsweise neue Perspektiven für die Entwicklung von organischen Batterieanwendungen und molekulare Schalter.^[36-39] 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on kann darüber hinaus durch gezielte Modifikationen auch als Monomer in Polymernetzwerke integriert werden (siehe Abb. 2.9), wodurch neuartige Materialien mit verbesserten mechanischen und elektronischen Eigenschaften mit erheblichen Potential für die Polymerchemie geschaffen werden können. 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on basierte Polymere könnten sich in einer Vielzahl von Anwendungen in der organischen Elektronik einsetzen lassen. Von tragbarer Elektronik bis hin zu anderen innovativen Anwendungen.

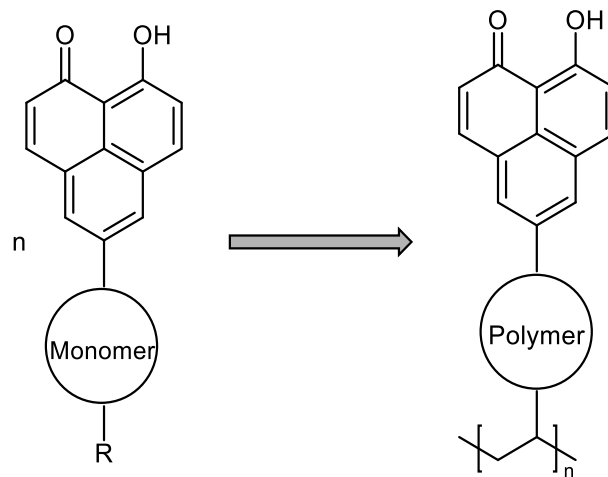


Abb. 2.9: Von Monomer zu Polymer.

Trotz vieler Innovationen in der organischen Elektronik, bleibt die Langlebigkeit organischer Verbindungen eine zentrale Herausforderung. Viele organische Materialien neigen zur Zersetzung unter Umwelteinflüssen wie Feuchtigkeit, Sauerstoff oder UV-Strahlung.^[46] Die begrenzte Stabilität stellt ein Hindernis für ihre breite kommerzielle Anwendung dar. Um das Problem zu lösen, werden neue Materialien und Schutzstrategien entwickelt, die die Langzeitstabilität verbessern können. Das Einsätzen von Barrieren mittels Beschichtungen oder die Modifikation molekularer Strukturen sind Ansätze, um die Langlebigkeit organischer Elektronik zu verlängern und ihre Eignung für zukünftige Anwendungen zu gewährleisten.^[47]

Benzophenon erweist sich beispielsweise als vielversprechender Stabilisator zur Erhöhung der UV-Beständigkeit, da es durch seine Fähigkeit, energiereiche UV-Strahlung zu absorbieren, die Zersetzung empfindlicher organischer Materialien erheblich verlangsamen kann.^[48-49]

Die aromatische Struktur von Benzophenon und die damit verbundene elektronische Delokalisierung ermöglichen eine effiziente Absorption von hochenergetischer UV-Strahlung und anhand des ausgeprägten Resonanzeffekt innerhalb des Benzophenon-Moleküls können die angeregten Elektronen innerhalb des π -Systems verteilt werden, wodurch die Energie der Strahlung auf ein stabiles, weniger reaktives Niveau übergeht. Die Energie wird anschließend durch Wärmeabgabe oder strahlungsfreie Relaxationsprozesse unschädlich gemacht werden.^[48-49]

Daher ist es auch von Bedeutung die Weiterentwicklung von Benzophenon-Derivaten weiter voranzutreiben. Durch gezielte chemische Modifikationen können deren UV-Absorptionsfähigkeit, Stabilität und Kompatibilität mit unterschiedlichen Substraten weiter optimiert werden (siehe Abb. 2.10). Das Einsetzen von diesen Derivaten in organische elektronische Bauteile könnte nicht nur die Haltbarkeit und Zuverlässigkeit solcher Systeme erheblich steigern, sondern auch ihre Anwendbarkeit unter ungünstigen Umweltbedingungen erweitern.

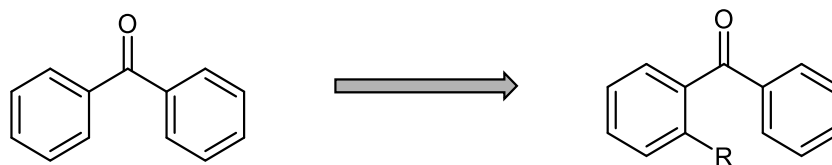


Abb. 2.10: Benzophenon und dessen Derivatisierungsmöglichkeit.

Zusammenfassend verdeutlicht die Untersuchung von 9-Hydroxyphenalenon- und Benzophenon-basierten Systemen, wie durch die Verbindung von Grundlagenforschung und angewandter Wissenschaft neue Materialien mit optimierten Eigenschaften entwickelt werden können. Die erzielten Ergebnisse können zur Weiterentwicklung langlebiger und leistungsfähiger Materialien für elektronische Anwendungen beitragen und bieten eine Grundlage für zukünftige technologische Verbesserungen.

3 Allgemeiner Teil

3.1 Methode

3.1.1 Ideale Synthese und Multikomponentenreaktionen

Die ideale Synthese (siehe Abb. 3.1) stellt ein fundamentales Konzept der Organischen Chemie dar, das darauf abzielt, Ausgangsstoffe maximal effizient in das gewünschte Produkt zu überführen. Dabei sollen das Entstehen von nicht erforderlichen Neben- oder Zwischenprodukten sowie der übermäßige Energie- und Ressourcenverbrauch verhindert werden.^[50] Ein wesentliches Merkmal einer idealen Synthese ist die hohe Selektivität, durch die ausschließlich das gewünschte Produkt in maximaler Reinheit entstehen soll.^[51] Das erfordert eine gezielte Steuerung der Reaktionsparameter, um Nebenreaktionen zu unterbinden und eine hundertprozentige Ausbeute zu erzielen. Zudem sollte das Produkt einfach isolierbar sein, um aufwendige Reinigungsverfahren zu vermeiden und den apparativen Aufwand zu minimieren. Die Auswahl der Edukte ist zudem von wesentlicher Bedeutung. Idealerweise sind die benötigten Edukte kommerziell erhältlich und günstig verfügbar, wodurch der Zugang zur Synthese erleichtert wird. Eine wirtschaftliche und nachhaltige Reaktion sollte zudem keine toxischen oder schwer handhabbaren Edukte erfordern, um die ökologische Belastung zu minimieren und den wichtigen Aspekt der Sicherheit zu gewährleisten.^[52] Die Vermeidung gefährlicher Reagenzien sowie die Reduzierung explosiver oder giftiger Zwischenstufen trägt nicht nur zur Nachhaltigkeit bei, sondern erleichtert auch die praktische Umsetzung im Labor. Ein einfacher Versuchsaufbau mit stabilen Reaktionsbedingungen und minimalem apparativen Aufwand gewährleistet eine hohe Reproduzierbarkeit und Skalierbarkeit der Reaktion. Die Gestaltung des Synthesewegs spielt eine ebenso entscheidende Rolle. Ein-Topf-Verfahren sind von besonderem Interesse, da sie mehrere Reaktionsschritte in einem Gefäß kombinieren und somit die Notwendigkeit von Zwischenisolierungen eliminieren^[53]. Dadurch werden Abfallmengen reduziert, der Energieverbrauch gesenkt und die Effizienz des gesamten Prozesses gesteigert. Die Vermeidung von Nebenprodukten trägt zusätzlich zur Optimierung der Atomökonomie bei und ermöglicht eine maximale Ressourcenschonung.

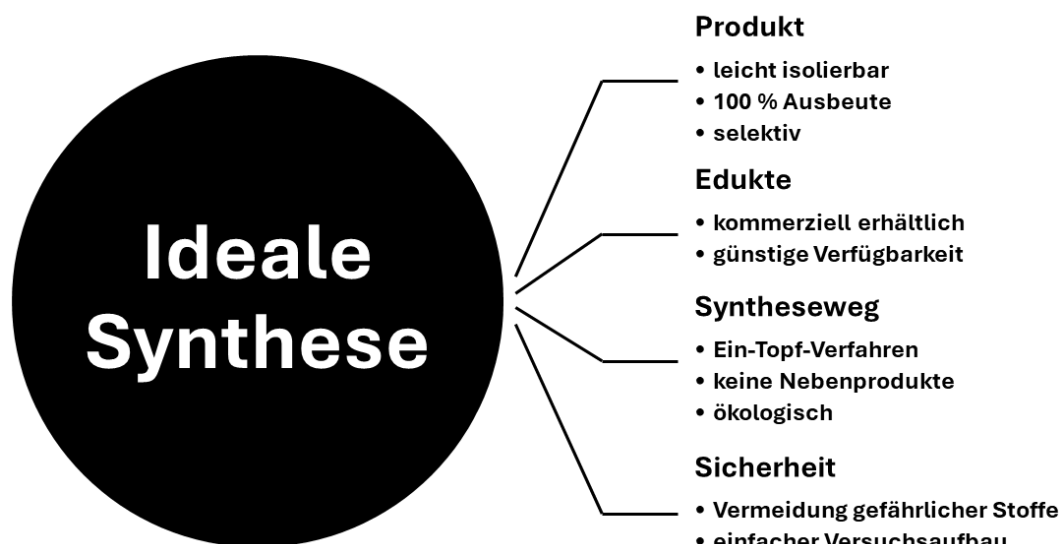


Abb. 3.1: Ideale Synthese.

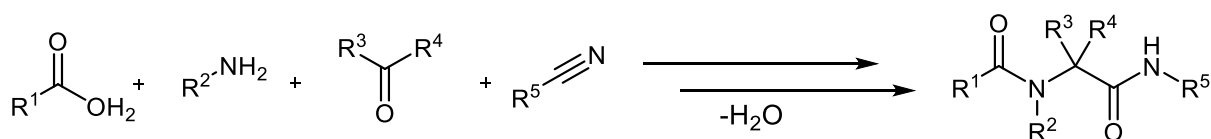
In der praktischen Umsetzung weichen viele klassische Mehrstufensynthesen von diesem Ideal ab. Oftmals sind mehrere aufeinanderfolgende Reaktionsschritte erforderlich, bei denen Lösemittelwechsel, Destillationen oder Umkristallisationen notwendig sind, um Zwischenprodukte zu isolieren und zu reinigen. Das führt nicht nur zu einem erhöhten apparativen Aufwand, sondern auch zu einer signifikanten ökologischen Belastung durch hohen Energieverbrauch und Abfallproduktion (siehe Abb. 3.2).^[54] Daher wurde in den letzten Jahrzehnten verstärkt an alternativen Methoden geforscht, die eine Annäherung an die ideale Synthese ermöglichen.



Abb. 3.2: Allgemeine Reaktionsführung einer konventionellen Synthese.

Multikomponentenreaktionen (MCR) haben sich als besonders leistungsfähiges Werkzeug etabliert, um komplexe Molekülstrukturen in einem einzigen Reaktionsschritt zu generieren.^[55-56] Charakteristisch für diese Reaktionen ist, dass drei oder mehr Ausgangsstoffe simultan in einem Reaktionsgefäß umgesetzt werden und sich in einem hochfunktionalisierten Endprodukt wiederfinden^[57]. Diese hohe Atomökonomie reduziert nicht nur die Abfallmengen erheblich, sondern erhöht auch die Effizienz der Synthese. Zudem zeichnen sich MCR oft durch eine hohe Selektivität aus, wodurch unerwünschte Nebenprodukte minimiert werden können.^[58]

Historisch betrachtet reicht das Konzept der MCR bis ins 19. Jahrhundert zurück, als erste Beispiele wie die Strecker-Synthese^[59] oder die Hantzsch-Dihydropyridin-Synthese^[60] entwickelt wurden. Später wurden bedeutende Reaktionen wie die Passerini-^[61] oder Ugi-Reaktion^[62] eingeführt, die eine direkte Verknüpfung mehrerer funktioneller Gruppen ermöglichen und insbesondere für die pharmazeutische Wirkstoffsynthese von großer Bedeutung sind. Die Ugi-Reaktion (siehe Schema 3.1), bei der Carbonsäuren, Isocyanide, Carbonylverbindungen und Amine in einem Schritt miteinander reagieren, ist ein Beispiel für das Potenzial dieser Strategie.



Schema 3.1: Bruttoreaktionsgleichung der Ugi-Reaktion.

MCR können als Weiterentwicklung klassischer Ein-Topf-Verfahren^[63] angesehen werden, da sie mehrere unabhängige Edukte in einem einzigen Reaktionssystem ohne Isolierung von Zwischenstufen effizient zu komplexen Molekülen umsetzen. Die Vorteile der Methodik sind vielfältig. Durch Verwendung von Ein-Topf-Verfahren wird nicht nur der experimentelle Ablauf vereinfacht, sondern auch der Verbrauch an Lösungsmitteln signifikant gesenkt. Das führt zu einer optimierten Ressourcennutzung und einer deutlichen Zeitersparnis.

Ein-Topf-Reaktionen lassen sich in drei Kategorien einteilen, je nach Art der Reaktionsführung und der zugrunde liegenden Mechanismen. Kaskaden- bzw. Dominoverfahren sind dadurch charakterisiert, dass mehrere aufeinanderfolgende Reaktionen in einem einzigen Reaktionsansatz ablaufen, wobei alle Ausgangsstoffe zu Beginn zugegeben werden und keine Zwischenprodukte isoliert werden müssen (siehe Abb. 3.3).^[64] Das ermöglicht die effiziente Synthese selbst hochkomplexer Molekülgerüste in wenigen Reaktionsschritten und kommt der idealen Synthese nahe.

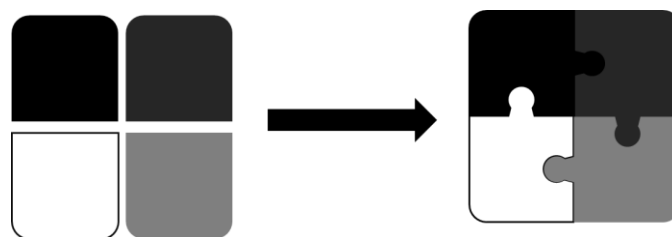


Abb. 3.3: Allgemeine Reaktionsführung einer Kaskaden- oder Dominoreaktion.

Die konsekutive Ein-Topf-Reaktion erfordern eine gestaffelte Zugabe von Reaktanden und Anpassung der Reaktionsbedingungen nach jeder Zugabe. Dies ist nützlich, um Zwischenstufen zu stabilisieren oder gezielt zu modifizieren. Bei der sequentiellen Ein-Topf-Reaktion hingegen bleiben die Reaktionsbedingungen konstant, während die Reaktanden in festgelegter Reihenfolge zugegeben werden.^[65-67]

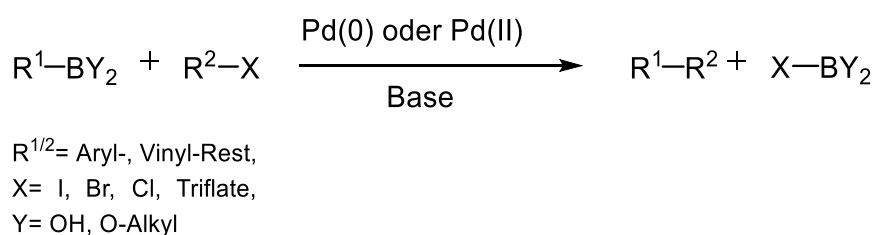


Abb. 3.4: Allgemeine Reaktionsführung einer konsekutiven oder sequentiellen Ein-Topf-Reaktion.

Angesichts zunehmender regulatorischer Anforderungen an umweltfreundliche und ressourcenschonende Syntheseverfahren gewinnen Multikomponentenreaktionen und Ein-Topf-Verfahren weiterhin an Bedeutung. Sie bieten einen pragmatischen Weg, um möglichst viele Prinzipien der idealen Synthese in die Praxis umzusetzen und ermöglichen es, hochfunktionalisierte Zielmoleküle mit minimalem Aufwand zu generieren. Insofern stellen sie eine Schlüsselstrategie für die moderne Organische Synthese dar.

3.1.2 Suzuki-Kupplung

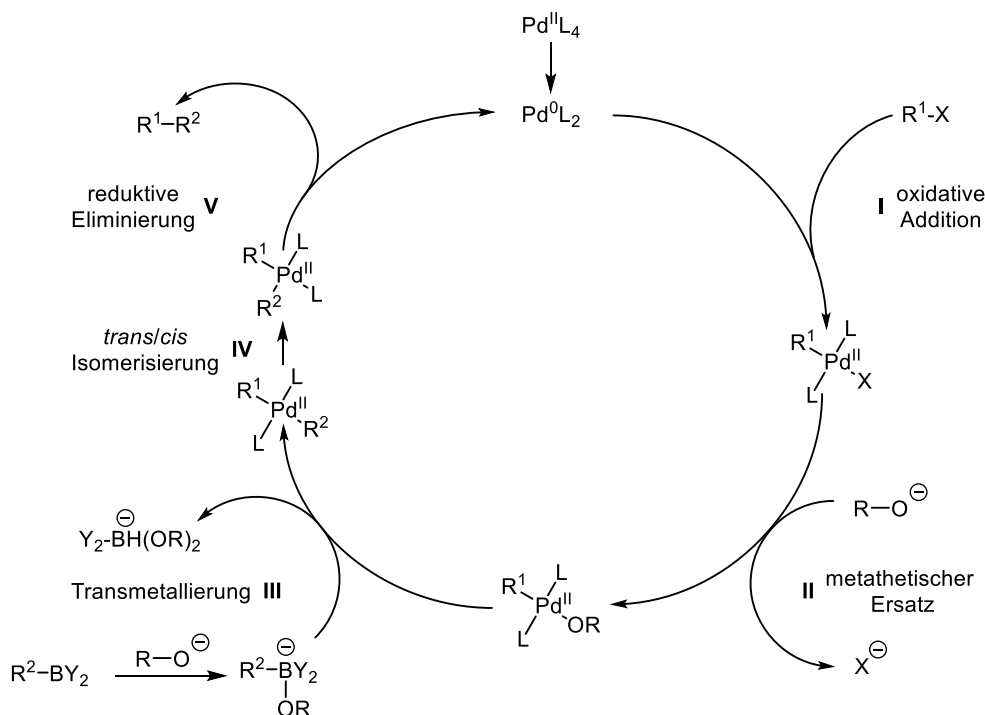
Die Suzuki-Kupplung stellt eine der zentralen palladiumkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen in der modernen Organischen Synthese dar, die eine präzise Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen ermöglicht. Seit ihrer Einführung durch Akira Suzuki und Norio Miyaura im Jahr 1979 hat sie sich als eine der effizientesten Methoden zur Herstellung komplexer organischer Gerüste etabliert.^[68] Die Reaktion basiert auf der gekoppelten Aktivierung von Boronsäuren oder deren Estern mit elektrophilen Aryl- oder Vinylhalogeniden unter Einsatz eines Palladiumkatalysators und einer geeigneten Base (siehe Schema 3.2).^[69]



Schema 3.2: Bruttoreaktionsgleichung der Suzuki-Kupplung.

Die Wahl des Palladiumkatalysators stellt einen entscheidenden Faktor für die Effizienz der Suzuki-Kupplung dar, da sie sowohl die Geschwindigkeit der Reaktion als auch die Selektivität der Produktbildung beeinflusst.^[70] Gängige Katalysatorsysteme wie Pd(dba)₂, Pd(PPh₃)₄ oder verschiedene Palladium(II)-Salze weisen unterschiedliche katalytische Aktivität auf, die von der elektronischen und sterischen Umgebung des Metallzentrums abhängt. Während Pd(0)-Komplexe eine direkte oxidative Addition begünstigen, erfordern Palladium(II)-Salze in der Regel eine Reduktion zur katalytisch aktiven Spezies. Zusätzlich zur Wahl des Katalysators beeinflussen auch die verwendeten Halogenid-Substrate die Reaktivität. Aryl- und Vinylhalogenide reagieren mit unterschiedlicher Geschwindigkeit, wobei Aryliodide aufgrund ihrer niedrigeren Bindungsdissoziationsenergie die höchste Reaktivität zeigen, gefolgt von Arylbromiden und Arylchloriden.^[71] Dies lässt sich quantenmechanisch durch die energetische Lage des antibindenden σ^* -Orbitals erklären, welches im Fall von Iod-Verbindungen am niedrigsten liegt und somit die oxidative Addition erleichtert.^[71] Auch Alkyl- und Alkenylhalogenide können in dieser Transformation genutzt werden, wobei sterische und elektronische Faktoren eine zentrale Rolle spielen.

Der katalytische Cyclus der Suzuki-Kupplung (siehe Schema 3.3) folgt einem mehrstufigen Mechanismus,^[72] der durch präzise Steuerung der Reaktionsbedingungen eine hohe Selektivität und Effizienz gewährleistet. Die oxidative Addition des Aryl- oder Vinylhalogenids an den Palladium(0)-Katalysator stellt den ersten und meist geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (I) dar. Hierbei entsteht ein Palladium(II)-Komplex, dessen elektronische und sterische Umgebung die nachfolgende Reaktivität beeinflusst. Anschließend erfolgt eine *cis/trans*-Isomerisierung, die die geometrische Anpassung des Komplexes ermöglicht und somit den metathetischen Ersatz (II) begünstigt. Während dieser Phase ersetzt die eingesetzte Base das Halogenid durch eine nucleophile Gruppe, wodurch die Elektronendichte am Palladiumzentrum reduziert wird. Dies unterstützt die nachfolgende Transmetallierung (III), bei der durch ein weiteres Äquivalent der Base die Aktivierung des Boronats erfolgt. Dabei bildet sich ein tetrakoordinierter Bor-Komplex, der die Effizienz der Übertragung der organischen Gruppe auf das Palladiumzentrum signifikant steigert. Bevor die Kupplungsreaktion abschließend durch die reduktive Eliminierung (V) zum gewünschten Produkt führt, muss sichergestellt sein, dass die beiden organischen Reste in einer *cis*-Konfiguration vorliegen, da der Eliminierungsmechanismus konzertiert abläuft. Aufgrund des *trans*-Einflusses besitzen *trans*-Komplexe eine geringere Stabilität^[69], was eine rasche Isomerisierung in die *cis*-Anordnung begünstigt (IV). Gleichzeitig wird der Katalysator in seine ursprüngliche Oxidationsstufe zurückgeführt, wodurch ein neuer katalytischer Cyclus eingeleitet werden kann.



Schema 3.3: Allgemeiner Katalyse-Cyclus der Suzuki-Kupplung.

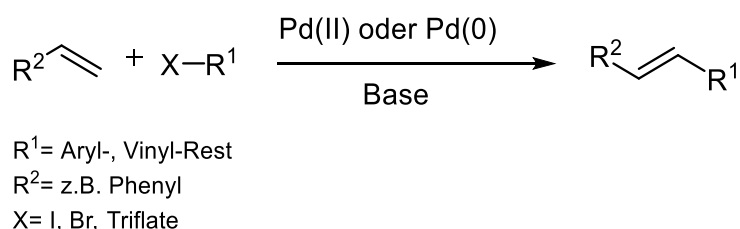
Neben dem Katalysatorsystem beeinflusst die Wahl der Base die Gesamtreaktion.^[73] Effektive Basen wie Kaliumcarbonat, Cäsiumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat können unter anderem eingesetzt werden. Ebenso trägt die Wahl des Lösungsmittels maßgeblich zur Stabilisierung der intermediären Spezies bei. Gängige Lösungsmittel sind 1,4-Dioxan/Wasser, Toluol oder THF/Wasser, die eine optimale Löslichkeit der Reaktionspartner gewährleisten.

Weitere essenzielle Parameter für die Reaktionsführung umfassen Temperatur und Reaktionsdauer, die je nach Substrat und Katalysator zwischen 80 und 120 °C variieren können. Die Reaktionszeiten erstrecken sich dabei von wenigen Stunden bis hin zu mehreren Tagen. Besonders wichtig ist zudem die Reinheit der eingesetzten Reagenzien. Boronsäuren sind anfällig für Oxidation oder Hydrolyse, weshalb sie bevorzugt als stabilere Boronsäureester eingesetzt werden.^[74] Darüber hinaus kann die Effizienz der Kupplung durch den gezielten Einsatz von Liganden gesteigert werden, die das Palladiumzentrum stabilisieren und die Bildung inaktiver Spezies verhindern.^[75] Auch die Deaktivierung des Katalysators durch Luft- oder Feuchtigkeitseinflüsse sollte durch die Arbeit unter inerten Bedingungen vermieden werden.

Durch eine gezielte Optimierung dieser Parameter kann die Suzuki-Kupplung zu einer hocheffizienten Methode zur Synthese einer Vielzahl funktionalisierter organischer Verbindungen werden. Ihre zentrale Rolle in der Synthese komplexer Moleküle unterstreicht ihre herausragende Bedeutung für die organische Chemie.

3.1.3 Heck-Reaktion

Die Heck-Reaktion, auch als Mizoroki-Heck-Reaktion (siehe Schema 3.4) bekannt, stellt eine der bedeutendsten palladiumkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen in der Organischen Synthese dar.^[76] Sie ermöglicht den gezielten Aufbau von C–C-Bindungen zwischen ungesättigten Kohlenwasserstoffen, insbesondere Alkenen, und organischen Halogenverbindungen wie Aryl- oder Vinylhalogeniden. Die Methode hat sich als unverzichtbares Werkzeug in der Synthese komplexer Moleküle etabliert und findet Anwendung in Bereichen wie der Pharmazie, der Materialwissenschaft sowie der Herstellung von Naturstoffen.^[76]

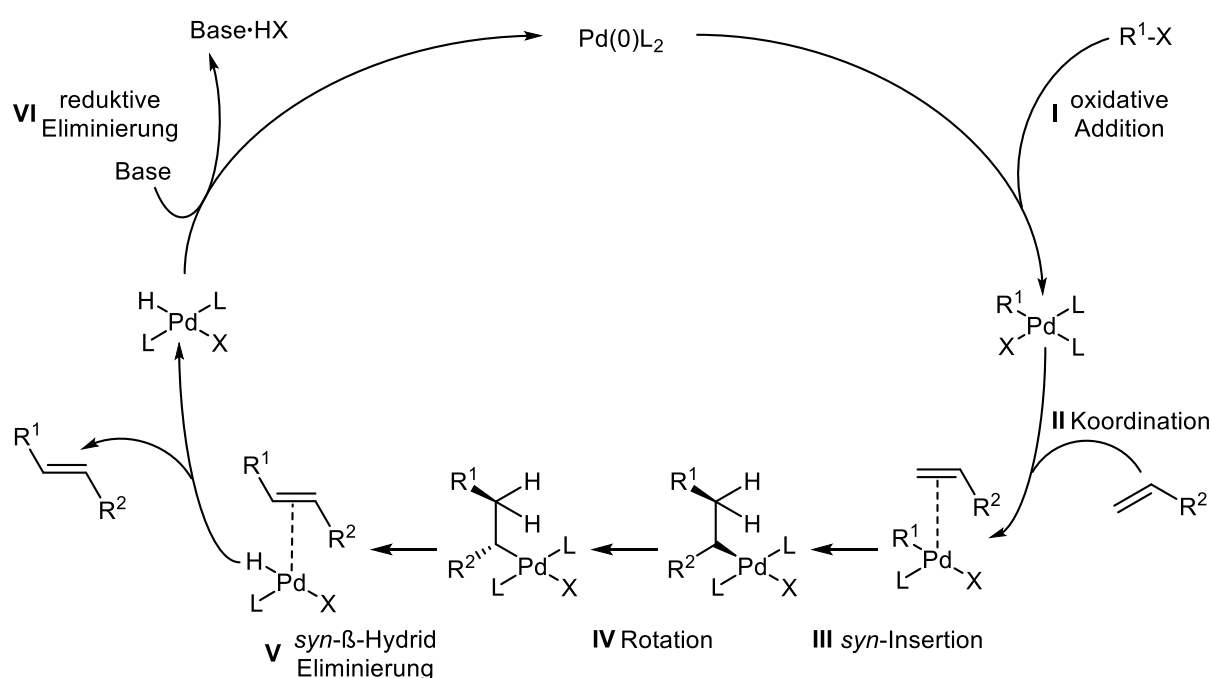


Schema 3.4: Bruttoreaktionsgleichung der Heck-Reaktion.

Die klassische Heck-Reaktion verläuft über einen palladiumkatalysierten Mechanismus (siehe Schema 3.5), der primär zur Bildung eines *trans*-substituierten *E*-Olefinprodukts führt.^[77] Zunächst erfolgt die oxidative Addition (I) des Palladium(0)-Katalysators an ein Aryl- oder Vinylhalogenid, wodurch ein intermediärer Aryl- oder Vinylpalladium(II)-Komplex gebildet wird. Die Reaktivität dieses Schritts hängt stark von der Art des Halogenids ab, wobei Iodide und Bromide aufgrund ihrer geringeren Bindungsenergien im Vergleich zu Chloriden bevorzugt reagieren.^[76] Liganden wie Triphenylphosphan (PPh₃) stabilisieren die Pd(0)-Spezies und erleichtern diesen Prozess, indem sie die Elektronendichte am Palladiumzentrum verringern und somit die oxidative Addition begünstigen.^[77] Nach der oxidativen Addition erfolgt die Koordination des Olefins an den Pd(II)-Komplex (II). In diesem Schritt interagieren die π-Elektronen des Alkens mit dem Palladiumzentrum, wodurch eine stabile Bindung zwischen dem Olefin und dem Metallzentrum entsteht. Die Koordination bereitet das System auf die nachfolgende *syn*-Insertion (III) vor. Dabei wird das Olefin in die Palladium-Kohlenstoff-Bindung integriert, was zur Bildung einer neuen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung führt. Das resultierende Alkyl-Zwischenprodukt zeigt eine *cis*-Anordnung der Substituenten, die durch die

syn-Mechanistik bedingt ist und eine gleichmäßige Verteilung der elektronischen und sterischen Effekte ermöglicht. Zwischen der Insertion und der finalen Eliminierung kann eine Konformationsrotation (IV) um die neu gebildete C–C-Einfachbindung stattfinden.

Die Rotation ist entscheidend, da sie die räumliche Anordnung der Substituenten so anpasst, dass die nachfolgende β -Hydrid-Eliminierung bevorzugt das thermodynamisch stabilere *trans*-Produkt liefert. Der Mechanismus erklärt die hohe *trans*-Selektivität der Heck-Reaktion unter Standardbedingungen. Im finalen Schritt erfolgt die *syn*- β -Hydrid-Eliminierung (V). Hierbei wird ein β -Wasserstoff, der sich auf derselben Seite wie das Palladium befindet, eliminiert, wodurch die Doppelbindung regeneriert und das *trans*-substituierte Olefin freigesetzt wird. Gleichzeitig wird der Palladiumkatalysator regeneriert und steht für einen weiteren katalytischen Zyklus zur Verfügung. Hierbei spielt die Anwesenheit einer geeigneten Base, wie Triethylamin oder Kaliumcarbonat, eine entscheidende Rolle. Die verwendete Base fängt das an den Palladiumkomplex gebundene Halogenid sowie das Hydrid ab und fördert die Reduktive Eliminierung (VI). Dadurch wird die aktive Pd(0)-Spezies regeneriert und der katalytische Zyklus kann erneut beginnen. Die β -Hydrid-Eliminierung ist stark vom Substrat und den Reaktionsbedingungen abhängig und kann durch die gezielte Wahl von Liganden und Basen optimiert werden.^[78]



Schema 3.5: Allgemeiner Katalyse-Cyclus der Heck-Reaktion.

Die elektronische Beschaffenheit des eingesetzten Olefins hat einen maßgeblichen Einfluss auf die Regio- und Stereoselektivität der Reaktion. Bei Olefinen, die mit elektronenziehenden

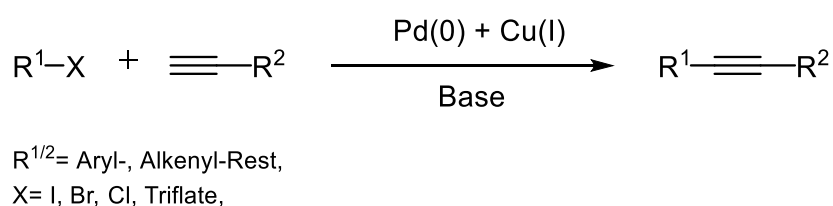
Substituenten ausgestattet sind, erfolgt die Addition der kationischen Pd(II)-Spezies bevorzugt an der Position, an der die entstehende positive Ladung besser stabilisiert wird, was eine hohe Selektivität für das *trans-E*-Produkt begünstigt.^[79]

Im Gegensatz dazu können bei elektronenschiebende Substituenten alternative Reaktionspfade in Erscheinung treten, die zur Bildung von Produkten mit terminaler Doppelbindung führen. Diese Produkte unterliegen nicht der klassischen *E/Z*-Stereoisomerie, sondern stellen vielmehr eine andere regioselektive Variante dar.^[80]

Die Reaktionsbedingungen der Heck-Reaktion sind relativ mild und erlauben die Toleranz gegenüber einer Vielzahl von funktionellen Gruppen. Die Eigenschaft macht die Heck-Reaktion besonders interessant für die Synthese von Naturstoffen, Pharmazeutika und Polymeren.^[76, 81] Typischerweise werden Pd(PPh₃)₄, Pd(dba)₂ oder Palladium(II)-Salze als Katalysatoren verwendet, häufig in Kombination mit Basen wie Triethylamin, Cäsiumfluorid oder Kaliumcarbonat, die die Reaktivierung des Katalysators unterstützen und die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen. Die Wahl des Lösungsmittels spielt ebenfalls eine wichtige Rolle. Polare aprotische Lösungsmittel wie DMF, NMP oder 1,4-Dioxan sind besonders geeignet, da sie die Löslichkeit der Reaktanten verbessern und die Reaktionsbedingungen stabilisieren.

3.1.4 Sonogashira-Kupplung

Die Sonogashira-Kupplung stellt eine bedeutende Methode in der Organischen Synthese dar, die zur Bildung von C-C-Dreifachbindungen zwischen terminalen Alkinen und Aryl- oder Vinylhalogeniden dient.^[82] Die Reaktion wurde 1975 von Kenkichi Sonogashira entwickelt und hat sich seitdem als vielseitiges Werkzeug in der Synthese von Naturstoffen, pharmazeutischen Wirkstoffen und Materialien für die Organische Elektronik etabliert.^[83]

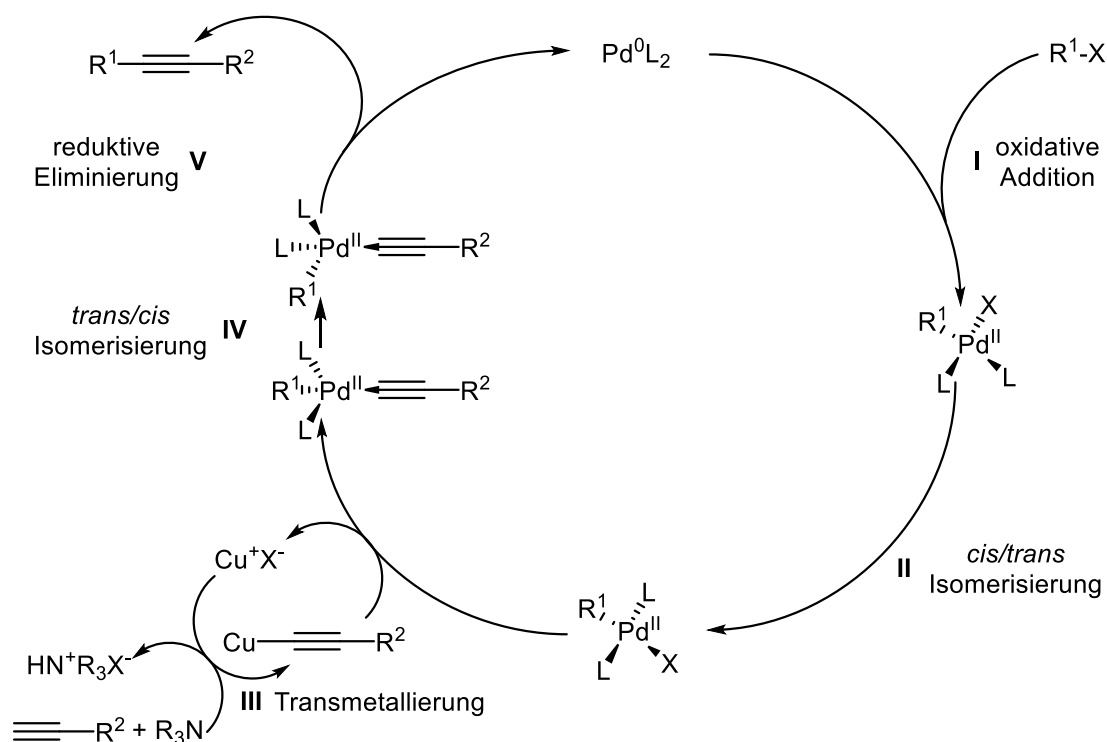


Schema 3.6: Bruttoreaktionsgleichung der Sonogashira-Kupplung.

Der Mechanismus der Sonogashira-Kupplung^[84] (siehe Schema 3.7) basiert auf einer palladiumkatalysierten Kreuzkupplung, die durch die Anwesenheit eines Kupfer(I)-Co-Katalysators und einer geeigneten Base erleichtert wird.^[85] Der erste Schritt des Reaktionsmechanismus ist die oxidative Addition (I), bei der das Aryl- oder Vinylhalogenid, typischerweise ein Iodid oder Bromid, an einen Palladium(0)-Komplex addiert wird. Die oxidative Addition verläuft über eine koordinative Bindung des Halogenids an das Palladiumzentrum, was zur Erhöhung der Oxidationsstufe von Palladium(0) zu Palladium(II) führt. Die Liganden am Palladium spielen hierbei eine zentrale Rolle, da sie die Elektronendichte und damit die Reaktivität des Komplexes beeinflussen. Der resultierende Palladium(II)-Komplex unterläuft einer *cis-trans*-Isomerisierung und die organische Gruppe steht anschließend in *trans*-Konfiguration (II), was für die nachfolgenden Schritte von Bedeutung ist. Im nächsten Schritt erfolgt die Transmetallierung (III). Hierbei wird das terminale Alkin durch die Wirkung des Kupfer(I)-Katalysators, oft Kupfer(I)-iodid, zu einem Kupferacetylid aktiviert. Diese Aktivierung erfolgt über die Deprotonierung des Alkins, wodurch ein nucleophiles Acetylid-Anion entsteht, das leicht mit dem Palladium(II)-Komplex reagiert. Die Transmetallierung verläuft über einen viergliedrigen Übergangszustand, wobei der Alkinylrest an das Palladium übertragen wird, während das Halogenid an den Kupferkomplex abgegeben wird. Dieser Schritt ist stark von der Natur der Base und des Lösungsmittels abhängig, da diese die Stabilität des Kupferacetylids und die Effizienz der Transmetallierung beeinflussen.

Vor der abschließenden reduktiven Eliminierung (**V**) findet eine *trans/cis*-Isomerisierung (**IV**) des Diorganopalladium-Komplexes statt. Diese Isomerisierung legt die Konfiguration des Komplexes fest und beeinflusst damit die Effizienz der nachfolgenden Eliminierung.

Die Umwandlung von der *trans*- in die *cis*-Konfiguration ermöglicht eine räumlich günstigere Anordnung der Reaktionspartner am Palladiumzentrum, was die Bildung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung erleichtert. Nach dieser Isomerisierung erfolgt die reduktive Eliminierung (**V**), bei der die neu gebildete Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung freigesetzt wird. Dieser Schritt führt zur Rückbildung des Palladium(0)-Katalysators und schließt den Katalyse-Cyclus.



Schema 3.7: Allgemeiner Katalyse-Cyclus der Sonogashira-Reaktion.

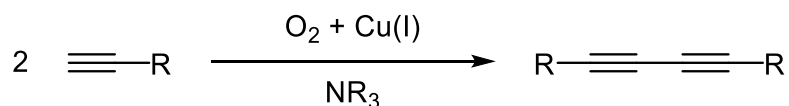
Die Effizienz der reduktiven Eliminierung hängt von der sterischen und elektronischen Beschaffenheit der Substrate ab. Ein gut ausgewählter Ligand am Palladium kann die Selektivität und Ausbeute der Reaktion erheblich verbessern. Insbesondere phosphanbasierte Liganden, wie Triphenylphosphan (PPh_3), tragen zur Stabilisierung des Palladiumkomplexes bei und erleichtern die Eliminierung.

Ein wesentlicher Vorteil der Sonogashira-Kupplung liegt in den milden Reaktionsbedingungen, unter denen die Reaktion durchgeführt werden kann. Im Gegensatz zu anderen Kreuzkupplungsreaktionen benötigt die Sonogashira-Kupplung keine hohen Temperaturen,

was die Verträglichkeit mit einer Vielzahl funktioneller Gruppen erhöht und die Synthese empfindlicher Moleküle ermöglicht.^[86]

Die Reaktion wird typischerweise in polaren aprotischen Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran (THF) oder Dimethylformamid (DMF) durchgeführt, wobei Basen wie Triethylamin oder Diisopropylamin verwendet werden, um die Deprotonierung des terminalen Alkins zu erleichtern. Die Wahl des Lösungsmittels beeinflusst nicht nur die Löslichkeit der Reaktanten, sondern auch die Stabilität der Zwischenstufen und damit die Gesamtreaktionsrate.^[82]

Trotz ihrer Vielseitigkeit bringt die Sonogashira-Kupplung auch Herausforderungen mit sich. Die Verwendung von Kupfer(I)-Salzen kann zu Nebenreaktionen führen, insbesondere zur Bildung von Glaser-Kupplungsprodukten durch Homokupplung von Alkinen.^[87] Diese Nebenreaktionen entstehen durch die oxidative Kupplung von zwei terminalen Alkinen, die zu ungewünschten Diinen führt.



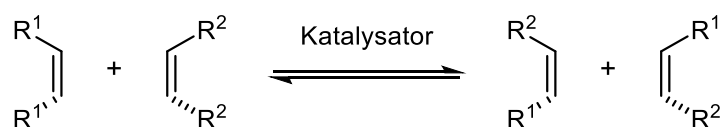
R= Aryl-, Alkenyl-Rest,

Schema 3.8: Bruttoreaktionsgleichung der Glaser-Kupplung.

Um diese Nebenreaktionen zu minimieren, wurden modifizierte Versionen der Sonogashira-Kupplung entwickelt, die ohne Kupfer auskommen und stattdessen nur Palladium als Katalysator verwenden.^[88] Die kupferfreien Methoden, oft unter Verwendung von Liganden wie *N*-heterocyclischen Carbenen (NHCs), erhöhen die Selektivität und erweitern das Substratspektrum der Reaktion. Solche Modifikationen sind besonders nützlich bei der Synthese von biologisch aktiven Verbindungen, bei denen hohe Reinheit und Selektivität erforderlich sind.

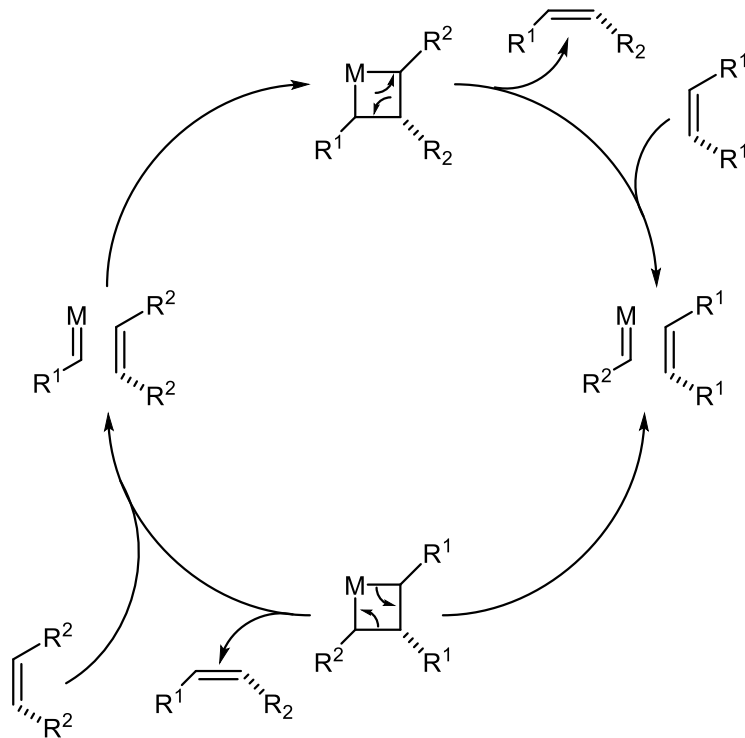
3.1.5 Ringöffnende metathetische Polymerisation (ROMP)

Die ROMP hat sich als vielseitige Methode zur Herstellung von Polymeren mit speziellen Eigenschaften etabliert.^[89] Die durch diesen Prozess gewonnenen Polymere zeichnen sich häufig durch eine außergewöhnlich hohe mechanische Festigkeit, bemerkenswerte thermische Stabilität sowie klar definierte Mikrostrukturen aus. Der Schlüssel zum Verständnis der ROMP liegt jedoch in den Reaktionsbedingungen und Mechanismen, die diesen Prozess steuern.^[89] Der Mechanismus der ROMP basiert auf der Olefinmetathese, einem Reaktionstyp, der die Umverteilung von Alkylidenfragmenten zwischen Olefinmolekülen und damit die Neuordnung von C-C-Bindungen ermöglicht. Bei der Olefinmetathese reagieren zwei Olefinmoleküle in Gegenwart eines Metallcarben-Katalysators, wodurch neue Doppelbindungen entstehen (siehe Schema 3.9).^[90]



Schema 3.9: Bruttoreaktionsgleichung der Olefinmetathese.

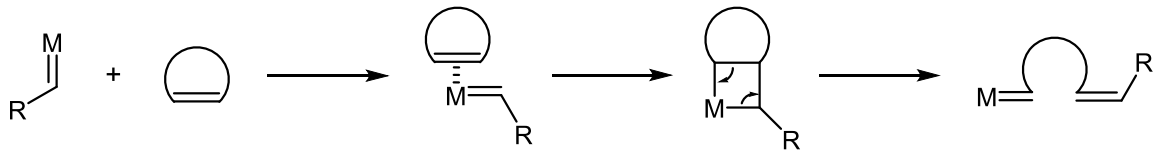
Dies geschieht über die Bildung eines Metallacyclobutan-Zwischenprodukts (siehe Schema 3.10), das durch eine [2+2]-Cycloaddition gebildet wird. In einem reversiblen Prozess spaltet sich dieses Zwischenprodukt wieder auf, wodurch die Metathese der Doppelbindungen abgeschlossen wird. Das Ergebnis ist die Neuordnung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, ohne Veränderung der Gesamtanzahl an Doppelbindungen. Diese Metathese-Reaktion ist durch ihre Reversibilität und die Möglichkeit zur Bildung thermodynamisch stabiler Produkte gekennzeichnet.



Schema 3.10: Allgemeiner Katalyse-Cyclus der Olefinmetathese.

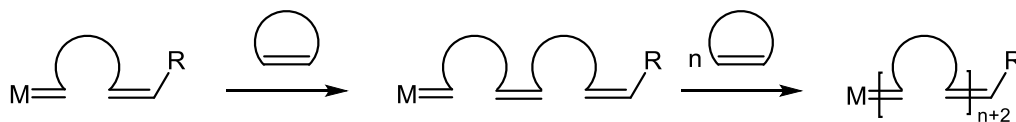
Die ROMP stellt eine spezielle Form der Olefinmetathese dar. Der Unterschied liegt in der Art des Monomers und in der treibenden Kraft der Reaktion.^[91] Während die einfache Olefinmetathese oft mit linearen oder acyclischen Olefinen arbeitet und durch die Stabilität der entstehenden Produkte gesteuert wird, nutzt die ROMP cyclische Olefine, deren Polymerisation durch die Freisetzung der Ringspannung angetrieben wird.

In der ROMP wird das Monomer durch die Koordination an das Metallzentrum des Katalysators aktiviert (siehe Schema 3.12).^[91] Hierbei interagiert das Metallcarben mit der Doppelbindung des Monomers, was zur Bildung eines viergliedrigen Metallacyclobutan-Zwischenprodukts führt. Der Prozess, bekannt als [2+2]-Cycloaddition, senkt die energetische Barriere für die nachfolgenden Schritte. Die Spannung innerhalb des cyclischen Monomers wird durch diese Interaktion teilweise gelöst, was den Weg für die nächste Phase der Reaktion ebnet. Nach der Bildung des Metallacyclobutans erfolgt die [2+2]-Cycloreversion. Der Schritt führt zur Spaltung des Metallacyclobutans in eine neue Metallcarben-Spezies und ein geöffnetes Olefinfragment.^[91]



Schema 3.11: Initiierung der Polymerisation.

Die Freisetzung der Ringspannung des Monomers während dieses Prozesses ist die treibende Kraft der ROMP, im Gegensatz zur klassischen Metathese, die durch die Bildung stabiler Doppelbindungen angetrieben wird. Die neu gebildete Metallcarben-Spezies bleibt hochreaktiv und kann direkt mit einem weiteren cyclischen Olefinmonomer reagieren, sodass sich der Mechanismus mehrfach wiederholt. Der Mechanismus wiederholt sich. Das aktive initiiert dabei eine weitere [2+2]-Cycloaddition mit einem Monomer, gefolgt von einer Cycloreversion, die das Polymerwachstum weiter vorantreibt (siehe Schema 3.12).



Schema 3.12: Wachstumsreaktion der Polymerisation.

Der fortlaufende Cyclus von Additions- und Spaltungsreaktionen ermöglicht die kontinuierliche Verlängerung der Polymerketten. Die Wiederholung des Cyclus führt dazu, dass das wachsende Polymerende permanent als aktives Zentrum für die nächste Monomeraddition fungiert.^[92] Im Gegensatz zur Olefinmetathese, bei der das Gleichgewicht der Reaktion oft in beide Richtungen verlaufen kann, ist die ROMP durch die Freisetzung der Ringspannung stark in Richtung Polymerbildung verschoben. Die ROMP wird als lebende Polymerisation klassifiziert, da die aktiven Kettenenden nach dem Verbrauch der Monomere reaktiv bleiben. Das ermöglicht auch die Synthese von Blockcopolymeren durch sequenzielle Monomerzugabe.^[93] Die Polymerisation kann gezielt durch die Zugabe von Protonendonoren wie Alkoholen oder Säuren beendet werden, die das aktive Metallcarben deaktivieren. Alternativ kann die Reaktion durch die Zugabe von weiteren Alkenen beeinflusst werden, indem diese mit der aktiven Metallcarben-Spezies reagieren und eine Endgruppenmodifikation der Polymerketten ermöglichen (siehe Schema 3.13). Die Methode erlaubt eine gezielte Steuerung der Endgruppenstruktur und kann für die Funktionalisierung von ROMP-Polymeren genutzt werden.^[93]

Diese Katalysatoren sind weniger empfindlich gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff und ermöglichen die Polymerisation in einem breiteren Spektrum von Lösungsmitteln, einschließlich solcher mit protischen Eigenschaften.^[95]

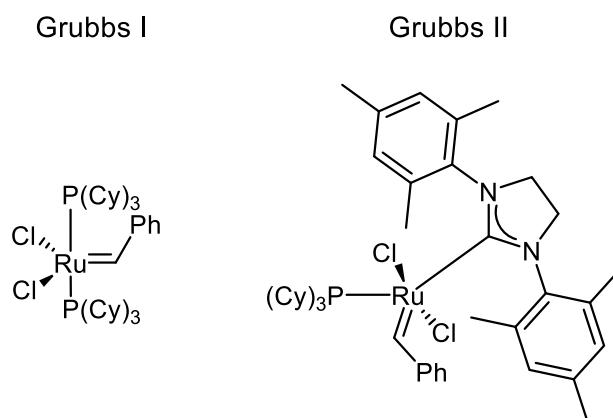


Abb. 3.5: Grubbs-Katalysatoren der I. und II. Generation.

Schrock-Katalysatoren, die auf Molybdän- oder Wolfram-Alkylidenen basieren (siehe Abb. 3.6), sind hingegen extrem reaktiv, jedoch empfindlicher gegenüber Umwelteinflüssen.^[96] Ihre hohe Aktivität ermöglicht die Polymerisation von weniger gespannten Monomeren und die Erzeugung von Polymeren mit hoher Taktizität. Der Einsatz dieser Katalysatoren erfordert jedoch strikte Inertbedingungen, um eine Deaktivierung durch Luft oder Feuchtigkeit zu verhindern.^[96]

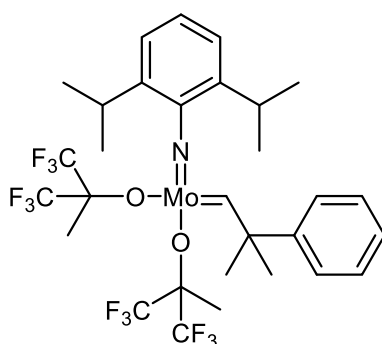


Abb. 3.6: Beispiel eines Schrock-Katalysators.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die ROMP eine präzise kontrollierbare Polymerisationstechnik ist, die durch die sorgfältige Auswahl von Katalysatoren und Reaktionsbedingungen maßgeschneiderte Polymere ermöglicht. Das tiefere Verständnis der zugrunde liegenden Mechanismen und kinetischen Parameter ist entscheidend für die Entwicklung neuer Materialien mit spezifischen physikalischen und chemischen Eigenschaften.

3.1.6 Die Grundlagen der Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie stellt eine elektrochemische Technik dar, die eine Charakterisierung von Redoxprozessen auf molekularer Ebene ermöglicht.^[97] Sie erlaubt nicht nur die Bestimmung fundamentaler thermodynamischer Parameter wie Redoxpotentiale, sondern liefert auch Erkenntnisse über die Elektronentransferkinetik und chemisch gekoppelte Reaktionsmechanismen. Durch ihre Sensitivität und methodische Reproduzierbarkeit hat sie sich als unverzichtbares Instrument in der elektrochemischen Forschung etabliert. Insbesondere in der Organischen und Anorganischen Chemie, der Materialwissenschaft sowie der Biochemie kommt sie zum Einsatz, um elektrochemische Eigenschaften von Batteriematerialien, Katalysatoren und biologischen Redoxsystemen zu analysieren.^[97]

Der Aufbau der Cyclovoltammetrie basiert auf einer elektrochemischen Zelle mit einer Drei-Elektroden-Anordnung (siehe Abb. 3.7), die aus einer Referenz- (1), einer Arbeits- (2) und einer Gegenelektrode (3) besteht.^[98] Die Arbeitselektrode und die Gegenelektrode besteht meist aus Platin, Gold oder Glas-Kohlenstoff. Die Referenzelektrode besteht dagegen meist aus einer Silber/Silberchlorid-(Ag/AgCl)- oder Kalomel-Elektrode (SCE).^[98] Die Elektroden werden in eine statische Messlösung eingetaucht, um einen diffusionskontrollierten Massentransport sicherzustellen. Zur Sicherstellung der Leitfähigkeit wird die Lösung mit einem Leitsalz, häufig $c = 0.1 \text{ M}$ eines Alkalimetall- oder Tetraalkylammonium-Salzes, versetzt. Diese Salze zeichnen sich durch hohe Zersetzungsspannungen und gute Löslichkeit in aprotischen Lösungsmitteln aus.^[98] Durch die Steuerung des Elektrodenpotentials können elektrochemische Prozesse mit Genauigkeit analysiert werden.

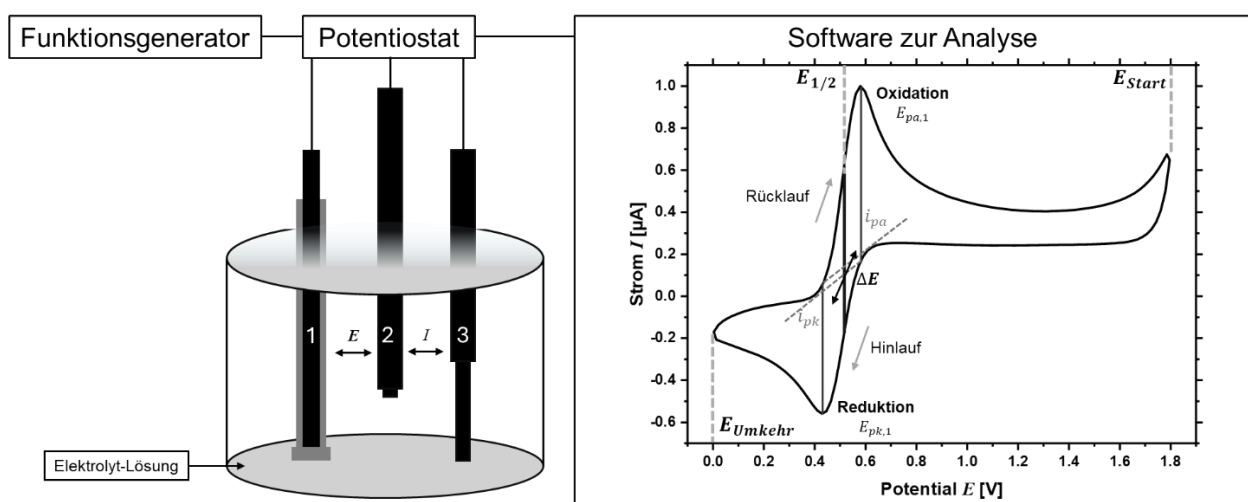


Abb. 3.7: Beispiel einer cyclovoltammetrischen Messapparatur (links) und einem Cyclovoltammogramm von Ferrocen (rechts).

Während einer cyclovoltammetrischen Messung wird zwischen Referenz- (1) und Arbeitselektrode (2) ein zeitlich linear variierendes Potential E angelegt, dessen Änderungsgeschwindigkeit, die sogenannte Spannungsvorschubgeschwindigkeit v , typischerweise im Bereich von 5 bis 1000 mV/s liegt und als Spannung U detektiert wird. Das Potential E startet bei einem definierten Anfangspotential E_{Start} und steigt kontinuierlich linear bis zu einem festgelegten Umkehrpotential E_{Umkehr} an.^[99] Ausgehend vom Umkehrpotential E_{Umkehr} kehrt das Potential E zurück zum Anfangspotential E_{Start} , wodurch ein charakteristisches dreiecksförmiges Spannungsprofil bzw. eine „Dreiecksspannung“ erzeugt wird.^[99] Der cyclische Ablauf wird während des Experiments mehrfach durchlaufen, wobei ein Funktionsgenerator die präzise Steuerung der Spannungsverläufe bearbeitet. Sobald die angelegte Ist-Spannung U_{Ist} von der Soll-Spannung U_{Soll} abweicht, setzt an der Oberfläche der Arbeitselektrode der zu untersuchende elektrochemische Redoxprozess ein, bei dem Elektronen zwischen Elektrode und elektroaktiver Spezies übertragen werden.^[99-100] Oxidationsprozesse finden an der Anode statt, während an der Kathode Reduktionen ablaufen. Die invertierten Prozesse treten entsprechend an der Gegenelektrode auf. Der dabei fließende elektrische Strom I wird zwischen den Elektroden gemessen und durch den Potentiostaten aufgenommen und in cyclische Strom-Spannungs-Verläufe, die sogenannten Cyclovoltammogramme umgewandelt.^[99] Die daraus resultierenden Cyclovoltammogramme stellen die Beziehung zwischen dem gemessenen Strom I und der angelegten Spannung U sowie den Spannungsvorschubgeschwindigkeiten v dar.^[99-100] Durch die systematische Untersuchung der Signalverläufe können Rückschlüsse auf die Reversibilität von Elektronentransferprozessen, sowie dessen Bildung intermediärer Zustände und konkurrierende chemische Reaktionen gezogen werden.

Im Folgenden dienen der Cyclovoltammetrie-Standard Ferrocen^[101] und seine oxidierte Form Ferrocenium ($[(Cp)_2Fe]/[(Cp)_2Fe]^+$) als Modell für Ein-Elektronenübergänge. Das an der Arbeitselektrode angelegte Potential E beeinflusst die Energie der Elektronen der Arbeitselektrode.^[100] Überwiegt das Elektrodenpotential die Energie des LUMOs von Ferrocenium, führt dies zu einem thermodynamisch begünstigten Elektronentransfer, wodurch Ferrocenium zu Ferrocen reduziert wird.^[101] Umgekehrt wird Ferrocen oxidiert, wenn das angelegte Potential E unter die Energie des HOMOs sinkt, was zur Bildung von Ferrocenium führt. Die sich daraus ergebende räumliche und zeitliche Änderung der Konzentration der oxidierten und reduzierten Spezies erzeugt einen Konzentrationsgradienten an der Elektrodenoberfläche, der einen diffusionskontrollierten Massentransport bedingt.^[101] Die daraus resultierenden Messdaten zeigen im Cyclovoltammogramm charakteristische Signalformen, die oft als „entenförmig“ beschrieben werden.^[100]

Eine Unterscheidung zwischen chemischer und elektrochemischer Reversibilität ist möglich, um Redoxprozesse zu charakterisieren.^[100] Chemische Reversibilität liegt vor, wenn die während des Experiments gebildeten oxidierten oder reduzierten Spezies stabil sind und sich ihre Konzentrationen nach mehreren Messcyclen nicht verändern. Zudem muss sich die Spezies während der Messung vollständig in ihren ursprünglichen Zustand zurückführen lassen, sodass sowohl beim Vorwärts- als auch beim Rücklauf symmetrische Peaks auftreten. Die elektrochemische Reversibilität hängt hingegen direkt mit der Geschwindigkeit des Ladungstransfers zwischen der Arbeitselektrode und der redoxaktiven Spezies zusammen.^[102] Sie wird durch die Kinetik des Elektronenaustauschs bestimmt, wobei eine hohe Transfargeschwindigkeit eine nahezu ideale Reversibilität gewährleistet. Die Butler-Volmer-Gleichung (siehe Gleichung 3.1.1)^[100] beschreibt hierbei den heterogenen Ladungstransfer und stellt die Beziehung zwischen dem Stromfluss an den Elektrodenoberflächen und dem angelegten Potential her.

$$j_A(\mathbf{0}, t) = \frac{i}{nFA} = c_{ox}(\mathbf{0}, t) k_0 e^{\left[-a \frac{nF}{RT} (E-E_0)\right]} - c_{red}(\mathbf{0}, t) k_0 e^{\left[-(1-a) \frac{nF}{RT} (E-E_0)\right]}$$

Gleichung 3.1.1: Butler-Volmer-Gleichung mit j_A = Stromdichte an der Elektrodenoberfläche, i = Stromfluss an der Grenzfläche, n = Anzahl übertragener Elektronen, A = Elektrodenoberfläche, F = Faraday-Konstante, $c_{ox/red}$ = Konzentration von oxidiertem bzw. reduziertem Spezies, k_0 = Standardgeschwindigkeitskonstante des heterogenen Durchtritts, a = Durchtrittsfaktor, R = allgemeine Gaskonstante, T = Temperatur, E_0 = Standardpotential und E = Elektrodenpotential.

Die elektrochemische Reversibilität eines Systems wird anhand der Form des Cyclovoltammogramms und spezifischer elektrochemischer Kenngrößen analysiert. Es lassen sich drei grundlegende Szenarien eines Ein-Elektronenübergangs unterscheiden.

Ein reversibler Elektronenübergang zeigt sich durch Strompeaks für anodische (Oxidation) und kathodische (Reduktion) Teilreaktionen. Der Ladungsdurchtritt erfolgt hierbei ungehemmt, und die Geschwindigkeitskonstante erreicht nahezu ideale Werte, sodass das System ein thermodynamisches Gleichgewicht an der Phasengrenze erreicht.^[97] Dies äußert sich durch anodische und kathodische Peaks mit einem Peakabstand von 59 mV.^[100] Wodurch anschließend die Butler-Volmer-Gleichung in die Nernst-Gleichung überführt werden kann (siehe Gleichung 3.1.2).^[97]

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

Gleichung 3.1.2: Nernst-Gleichung mit E_0 = Standardpotential, E = Elektrodenpotential, R = allgemeine Gaskonstante, T = Temperatur, n = Anzahl übertragener Elektronen, F = Faraday-Konstante und $c_{ox/red}$ = Konzentration von oxidiertem bzw. reduziertem Spezies.

Sobald die Konzentrationen der oxidierten und reduzierten Spezies identisch sind, nimmt das Elektrodenpotential E den Wert des Standardpotential E_0 an. Das Standardpotential E_0 , das auch als Halbstufenpotential $E_{1/2}$ bezeichnet wird, ist eine charakteristische Größe und lässt sich durch das arithmetische Mittel der anodischen E_{pa} und kathodischen E_{pk} Spitzenpotentiale bestimmen (siehe Gleichung 3.1.3).^[97] Bei einem reversiblen Fall beträgt die Potentialdifferenz ΔE zwischen den beiden Spitzen 59 mV.

$$E_0 = E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pk}}{2}$$

Gleichung 3.1.3: Arithmetisches Mittel der anodischen und kathodischen Spitzenpotentiale mit E_0 = Standardpotential, $E_{1/2}$ = Halbstufenpotential, E_{pa} = anodisches Spitzenpotential und E_{pk} = kathodisches Spitzenpotential.

Die Geschwindigkeit des bei einer elektrochemischen Messung entstehenden Stromflusses kann in diesem Fall vollständig auf den durch Diffusion bestimmten Massentransport zurückgeführt werden. Als mathematische Beschreibung dafür dient die Randles-Ševčík-Gleichung (siehe Gleichung 3.1.4).^[98] Die Gleichung drückt aus, dass die Spitzenströme I_{pa} und I_{pk} direkt proportional sind zur Konzentration der zu analysierenden Spezies, sowie zur Wurzel des Diffusionskoeffizienten $D_{Redoxspezies}$ und zur Wurzel der gewählten Spannungsvorschubgeschwindigkeit v . Entscheidend ist dabei, dass die anodischen und kathodischen Spitzenströme zwar den gleichen Betrag, jedoch entgegengesetzte Vorzeichen aufweisen. Dies veranschaulicht das charakteristische Redox-Verhalten, bei dem Oxidations- und Reduktionsprozesse in gleicher Intensität, aber in gegensätzlicher Richtung ablaufen.

$$I_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D_{Redoxspezies}^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot c_{Redoxspezies}$$

Gleichung 3.1.4: Randles-Ševčík-Gleichung mit n = Anzahl übertragener Elektronen, A = Elektrodenoberfläche, $D_{Redoxspezies}$ = Diffusionskoeffizient der Redoxspezies, $c_{Redoxspezies}$ = Konzentration der Redoxspezies in der Messlösung außerhalb der Diffusionsschicht und v = Spannungsvorschubgeschwindigkeit.

Im Fall eines quasireversiblen Ladungstransfers zeigt das Cyclovoltammogramm bei niedrigen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten ein reversibles Verhalten. Bei höheren Spannungsvorschubgeschwindigkeiten verschieben sich die Peakpotentiale anodisch bzw. kathodisch, sodass die Differenz zwischen anodischem und kathodischem Peakpotential mehr als 59 mV beträgt.^[100]

Bei irreversiblen Ladungstransfers erfolgt der Elektronentransfer an der Elektrode nur sehr langsam und ist ausschließlich in einer Richtung messbar. Im Cyclovoltammogramm äußert sich dies im Fehlen eines Gegenpeaks.^[100]

Wenn der Ladungsdurchtritt an einer Elektrode gehemmt ist, nimmt die für diesen Prozess maßgebliche Geschwindigkeitkonstante deutlich kleinere Werte an.^[98] Das Verhalten lässt sich sowohl im quasireversiblen als auch im irreversiblen Fall beobachten. Unter diesen Bedingungen verliert die Nernst-Gleichung an Gültigkeit für den irreversiblen Fall, da die langsame Ladungsübertragung den Stromfluss dominiert. Die Nernst-Gleichung ist im quasireversiblen Fall näherungsweise gültig, da die Geschwindigkeiten des diffusionskontrollierten Massentransports und des Ladungsdurchtritts vergleichbar sind.^[98] Daher muss bei einem gehemmten Ladungsdurchtritt neben den üblichen Parametern zusätzlich der Durchtrittsfaktor α in die Randles-Ševčík-Gleichung (siehe Gleichung 3.1.5)^[98] einbezogen werden, um das Verhalten der elektrochemischen Reaktion zu beschreiben.

$$I_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot \alpha^{1/2} \cdot A \cdot D_{Redoxspezies}^{1/2} \cdot \nu^{1/2} \cdot c_{Redoxspezies}$$

Gleichung 3.1.5: Randles-Ševčík-Gleichung mit n = Anzahl übertragener Elektronen, α = Durchtrittsfaktor, A = Elektrodenoberfläche, $D_{Redoxspezies}$ = Diffusionskoeffizient der Redoxspezies, $c_{Redoxspezies}$ = Konzentration der Redoxspezies in der Messlösung außerhalb der Diffusionsschicht und ν = Spannungsvorschubgeschwindigkeit.

Die Auswertung der cyclovoltametrischen Daten erfolgte nach einer in der Literatur bekannten Methode. Die IUPAC empfiehlt hierbei die Verwendung eines Redoxstandards zur internen Referenzierung, da an Grenzphasen zwischen der wässrigen Referenzelektrode und der organischen Lösung sogenannte Diffusionspotentiale (*liquid junction potentials*) auftreten können. Die gemessenen Halbstufenpotentiale können ohne diese interne Referenzierung signifikant voneinander abweichen, was einen direkten Vergleich erschwert. Gemäß der Literatur zeichnet sich der Ferrocen Standard durch ein reversibles *Nernst*-Verhalten aus. Das Redoxpotential $E_0^{0/+1}$ des Standards wurde daher unter den gegebenen Messbedingungen bestimmt (siehe Abb. 3.8). Für Ferrocen ließ sich ein Redoxpotential $E_0^{0/+1}$ von 0.47 V (Lit.: 0.45 V)^[101] bestimmen. Die ermittelten Werte dienen in dieser Arbeit dazu, die gemessenen Cyclovoltammogramme auf den Nullpunkt von Ferrocen zu beziehen.

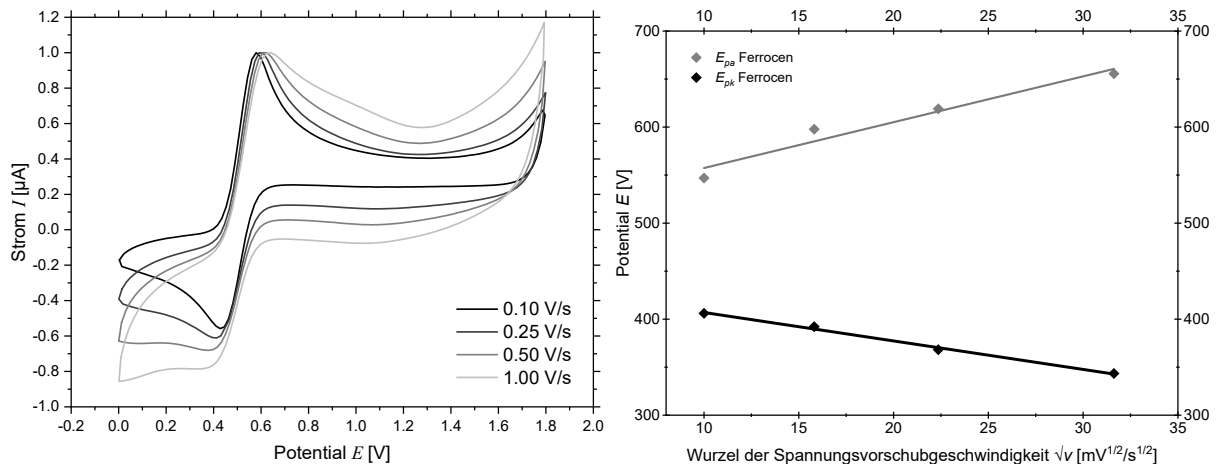


Abb. 3.8: Cyclovoltammogramm von Ferrocen (links) und dessen anodische bzw. kathodische Spitzenpotentiale (rechts) E_{pa} bzw. E_{pk} aufgetragen gegen Wurzel der Spannungsvorschubgeschwindigkeit v mit unterschiedlichen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten v (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 298 \text{ K}$, 0.1 M Elektrolyt [${}^n\text{Bu}_4\text{N}$][PF_6], Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode, Potential Ferrocen: $E_0^{0/+1} = 0.00 \text{ V}$, $v = 0.10 \text{ V/s}$, 0.25 V/s , 0.50 V/s , 1.00 V/s)

Das Cyclovoltammogramm von Ferrocen veranschaulicht, dass unter den gewählten Messbedingungen bei steigender Spannungsvorschubgeschwindigkeit v eine zunehmende Verschiebung der Redoxpotentiale in Richtung höherer beziehungsweise niedrigerer Werte auftritt. Dadurch vergrößert sich die Differenz der Spitzenpotentiale ΔE auf über 59 mV , was auf ein quasireversibles Verhalten der Redoxstandards hindeutet. Allerdings kann auch ein eigentlich reversibles (Nernst-Verhalten) System aufgrund ohmscher Spannungsverluste, verursacht durch den hohen Lösungswiderstand nichtwässriger Elektrolytsysteme, fälschlicherweise als quasireversibel eingestuft werden.^[98] Um diese zu vermeiden, wurde mithilfe von Ferrocen ein Geltungsbereich für das Nernst-Verhalten festgelegt. Hierzu wurden die anodischen E_{pa} und kathodischen E_{pk} Spitzenpotentiale gemäß der Randles-Ševčík-Gleichung gegen die Quadratwurzel der Spannungsvorschubgeschwindigkeit $v^{1/2}$ aufgetragen, um so die bei 0 mV/s extrapolierte Differenz der Spitzenpotentiale ΔE zu bestimmen.^[98] Dieser Wert liegt bei 59 mV und insofern der Wert im Bereich von 50 bis 100 mV liegt, kann das System trotz der Peakverschiebungen bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten als reversibel angesehen werden.^[98] Darüber hinaus fordert die Randles-Ševčík-Gleichung eine lineare Abhängigkeit zwischen den Spitzenströme I_{pa} und I_{pk} und die Wurzel der Spannungsvorschubgeschwindigkeit $v^{1/2}$. Diese Linearität wurde für den verwendeten Redoxstandard bestätigt und spricht für eine ungehinderte Diffusion der Redoxspezies sowie ein tatsächlich reversibles elektrochemisches Verhalten.^[98]

3.1.7 Die Grundlagen der UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Absorptionsspektroskopie gehört zu den zentralen Methoden der chemischen Analytik, da sie Aufschluss über elektronisch angeregte Zustände von Molekülen gibt.^[103] Wenn ein Molekül mit elektromagnetischer Strahlung im ultravioletten oder sichtbaren Spektralbereich von 200 bis 800 nm bestrahlt wird, können Elektronen aus einem besetzten Orbital in ein energetisch höheres, unbesetztes Orbital übergehen. Die Wellenlänge λ des absorbierten Lichts ist dabei ein direktes Maß für die Energiedifferenz ΔE zwischen den beteiligten Orbitalen (siehe Gleichung 3.1.6).^[103]

$$\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

Gleichung 3.1.6: Resonanzbedingung mit h = Plancksches Wirkungsquantum und ν = Frequenz des Lichts, c = Lichtgeschwindigkeit im Vakuum.

Um quantitativ zu erfassen, wie viel Licht eine Lösung bei einer bestimmten Wellenlänge λ absorbiert, nutzt das Lambert-Beer'sche Gesetz (siehe Gleichung 3.1.7).^[104] Dieses fundamentale Gesetz der Photometrie beschreibt die Abhängigkeit der Absorption A eines Mediums von der Konzentration c der absorbierenden Spezies, der Schichtdicke d der Küvette und dem spezifischen Absorptionskoeffizient $\varepsilon(\lambda)$ des Stoffs.

$$A(\lambda) = \log \frac{I_0}{I(\lambda)} = \varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot d$$

Gleichung 3.1.7: Lambert-Beer-Gesetz mit A = Absorption, I_0 = eingestrahle Lichtintensität, I = detektierte Lichtintensität, ε = Absorptionskoeffizient, c = Konzentration und d = Schichtdicke der Küvette.

Der Absorptionskoeffizient ε ist eine materialspezifische Konstante, die Auskunft über die Übergangswahrscheinlichkeit gibt und somit ein Maß für die Intensität der beobachteten Banden ist. Je nach molekularer Struktur können verschiedene elektronische Übergänge auftreten. Elektronen werden entweder aus besetzten σ - oder π -Orbitalen oder aus n -Orbitalen in antibindende σ^* - oder π^* -Orbitale übergeführt (siehe Abb. 3.9).^[104] Die $\sigma \rightarrow \sigma^*$ Übergänge erfordern eine erhebliche Energiemenge und liegen deshalb im tiefen UV-Bereich, wodurch sie mit konventionellen UV/Vis-Spektrometern in der Regel nicht erfasst werden können. Dagegen sind $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge mit niedrigeren molaren Absorptionskoeffizienten von 10 bis 100 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ schwächer ausgeprägt als $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge, die mit Absorptionskoeffizient ε im Bereich von 1000 bis 10000 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ eine signifikante Intensität zeigen.^[104]

In Molekülen mit ausgeprägter π -Konjugation sind $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge besonders intensiv, wobei deren Position und Intensität durch Faktoren wie Konjugationslänge und elektronische Effekte der Substituenten beeinflusst werden. Elektronenziehende Gruppen erhöhen in der Regel die Anregungsenergie und bewirken eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima, während elektronenschiebende Gruppen eine bathochrome Verschiebung induzieren.^[103] Heteroatome wie Sauerstoff oder Stickstoff können aufgrund freier Elektronenpaare zusätzlich $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge ermöglichen, die jedoch in ihrer Intensität oft geringer ausfallen als $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge.^[103] Darüber hinaus spielen intermolekulare Wechselwirkungen eine wesentliche Rolle bei der Beeinflussung der Absorptionsbanden. Wasserstoffbrückenbindungen oder Wechselwirkungen mit polaren Lösungsmitteln können die elektronische Struktur eines Chromophors verändern und spektroskopische Verschiebungen hervorrufen. Ebenso können Aggregationsphänomene oder supramolekulare Wechselwirkungen signifikante Änderungen in der spektralen Signatur bewirken, insbesondere bei Farbstoffen und stark delokalisierten π -Systemen.^[103]

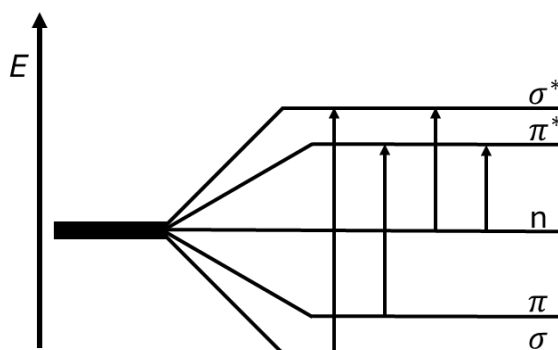


Abb. 3.9: Allgemeine Darstellung von Molekülorbitalen und Elektronenübergängen.

Moderne UV/Vis-Spektroskopie basiert in der Regel auf der Nutzung von Zweistrahl-Spektrophotometern, da diese eine zuverlässige Kompensation von Intensitätsschwankungen der Lichtquelle ermöglichen und dadurch hochpräzise Messergebnisse liefern (siehe Abb. 3.10).^[103] Die verwendeten Lichtquellen bestehen typischerweise aus Deuteriumlampen für den UV-Bereich von 200 bis 400 nm und Halogenlampen für den sichtbaren Bereich von 400 bis 800 nm. Durch die Kombination dieser beiden Lichtquellen kann der gesamte relevante Wellenlängenbereich abgedeckt werden. Ein Monochromator, der entweder als Beugungsgitter oder als Prisma realisiert sein kann, selektiert gezielt die gewünschte Wellenlänge des Lichts, bevor es auf die Probe trifft. Dabei wird das Licht in zwei getrennte Strahlengänge aufgeteilt.^[103] Einer wird für die Messung der Probe und einen für die Referenz benötigt. In der Referenzküvette befindet sich typischerweise das verwendete Lösungsmittel ohne Probe, um die Eigenabsorption des Mediums zu eliminieren.^[104]

Dadurch kann der Einfluss von Schwankungen der Lampenintensität oder anderer Störfaktoren minimiert werden. Die Absorption A wird anschließend durch das Lambert-Beer'sche Gesetz beschrieben. Das resultierende Absorptionsspektrum zeigt in Abhängigkeit von der Wellenlänge charakteristische Maxima, die für die Identifikation spezifischer elektronischer Übergänge genutzt werden können.^[104]

Moderne Spektrophotometer sind mit hochpräzisen optischen Komponenten ausgestattet, um maximale Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Messergebnisse zu gewährleisten.^[104] Dabei spielen Detektoren, wie Photodiodenarrays oder Photomultiplirröhren, eine entscheidende Rolle. Diese Detektoren ermöglichen eine schnelle und empfindliche Erfassung des transmittierten Lichts und tragen dazu bei, schwache Absorptionssignale präzise zu quantifizieren. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Wahl der Küvette, da Material und Schichtdicke die Messergebnisse beeinflussen können.^[103] Küvetten aus Quarzglas sind für den UV-Bereich unerlässlich, da sie Licht unterhalb von 300 nm ungehindert passieren lassen. Für den sichtbaren Bereich kommen oft preisgünstigere Glasküvetten zum Einsatz. Zudem wird durch den Einsatz temperierter Küvettenhalter sichergestellt, dass Temperaturschwankungen keine ungewollten Veränderungen der Absorptionsspektren verursachen.^[104] Die Verarbeitung der Messdaten erfolgt durch moderne Softwarelösungen, die nicht nur Rohdaten erfassen, sondern auch mathematische Korrekturen, Basislinienanpassungen und die automatische Subtraktion von Hintergrundsignalen ermöglichen. Dies erlaubt eine präzisere Bestimmung von Konzentrationen und die Identifikation schwacher Übergänge in komplexen Molekülstrukturen.^[104]

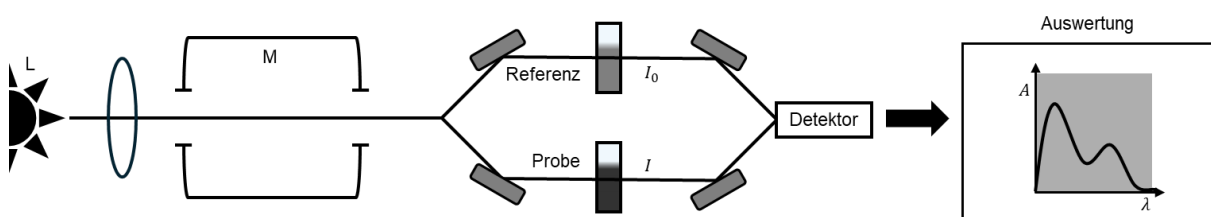


Abb. 3.10: Allgemeiner Aufbau eines UV/Vis-Spektrometers.

3.1.8 Die Grundlagen der Fluoreszenzspektroskopie

Die Fluoreszenzspektroskopie ist eine weit verbreitete Methode zur Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von Molekülen. Sie beruht auf der Emission von Licht, nachdem ein Molekül durch Absorption elektromagnetischer Strahlung in einen angeregten Zustand übergeführt wurde. Die Rückkehr in den Grundzustand erfolgt unter Emission von Licht niedrigerer Energie, was als Luminizenz bezeichnet wird.^[105]

Die theoretischen Grundlagen der Fluoreszenzspektroskopie basieren auf den quantenmechanischen Zuständen eines Moleküls. Das Jablonski-Diagramm veranschaulicht die verschiedenen elektronischen Zustände sowie die möglichen Übergänge zwischen diesen. Allgemein erfolgt die Absorption eines Photons aus dem elektronischen Grundzustand S_0 in einen höheren Singulett-Zustand S_n auf einer Zeitskala im Femtosekundenbereich.^[106] Nach der Anregung unterliegt das Molekül einer schnellen, strahlungslosen Relaxation der höheren Singulettzustände S_n sowie der angeregten Schwingungs- oder Rotationszustände. Diese Prozesse geschehen durch vibronische Relaxation und interne Konversion (Internal Conversion (IC)) und leiten das Molekül in den niedrigsten angeregten Singulettzustand S_1 über. Diese Prozesse sind extrem schnell, daher sind konkurrierende strahlende Deaktivierungsvorgänge auf dem Weg zum S_1 -Zustand unwahrscheinlich.^[105]

Der Rückgang vom elektronisch angeregten Zustand S_1 in den Grundzustand S_0 kann sowohl strahlend als auch nicht-strahlend erfolgen. Die strahlende Rückkehr erfolgt in Form von Fluoreszenz, die laut der Regel von Kasha stets aus dem niedrigsten schwingungsrelaxierten angeregten Zustand S_1 erfolgt.^[106] Die Fluoreszenzlebensdauer τ_F ist bei organischen Fluorophoren typischerweise kurz und liegt im Bereich weniger Nanosekunden.^[105] Die Lebensdauer beschreibt die durchschnittliche Verweildauer eines Moleküls im angeregten Zustand, bevor es unter Emission eines Photons in den Grundzustand zurückkehrt. Neben der Fluoreszenz sind auch nicht-strahlende Zerfallswege relevant. Eine Möglichkeit ist der Übergang vom Singulett- in den Triplett-Zustand T_n über Intersystem Crossing (ISC), einem isoenergetischen Spin-Umkehrprozess.^[105] Die anschließende Rückkehr in den Grundzustand über Phosphoreszenz ist spinverboten, wodurch die Lebensdauer τ_P erheblich verlängert wird. Phosphoreszenz kann daher über Picosekunden bis zu mehreren Stunden andauern. Bei geringer Energiedifferenz ΔE_{ST} zwischen dem Triplett- und dem Singulettzustand kann zudem ein reverses Intersystem Crossing (rISC) aus T_1 zurück nach S_1 erfolgen, wodurch eine erneute strahlende Relaxation nach S_0 über Fluoreszenz möglich wird (siehe Abb. 3.11). Der Prozess, bekannt als thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (TADF), nutzt Triplett-Exzitonen effizient für die Lichtemission. Ist ΔE_{ST} kleiner als 0.2 eV, kann ein rISC bereits bei Raumtemperatur stattfinden.^[106]

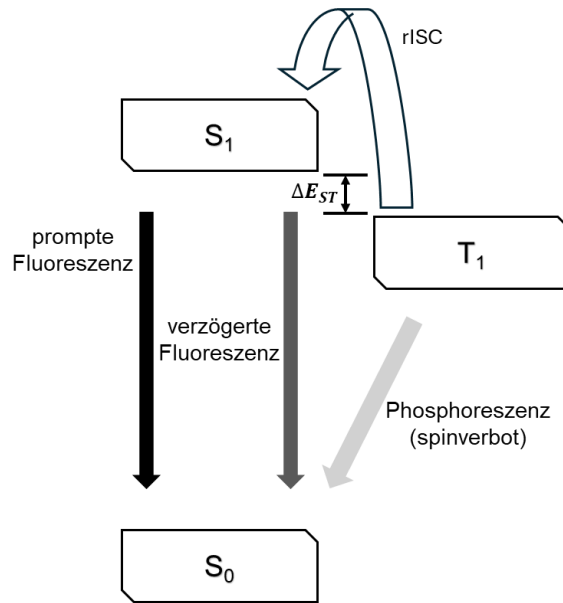


Abb. 3.11: Allgemeine Darstellung der Relaxationsprozesse bei thermisch aktivierter verzögerter Fluoreszenz (TADF).

Die Fluoreszenz- und Phosphoreszenzbanden sind gegenüber den entsprechenden Absorptionsbanden spektral in den längerwelligen Bereich verschoben. Die bathochrome Verschiebung resultiert aus strahlungslosen Energieumwandlungsprozessen während der Relaxation. Die Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ beschreibt die energetische Differenz zwischen den Maxima der Absorptions- und Emissionsbanden (siehe Gleichung 3.1.8).^[106]

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

Gleichung 3.1.8: Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ mit $\lambda_{max,Abs}$ = Absorptionsmaximum und $\lambda_{max,Em}$ = Emissionsmaximum.

Neben der Emissionswellenlänge $\lambda_{max,Em}$, der Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ und der Fluoreszenzlebensdauer τ_F stellt die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{Em} eine zentrale Eigenschaft eines Fluorophors dar.^[106] Sie definiert sich als das Verhältnis der Anzahl der emittierten Photonen N_{Em} zu den absorbierten Photonen N_{Abs} und gibt somit an, welcher Anteil der aufgenommenen Energie durch Fluoreszenz wieder abgegeben wird. Die Quantenausbeute kann mathematisch als das Verhältnis der Strahlungsgeschwindigkeitskonstante k_F zur Gesamtzerfallskonstante aus strahlenden und nicht-strahlenden Prozessen k_{nr} beschrieben werden (siehe Gleichung 3.1.9).^[105] Ein hoher Wert signalisiert eine effiziente Lichtemission, während eine geringe Quantenausbeute darauf hinweist, dass konkurrierende nicht-strahlende Zerfallsmechanismen, wie interne Umwandlung oder rISC, dominieren.^[106]

$$\Phi_{Em} = \frac{N_{Em}}{N_{Abs}} = \frac{k_F}{k_F + k_{nr}} = k_F \cdot \tau_F$$

Gleichung 3.1.9: Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{Em} mit N_{Em} =Anzahl der emittierten Photonen, N_{Abs} = Anzahl der absorbierten Photonen, k_{nr} = Geschwindigkeitskonstante der nicht-strahlende Prozesse, k_F = Strahlungsgeschwindigkeitskonstante und τ_F = Fluoreszenzlebensdauern.

Experimentell wird Fluoreszenz mit einem Fluoreszenzspektrometer gemessen (siehe Abb. 3.12),^[106] das eine Erfassung der emittierten Strahlung ermöglicht. Zur Anregung kommt eine Xenonlampe oder eine Laserlichtquelle L zum Einsatz. Das polychromatische Licht aus der Lichtquelle wird zunächst durch einen Monochromator M in seine einzelnen Wellenlängen zerlegt, wobei die gewünschte Anregungswellenlänge selektiert wird.^[106] Zur Minimierung von Streulicht und zur Vermeidung einer Verfälschung durch das Anregungslicht erfolgt die Detektion des emittierten Lichts in 90°-Geometrie, wodurch der Anteil direkt eingestreuten oder reflektierten Anregungslichts im Detektionspfad wirkungsvoll unterdrückt wird. Ein nachgeschalteter zweiter Monochromator M filtert die emittierte Strahlung weiter in einzelne Wellenlängen auf, bevor sie durch einen Detektor, meist eine Photomultiplirröhre oder eine CCD-Kamera, erfasst und verstärkt wird.^[106] Die resultierenden Signale werden schließlich in einem Computer verarbeitet und als Emissionsspektrum ausgegeben, das die Intensität der emittierten Strahlung in Abhängigkeit von der Wellenlänge darstellt. Zusätzlich können zeitaufgelöste Messungen durchgeführt werden, um Fluoreszenzlebensdauern zu bestimmen. Die Messungen liefern wertvolle Informationen über dynamische Prozesse innerhalb von Molekülen sowie über deren Wechselwirkungen mit der Umgebung. Eine der häufigsten Techniken zur Bestimmung von Fluoreszenzlebensdauern ist die zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung (TCSPC).^[106] Dabei wird die Zeitspanne zwischen der Anregung eines Moleküls und der Emission eines Photons mit hoher zeitlicher Auflösung gemessen, wodurch sich detaillierte Rückschlüsse auf die Kinetik strahlender und nichtstrahlender Prozesse ziehen lassen.

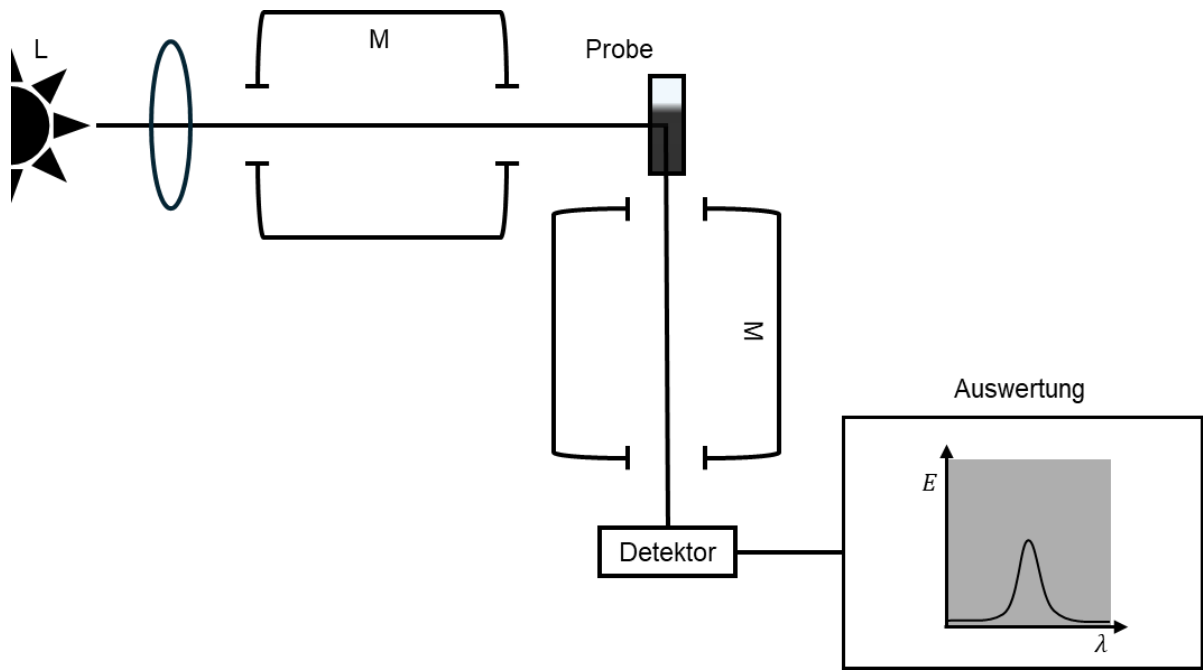


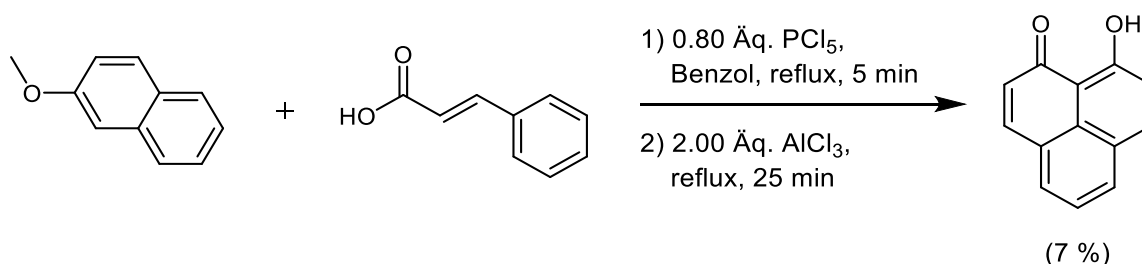
Abb. 3.12: Allgemeiner Aufbau eines Fluoreszenzspektrometers.

3.2 Literaturübersicht

3.2.1 Übersicht zu 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on

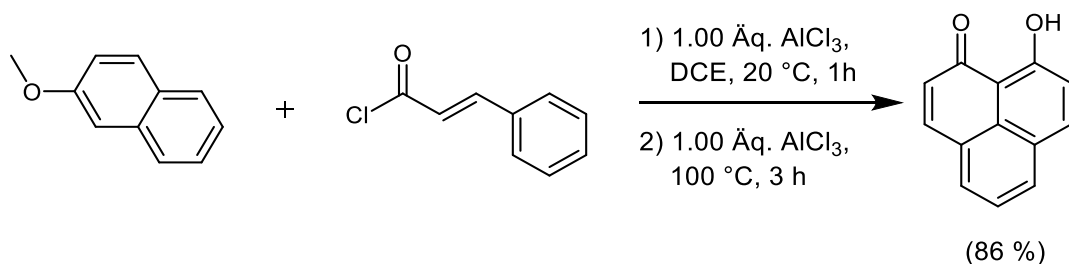
3.2.1.1 Synthese von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on

Der gelbe Feststoff 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on ist eine organische Verbindung, die aus drei anellierten Benzolringen mit einer Keto- und einer Hydroxy-Gruppe in 1- bzw. 9-Position besteht. Die erstmalige Synthese wurde im Jahr 1941 von Koelsch veröffentlicht (siehe Schema 3.14).^[107] Der Synthesemechanismus beginnt zunächst mit der *in situ* Bildung von *trans*-Zimtsäurechlorid durch die Reaktion von *trans*-Zimtsäure mit Phosphorpentachlorid. Im nachfolgenden Schritt reagiert das so gebildete *trans*-Zimtsäurechlorid mittels einer Friedel-Crafts-Acylierung mit 2-Methoxynaphthalin und führt zur Bildung von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on, allerdings lediglich in einer Ausbeute von 7 %.



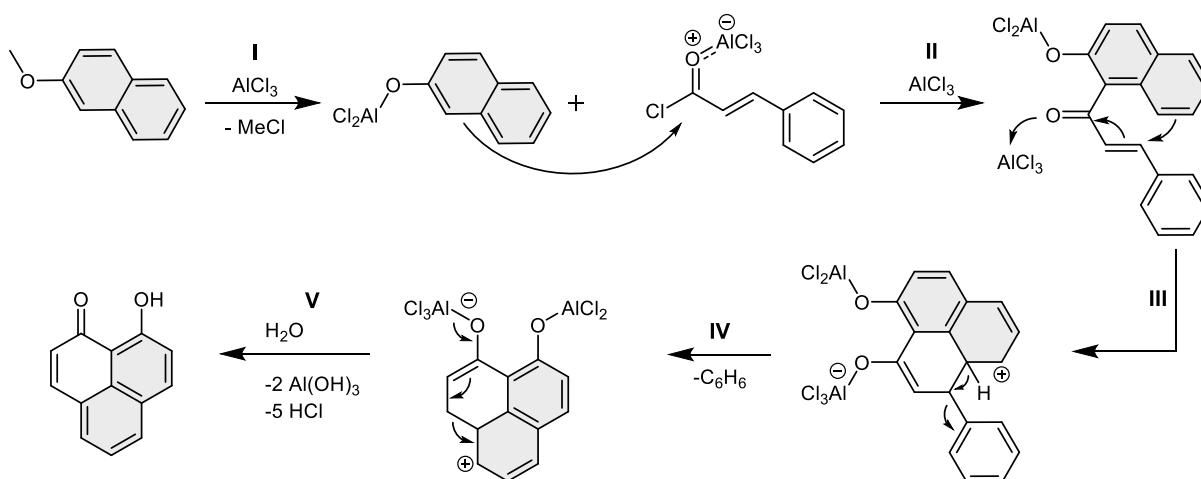
Schema 3.14: Erste Synthese von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on nach Koelsch.

Um höhere Ausbeuten von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on zu erhalten, wurden seit der ersten Synthese durch Koelsch mehrere alternative Syntheserouten entwickelt. Eine besonders erfolgreiche und weitverbreitete Methode wurde in den 1980er Jahren von Haddon etabliert (siehe Schema 3.15).^[108] Die Synthese zeichnet sich durch optimierte Reaktionsbedingungen aus, die eine signifikante Steigerung der Ausbeuten im Vergleich zur ursprünglichen Synthese ermöglichen.



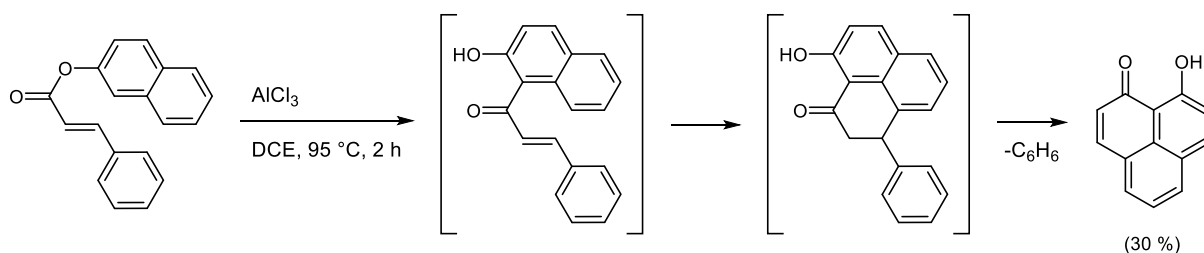
Schema 3.15: Optimierte Synthese von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on nach Haddon.

Im ersten Schritt des Reaktionsmechanismus nach Haddon (siehe Schema 3.16),^[107-112] erfolgt eine Demethylierung (I) von 2-Methoxynaphthalin durch Aluminiumchlorid. Dabei koordiniert das Aluminiumchlorid zunächst am Sauerstoffatom der Methoxy-Gruppe vom Methoxynaphthalin und aktiviert somit den benachbarten Kohlenstoff. Durch die Koordination erhöht sich die Elektrophilie des Kohlenstoffs, was zur Abspaltung der Methylgruppe unter Beteiligung eines Chloridions führt. Durch diesen essentiellen Aktivierungsschritt wird das entstandene Naphthalinderivat vorbereitet, um im anschließenden Schritt über eine Friedel-Crafts-Acylierung mit *trans*-Zimtsäurechlorid eine neue Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung einzugehen (II). Im Anschluss daran kommt es zur Rearomatisierung des intermediär gebildeten Naphthalinderivats. In einer darauffolgenden Michael-artigen elektrophilen aromatischen Substitution (S_EAr) (III) bildet sich ein Carbokation, dessen Stabilisierung durch Delokalisation über das gesamte π -System gewährleistet wird. Diesem Schritt folgt eine Benzoleliminierung (IV). Die Reaktionssequenz wird durch Zugabe von Wasser abgeschlossen, was zu einer erneuten Rearomatisierung des Systems (V) führt und als Nebenprodukte Aluminiumhydroxid sowie Salzsäure freisetzt.



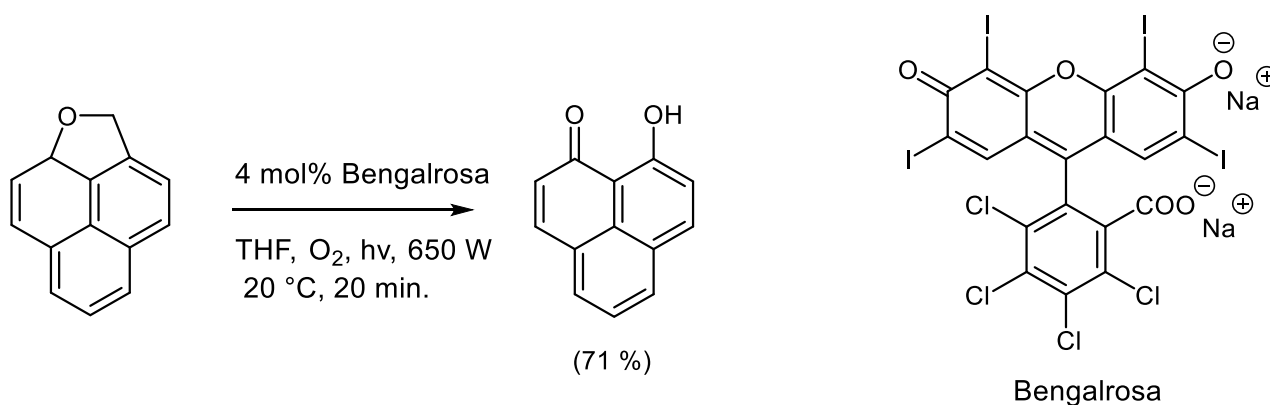
Schema 3.16: Reaktionsmechanismus zur Synthese von 9-Hydroxy-1H-phenalen-1-on.

Eine alternative Synthesemethode wurde von Ramakrishnan entwickelt (siehe Schema 3.17).^[113] Diese Vorgehensweise verwendet als Ausgangsmaterial jedoch einen Naphthalin-2-yl-Zimtsäureester, der sich nur unter aufwendigen Bedingungen synthetisieren lässt und dessen Darstellung entsprechend anspruchsvoll ist.^[113] Darüber hinaus liegt die Ausbeute dieser Methode bei lediglich 30 %, was deutlich geringer ist als beim zuvor beschriebenen Verfahren. Der Reaktionsverlauf beginnt mit einer Fries-artigen Umlagerung des Zimtsäureesters unter Einwirkung von Aluminiumchlorid in 1,2-Dichlorethan, wodurch der Carbonylkohlenstoff aktiviert wird. Nachfolgend findet eine Michael-artige elektrophile aromatische Substitution mit anschließender Benzoleliminierung statt.



Schema 3.17: Alternative Synthesemethode von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on nach Ramakrishnan.

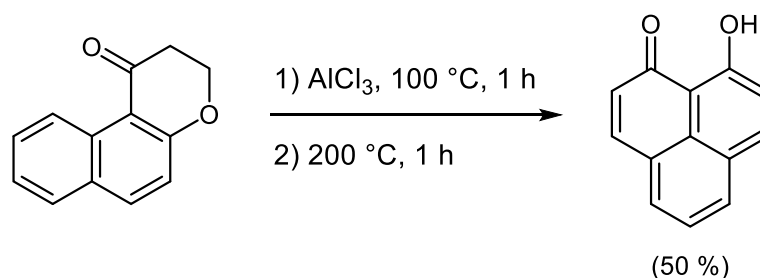
Eine alternative Synthesemethode stellte Rodrigo vor (siehe Schema 3.18),^[114] bei der es sich um eine photokatalytisch initiierte Reaktion handelt. Für die Reaktion wird ein zuvor aufwendig hergestelltes Edukt mit Singulett-Sauerstoff umgesetzt.^[114] Als Photokatalysator dient Singulett-Sauerstoff, dessen Bildung unter Lichtbestrahlung mithilfe des verwendeten Photosensibilisators Bengalrosa („Rose Bengal“) erfolgt. Über die Methode lässt sich 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on in einer Ausbeute von 71 % isolieren. Trotz der innovativen Nutzung photochemischer Aktivierung und der milden Reaktionsbedingungen weist diese Methode Nachteile auf. Einerseits ist die Ausbeute nur mäßig im Vergleich zur Synthesemethode von Haddon, andererseits stellt insbesondere die aufwendige Synthese des komplexen Ausgangsmaterials eine erhebliche Limitierung für die praktische Nutzbarkeit der Methode dar. Das schränkt ihre Attraktivität als Synthesealternative im Vergleich zu etablierten Methode von Haddon deutlich ein.



Schema 3.18: Alternative photokatalytische Synthesemethode von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on nach Rodrigo.

Loudon und Razdan etabliert eine weitere Synthesemöglichkeit (siehe Schema 3.19),^[115] welche von der Verbindung 2,3-Naphthochromen-1-on als Ausgangsstoff ausgeht, deren Synthese wiederum ausgehend von 2-Naphthol möglich ist. Das Edukt wird unter Feststoffbedingungen mit Aluminiumchlorid erhitzt, wobei eine intramolekulare Umlagerungsreaktion stattfindet.

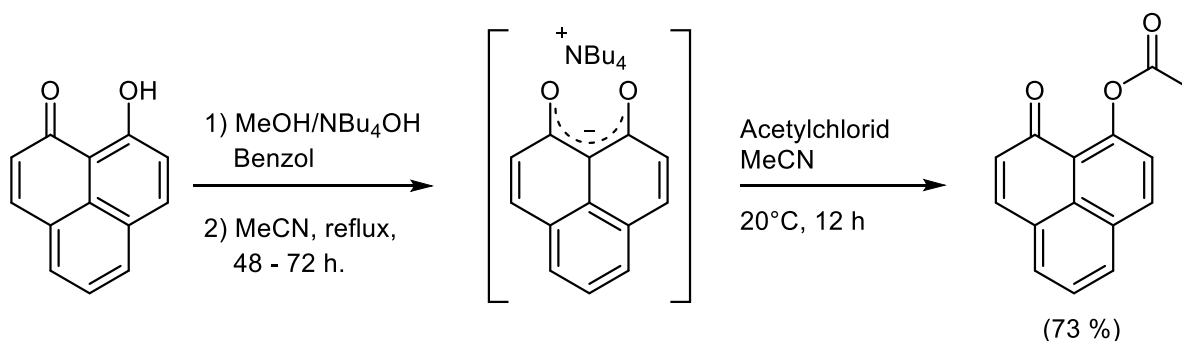
Die genaue Mechanismus der Umlagerung ist jedoch in der Fachliteratur bislang nicht eingehend beschrieben worden. Das Zielprodukt wird unter den verwendeten Bedingungen mit einer moderaten Ausbeute von etwa 50 % erhalten.



Schema 3.19: Alternative Synthesemethode von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on nach Loudon und Razdan.

3.2.1.2 Derivatisierung von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on

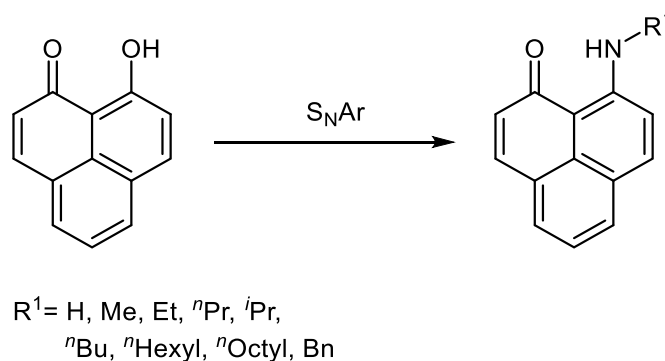
9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on ist ein vielseitig funktionalisierbares Molekül, dessen Derivate durch gezielte chemische Modifikationen zugänglich sind. Ein Fokuspunkt liegt auf der Derivatisierung von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on über die Keto- und Hydroxyfunktion. Aufgrund der starken intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung zwischen diesen beiden funktionellen Gruppen verhält sich 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on chemisch gesehen weder eindeutig wie ein Phenol noch wie ein Keton.^[116] Diese Besonderheit verhindert beispielsweise die Bildung eines Oxims, wodurch direkte Methylierungen nicht möglich sind.^[117] Um beispielsweise die phenolische Hydroxy-Gruppe mit Acetylchlorid zu schützen, um Folgereaktion möglich zu machen, sind spezielle Bedingungen erforderlich, wie z.B. hohe Temperaturen oder lange Reaktionszeiten. So muss die Reaktion unter Verwendung von Tetrabutylammoniumhydroxid als Base durchgeführt werden, um die Bildung der stabilen intramolekularen Wasserstoffbrücke zu überwinden (siehe Schema 3.20).^[117] Zudem muss das anfallende Wasser mittels einer Soxhlet-Apparatur abgefangen werden, weil ansonsten die entstehende Hydrat-Hülle eine Inaktivierung zur Folge hat.



Schema 3.20: Schützung von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on mittels Acetylierung.

Darüber hinaus ist die Schutzgruppenfunktionalisierung an einem der Sauerstoffatome möglich, etwa mit Triflat-^[118], Acetyl-, Methylcarbonat- oder Hexylgruppen^[117].

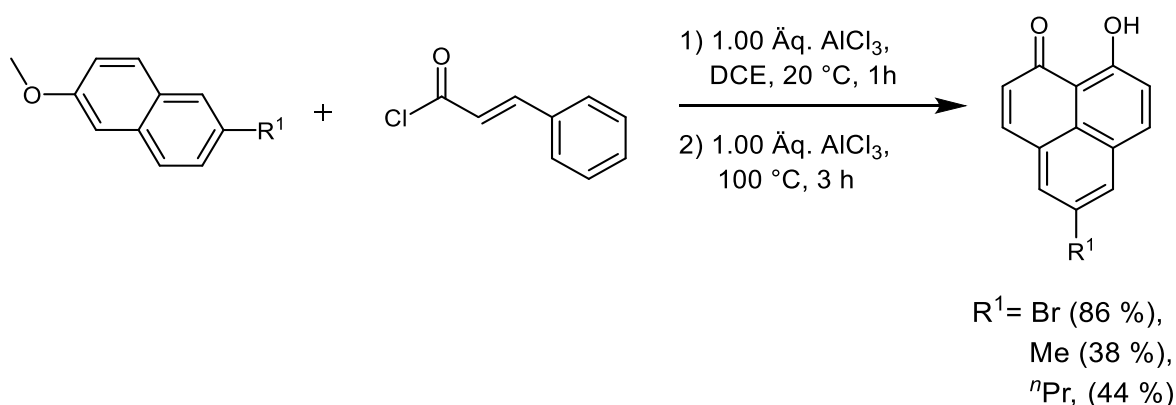
Des Weiteren kann mittels nucleophiler Substitution und Reaktion mit diversen Aminen die Einführung von Ethyl-, *n*-Butyl-, *n*-Hexyl- oder Benzylgruppen in das 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on-Grundgerüst mit Ausbeuten von bis zu 94 % ermöglicht werden (siehe Schema 3.21).^[119-123]



Schema 3.21: Derivatisierung von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on an der 9-Position durch Reaktion mit primären Aminen

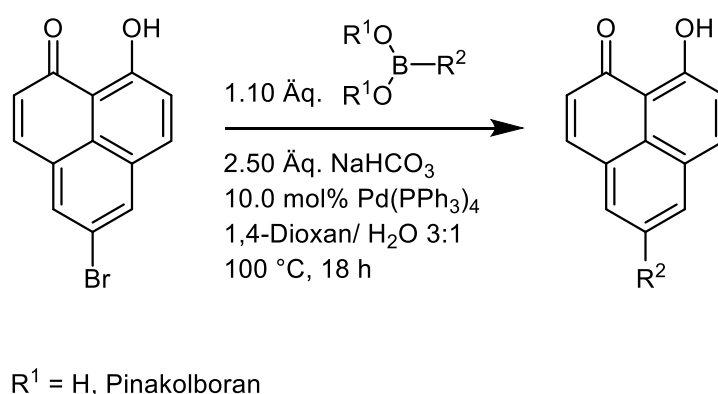
Sterisch wenig anspruchsvolle Amine wie NH₃ und NH₂Me erfordern für die erfolgreiche Umsetzung 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on besondere Bedingungen, etwa einen Überdruck von bis zu 12 bar bei 125 °C in wässriger Lösung.^[119] Die Reaktion mit sterisch anspruchsvolleren Aminen benötigt hingegen lange Reaktionszeiten bis zu 24 Stunden unter Rückfluss, um hohe Ausbeuten zu erreichen.^[120-123]

Die Derivatisierung von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on an der 5-Position ist bislang in der Literatur nur vereinzelt dokumentiert. Bekannt sind hauptsächlich einfache Derivate mit Brom-,^[124] Methyl-,^[125] und *n*Propyl-Substituenten^[126]. Die begrenzte Anzahl an Beispielen verdeutlicht die Schwierigkeiten einer direkten Funktionalisierung der 5-Position. Oftmals ist daher die Funktionalisierung bereits in synthetischen Vorstufen wie dem 2-Methoxynaphthalin notwendig, um komplexere Derivate effizient herzustellen (siehe Schema 3.22).^[124-126]



Schema 3.22: Derivatisierung von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on an der 5-Position.

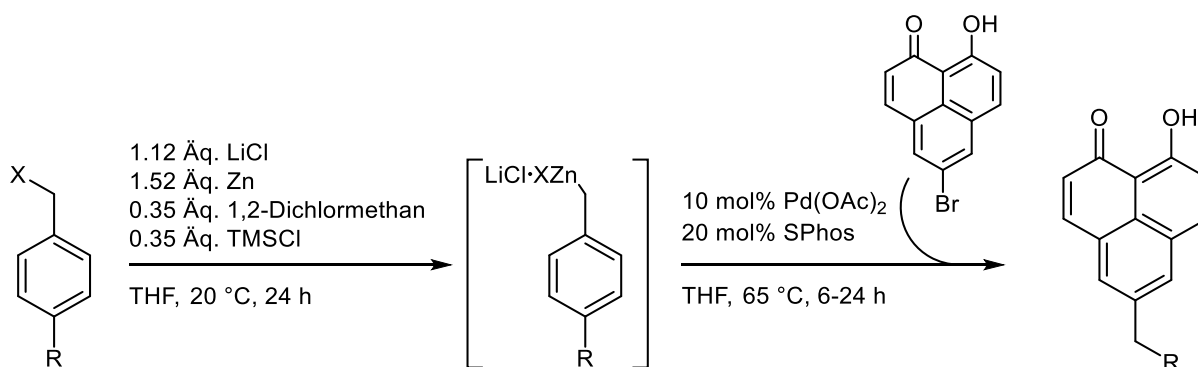
Die Bromierung von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on ist eine hervorragende Ausgangsbasis für nachfolgende Kupplungsreaktionen. Im Arbeitskreis T. J. J. Müller zeigte Lisa Bensch, dass eine Suzuki-Kupplung ausgehend von 5-Brom-9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on den Zugang zu vielfältigen Derivaten ermöglicht. Diese Kupplungsreaktion tolerierte sowohl elektronenziehende als auch -donierende Substituenten (siehe Schema 3.23).^[41, 44]



Schema 3.23: Reaktionsbedingungen für die Synthese von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on in 5-Position nach Bensch.

Insgesamt waren 14 neue Derivate zugänglich.^[41, 44] Die verschiedenen Substituenten beeinflussen maßgeblich die elektronischen und optischen Eigenschaften. Donor-substituierte Derivate zeichnen sich durch ausgeprägte solvatochrome Effekte sowie signifikante Stokes-Verschiebungen aus und sind daher besonders interessant für optische Anwendungen.^[41, 44]

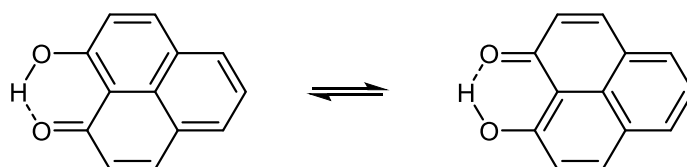
Darüber hinaus konnte Lisa Bensch erfolgreich sechs nicht-konjugierte Derivate herstellen, bei denen das 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on-Gerüst mit verschiedenen Donorgruppen verknüpft wurde.^[44, 116] Dabei wurde insbesondere die Negishi-Kupplung eingesetzt, die gezielte Einführung vielfältiger organischer Substituenten ermöglicht (siehe Schema 3.24). Die nicht konjugierten Donor-Akzeptor-Systeme erweitern das Anwendungsspektrum der 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on-Derivate erheblich, insbesondere hinsichtlich der Nutzung in photoinduzierten Elektronentransfer-Prozessen (PET).^[44]



Schema 3.24: Reaktionsbedingungen für die Synthese von nicht-konjugierte 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on-Derivaten in 5-Position.

3.2.1.3 Eigenschaften von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on

9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on zeichnet sich durch eine intensiv gelbe Farbe aus, welche auf sein ausgeprägtes π -konjugiertes System zurückzuführen ist. Aufgrund seines elektronenarmen Charakters wirkt die Verbindung als Elektronenakzeptor. Eine zentrale chemische Eigenschaft von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on wird durch eine ausgeprägte Keto-Enol-Tautomerie geprägt, welche eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zur Folge hat (siehe Schema 3.25).^[127] Die Wasserstoffbrücke entsteht durch die räumliche Nähe zwischen der Keto- und der Hydroxygruppe und ist maßgeblich für die strukturelle Stabilität sowie die bemerkenswert hohe molekulare Symmetrie verantwortlich.^[116]



Schema 3.25: Keto-Enol-Tautomerie und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on.^[127]

Die ausgeprägte intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung lässt sich deutlich im ^1H -NMR-Spektrum erkennen. So ist das Proton der Hydroxy-Gruppe aufgrund der starken Bindung zu ungewöhnlich hohen chemischen Verschiebungen bei $\delta = 15.99$ nachweisbar, was einer erheblichen Tieffeldverschiebung entspricht.^[112] Zudem vollzieht sich ein rascher Protonenaustausch zwischen den beiden tautomeren Formen, der mit der zeitlichen Auflösung der NMR-Spektroskopie nicht getrennt detektierbar ist, weshalb nur ein einziges Signal beobachtet wird. Die Existenz einer besonders kurzen intramolekularen Wasserstoffbrücke spiegelt sich auch in der kristallographischen Analyse wider, welche einen ungewöhnlich kurzen Abstand zwischen den Sauerstoffatomen (O–O) von lediglich 2.486 Å nachweist.^[116] Die schnelle Prototropie zwischen den äquivalenten tautomeren Formen wurde weiterhin durch komplementäre Methoden bestätigt, darunter Röntgenphotoelektronenspektroskopie^[128], Untersuchungen der Quadrupol-Wechselwirkung^[129] von Deuterium mittels NMR-Spektroskopie sowie durch Laser-induzierte Fluoreszenzmessungen^{[130], [131]}

Aufgrund der planaren Molekülstruktur (siehe Abb. 3.13) ist 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on in der Lage, ausgeprägte intermolekulare π - π -Stapelwechselwirkungen (π - π Stacking) einzugehen.^[43, 132] Die Wechselwirkungen entstehen durch die Überlappung der π -Orbitale benachbarter aromatischer Ringsysteme und resultieren in einer starken intermolekularen Anziehung. Das π - π Stacking ist von besonderem Interesse, da es nicht nur maßgeblich die Kristallstruktur bestimmt, sondern auch tiefgreifenden Einfluss auf die elektronischen und photophysikalischen Eigenschaften der Verbindung hat.^[43, 132]

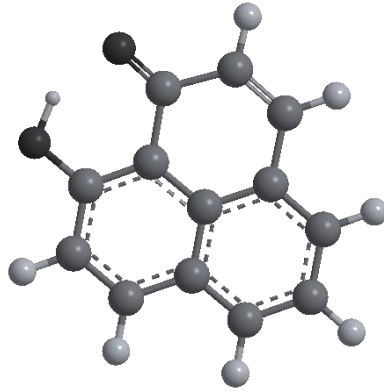


Abb. 3.13: Kugel-Stab-Modell von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on.

9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (9-HP) besitzt bemerkenswerte Komplexierungseigenschaften und ist in der Lage, stabile Verbindungen mit einer Vielzahl von Metallen und Nichtmetallen zu bilden. Die ausgeprägte Fähigkeit zur Komplexbildung resultiert maßgeblich aus dem Chelat-Effekt, welcher durch die Keto- und Hydroxy-Gruppe bzw. die intramolekulare Wasserstoffbrücke, sowie die planare Struktur des Moleküls begünstigt wird.^[133]

Es sind zahlreiche Komplexe mit einwertigen Metallen, beispielsweise Natrium (Na(9-HP))^[133], bekannt. Darüber hinaus bildet 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on vielseitige Komplexe mit zweiwertigen Metallen wie Calcium (Ca(9-HP)THF_n)^[134], Strontium (Sr(9-HP)THF_n)^[134], Barium (Ba(9-HP)THF_n)^[134], sowie Magnesium (Mg(9-HP)₂·2H₂O)^[133]. Sind bei den Metallzentren noch Koordinationsstellen unbesetzt, können diese durch zusätzliche Liganden wie Tetrahydrofuran (THF) oder Wasser besetzt werden mit $n = 1 - 4$. Komplexe mit dreiwertigen Metallen, beispielsweise Aluminium (Al(9-HP)₃)^[133], sind ebenfalls bekannt. Einige der Komplexe zeichnen sich durch ihre interessanten und vielseitigen Eigenschaften aus, welche sie für technologische Anwendungen attraktiv machen.^[38] Besonders hervorzuheben sind patentierte Aluminiumchelatekomplexe (siehe Abb. 3.14), die aufgrund ihrer hervorragenden Elektronentransporteigenschaften und thermischen Stabilität in der OLED-Technologie Anwendung gefunden haben.^[36-37]

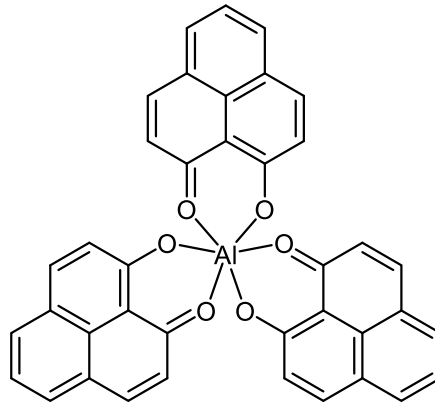


Abb. 3.14: Patentierter Aluminiumchelatkomplex $\text{Al}(9\text{-HP})_3$.

Neben Metallkomplexen können auch stabile Verbindungen mit Nichtmetallen gebildet werden, etwa mit Beryllium ($\text{Be}(9\text{-HP})_2$)^[133], $\text{BF}_2(9\text{-HP})$ ^[135] oder $[\text{B}(9\text{-HP})_2]\text{Cl}$ ^[39]. Erste Spiro-bis(1,9-diphenalenyl)bor-Verbindungen^[39] sind in der Lage, neutrale radikalische Leiter auszubilden, die im festen Zustand im Vergleich zu anderen neutralen Feststoffen eine deutlich verbesserte elektrische Leitfähigkeit aufweisen.

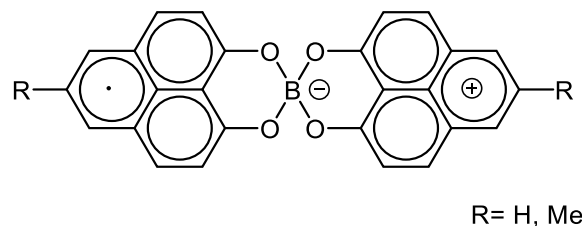


Abb. 3.15: Erste Spiro-bis(1,9-diphenalenyl)bor-Verbindungen.

Außerdem wurden zahlreiche Komplexe mit Nebengruppenmetallen dokumentiert, darunter zweiwertige Metallkomplexe wie $\text{Mn}(9\text{-HP})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[133], $\text{Co}(9\text{-HP})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[133], $\text{Ni}(9\text{-HP})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[133], $\text{Cu}(9\text{-HP})_2$ ^[133], $\text{Zn}(9\text{-HP})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[133-134], $\text{Pd}(9\text{-HP})_2$ ^[126] sowie $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(9\text{-HP})]\text{NO}_3$ ^[126]. Dabei ist wiederum eine Besetzung freier Koordinationsstellen durch weitere Liganden möglich. 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on zeigt, adsorbiert an einer Co(111)-Oberfläche, einen ausgeprägten Grenzflächen-Magnetowiderstandseffekt. Durch Anlegen eines externen Magnetfeldes erhöht sich der elektrische Widerstand an der Grenzfläche. Dank diesem Effekt kann 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on Werte von über 20 % bei einer Temperatur von 20 °C erreichen.^[136]

Aufgrund der bemerkenswerten Eigenschaft eignet sich 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on für die Entwicklung praktikabler und skalierbarer molekularer Systeme, die potenziell Anwendung in Quantenspeichern und molekularen Prozessoren finden könnten. Komplexe mit dreiwertigen Nebengruppenmetallen, beispielsweise $\text{Fe}(\text{9-HP})_3$ ^[133] und $[\text{Ru}(\text{9-HP})_3]$ ^[137] sind ebenfalls bekannt. Aufgrund reversiblen Redoxeneigenschaften eignet sich Eisen(III)-Trisphenalenylkomplex $\text{Fe}(\text{9-HP})_3$ hervorragend als elektrokatalytisches Kathodenmaterial zur effizienten Reduktion von Wasserstoffperoxid.^[40]

3.2.1.3.1 Elektrochemische Eigenschaften von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on

9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on zeichnet sich durch vielversprechende elektrochemische Eigenschaften aus, die mithilfe der Cyclovoltammetrie untersucht werden können. Charakteristisch für 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on ist ein quasireversibles Reduktionspotential eines Einelektronenübergangs bei $E_0^{0/-1} = -1.21 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl), welches von Lisa Bensch experimentell in DCM bestimmt wurde.^[44] In der Literatur wird ein weiterer etwas abweichender Wert von -0.95 V berichtet, welcher in einer gesättigten Et_4NClO_4 -Lösung in Aceton gemessen wurde.^[138] Das resultierende reduzierte Molekül bildet ein stabiles Radikalanion. 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on sollte nicht nur stabile Radikalanionen bilden sondern auch Radikalkationen.^[139] Es ist jedoch ein stark anodisch verschobenes Oxidationspotential zu erwarten, was vermutlich außerhalb des Messbereichs gängiger Lösungsmittel für cyclovoltammetrische Messungen liegt und deshalb nicht beobachtet wird. Beide radikalischen Spezies sind durch mesomere Strukturen stabilisiert (siehe Abb. 3.16).^[139]

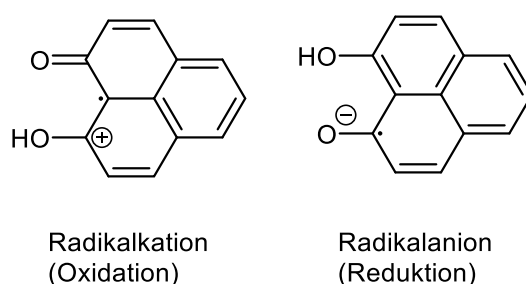


Abb. 3.16: Oxidierte und reduktive Spezies von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on.

Aufgrund der Bildung solcher intermediären Spezies müssen Oxidations- und Reduktionspotentiale meist getrennt voneinander gemessen werden, da ansonsten Reaktionen zwischen diesen Spezies die Messergebnisse beeinflussen könnten. Vor allem bei Derivat die sowohl ein reversibles Reduktionspotential als auch ein irreversibles Oxidationspotential besitzen.^[44] Wenn beide Potentiale in einem einzigen cyclovoltammetrischen Durchgang untersucht werden, ist eine Abnahme sowohl des anodischen als auch des kathodischen Spitzenpotentials zu beobachten. Das Ergebnis verdeutlicht, dass die oxidierten Spezies mit den reduzierten Molekülen reagieren können. Aus diesem Grund ist es unerlässlich, Oxidations- und Reduktionspotentiale getrennt voneinander zu bestimmen, um eindeutige und verlässliche Messergebnisse zu erhalten.

Die von Lisa Bensch synthetisierten konjugierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on-Derivate weisen ebenfalls bemerkenswerte elektrochemische Eigenschaften auf, welche mithilfe der cyclovoltammetrischen Messungen eingehend untersucht wurden.^[41, 44] Die Derivate zeigen typischerweise Reduktionspotentiale im Bereich von -1.10 bis -1.17 V. Im direkten Vergleich zum unsubstituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on-Derivate entspricht das einer anodischen Verschiebung des quasireversiblen Reduktionspotentials, folglich erleichtern Substituenten am 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on-Derivate die Reduktion.^[41, 44] Der Umfang der anodischen Verschiebung ist dabei stark abhängig vom elektronischen Charakter der eingeführten Substituenten. Elektronenziehende Substituenten, bewirken eine stärkere anodische Verschiebung im Vergleich zu elektronenschiebenden Substituenten, weil Akzeptoren durch Abziehen der Elektronendichte die negative Ladung des entstehenden Radikalanions stabilisieren.^[41, 44] Der elektronische Charakter der Substituenten nimmt jedoch nur einen moderaten Einfluss auf das Reduktionspotential, dennoch ist darüber eine Feinjustierung des elektronischen Verhaltens möglich, um maßgeschneiderte Materialien für spezifische optoelektronische Anwendungen herzustellen.^[38, 41, 44, 126]

3.2.1.3.2 Photophysikalische Eigenschaften von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on

9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on ist ein gelber Feststoff, welcher ein charakteristisches Absorptionsmaximum mit zwei dominanten Banden, neben noch weitere kleinere Banden aufweist (siehe Tabelle 3.1).^[41, 44] Die intensive Absorptionsbande bei etwa 350 nm besitzt einen hohen molaren Extinktionskoeffizienten von 20900 M⁻¹cm⁻¹. Ergänzend hierzu zeigt sich ein weiteres Absorptionsmaximum im langwelligen, violetten Bereich bei etwa 437 nm, das einen niedrigeren Extinktionskoeffizienten von circa 10600 M⁻¹cm⁻¹ aufweist.

Die spezifische spektrale Signatur resultiert aus starken π - π^* -Übergängen innerhalb des ausgedehnten π -konjugierten Systems und trägt wesentlich zur charakteristischen Farbgebung der Verbindung bei.^[41, 44]

Tabelle 3.1: Absorptionsmaxima λ_{max} mit den Extinktionskoeffizienten ϵ von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on. Gemessen in MeCN bei 298 K ($c = 10^{-5}$ M).^[44]

Absorptionsmaxima λ_{max} [nm]	234	257	265	350	413	437
ϵ [$M^{-1}cm^{-1}$]	25900	9700	9700	20900	9500	10600

Die Absorptionsspektren der von Lisa Bensch synthetisierten 5-(Hetero)aryl-9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on-Derivate weisen ebenfalls charakteristische Merkmale auf.^[41, 44] Das Maximum bei etwa 280 nm besitzt mit einem Extinktionskoeffizienten von ungefähr $48000 M^{-1}cm^{-1}$ die stärkste Absorption. Dieses Absorptionsband resultiert aus einem π - π^* -Übergang des Phenalenon-Gerüsts.^[41, 44] Ein weiteres charakteristisches Absorptionsmaximum befindet sich bei rund 355 nm und zeigt einen etwas geringeren Extinktionskoeffizienten von etwa $19000 M^{-1}cm^{-1}$. Im Vergleich zu unsubstituiertem 9-HP handelt es sich hierbei ebenfalls um einen π - π^* -Übergang des Phenalenons. Das am weitesten bathochrom verschobene Absorptionsmaximum liegt bei ca. 450 nm mit dem geringsten Extinktionskoeffizienten von etwa $6200 M^{-1}cm^{-1}$. Die Emissionsmaximum der Derivate lassen sich bei ca. 500 nm beobachten, wodurch eine Stokes Verschiebung von bis zu $2200 cm^{-1}$ bestimmen lässt.^[41, 44]

Das unsubstituierte 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on emittiert nur schwach, wohingegen die das Einbringen von funktionellen Gruppen zu stark fluoreszierenden Verbindungen führt.^[41, 44] Dabei wird das längstwellige Absorptionsmaximum bei Verwendung elektronenschiebender Substituenten leicht bathochrom und bei elektronenziehende Substituenten leicht hysochrom verschoben.^[41, 44] Der bathochrome Effekt ist im Emissionsspektrum besonders ausgeprägt und korreliert mit der Stärke des elektronenschiebenden Charakters des Substituenten. Dementsprechend nimmt der Stokes-Shift mit zunehmender Elektronendonorstärke der eingeführten Gruppe zu.^[41, 44] Dies unterstreicht, dass es sich hierbei um einen elektronischen Übergang in einem polaren, angeregten Zustand handelt, der besonders sensibel auf die elektronischen Eigenschaften der Substituenten reagiert.^[41, 44]

3.2.2 Übersicht zu Benzophenon

Benzophenone zählen zu einer der vielseitigsten aromatischen Ketonen, da sie auf einer konjugierten Grundstruktur beruhen, die eine Carbonylfunktion mit zwei Phenylringen verknüpft (siehe Abb. 3.17).^[48] Ihre Erforschung geht bis ins 19. Jahrhundert zurück und hat bis heute nicht an Dynamik verloren. In der Forschung spielen sie eine herausragende Rolle bei der Entwicklung neuer Materialien, in photochemischen Synthesen und in der pharmazeutischen Wirkstoffchemie.^[48]

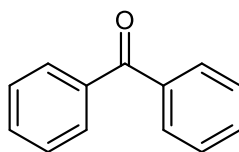
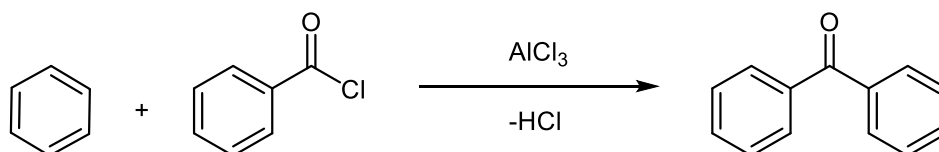


Abb. 3.17: Benzophenon.

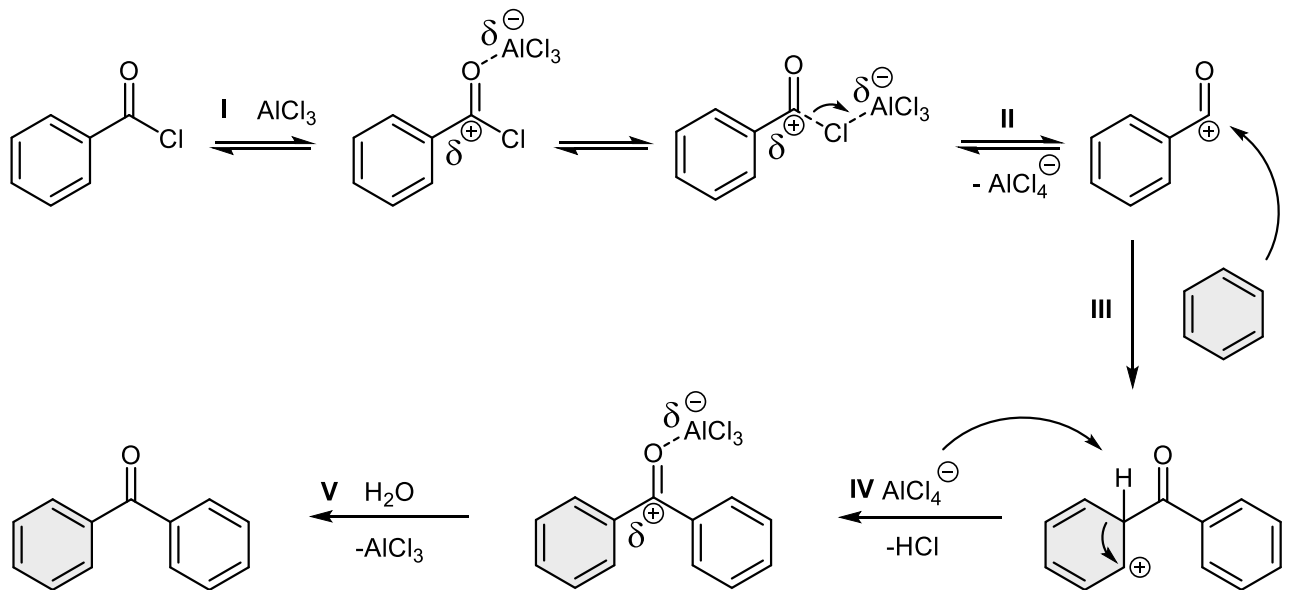
Die klassische Herstellung von Benzophenonen basiert auf einer Friedel-Crafts-Acylierung, bei der man einen aromatischen Kohlenwasserstoff mit einem geeigneten Säurechlorid in Gegenwart einer Lewis-Säure wie Aluminiumchlorid setzt (siehe Schema 3.26).^[140] Das Verfahren hat sich seit dem späten 19. Jahrhundert als Standardroute etabliert und bietet gegenüber alternativen Methoden meist eine robuste und gut skalierbare Reaktion.



Schema 3.26: Klassische Synthese von Benzophenon.

Der Mechanismus der Friedel-Crafts-Acylierung^[141] folgt dem gut etablierten Reaktionsschema der elektrophilen aromatischen Substitution (siehe Schema 3.27). Zunächst erfolgt die Aktivierung des Säurechlorids durch die Lewis-Säure Aluminiumchlorid (I), wobei sich ein hochreaktiver elektrophiler Komplex bildet. Durch heterolytische Spaltung entsteht ein stabiles Acylium-Ion (II), das aufgrund seiner mesomeren Stabilisierung eine hohe Reaktivität gegenüber aromatischen π -Systemen aufweist. Das Elektrophil greift den Aromaten an (III) und führt unter Bildung eines delokalisierten σ -Komplexes zur temporären Disruption der Aromatizität. Die Rearomatisierung erfolgt durch Deprotonierung unter Regeneration des konjugierten π -Systems (IV).

Anschließend wird der Aluminiumkomplex durch hydrolytische Abspaltung oder durch eine gezielte Behandlung mit einer geeigneten Base zersetzt, wodurch das Endprodukt Benzophenon freigesetzt und das Lewis-Säure-Katalysatorsystem regeneriert wird (V).



Schema 3.27: Reaktionsmechanismus der Friedel-Crafts-Acylierung anhand der Synthese von Benzophenon.

Benzophenon zeichnet sich durch eine außergewöhnlich vielseitige Photochemie aus, die auf seinen konjugierten π -Systemen und der Möglichkeit verschiedener Anregungsprozesse beruht. Wird Benzophenon mit UV-Licht in einem Bereich zwischen 300 und 360 nm bestrahlt, so lässt sich ein nichtbindendes Elektron n_p des Sauerstoffatoms in ein antibindendes π^* -Orbital anregen (siehe Abb. 3.18).^[48] Über energetisch günstige Übergänge führt dies schließlich zur Ausbildung verschiedener angeregter Zustände, darunter zwei mögliche Singulett- und zwei Triplettzustände.^[48]

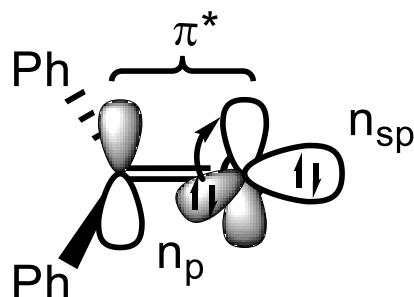
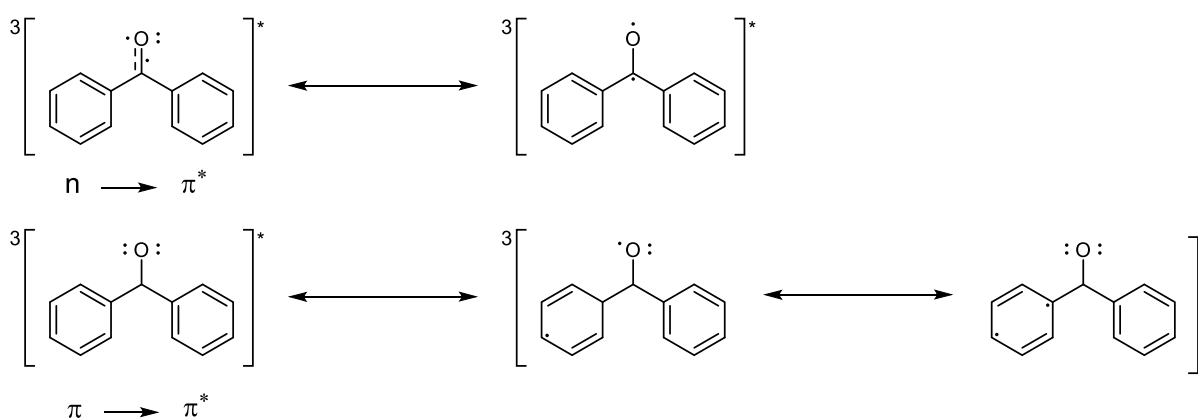


Abb. 3.18: $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang vom Benzophenon-Carbonyl bei UV-Strahlung im Bereich zwischen 300 und 360 nm.

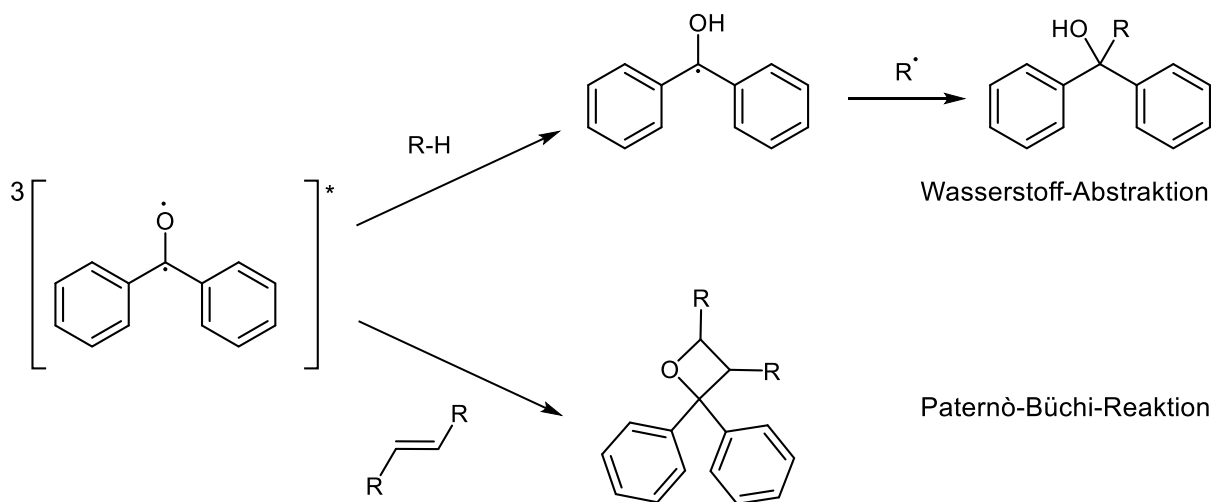
Im Detail bildet sich nach Absorption von UV-Strahlung im Bereich zwischen 300 und 360 nm ein angeregter Singulett-Zustand S_2 , der innerhalb von 150 Femtosekunden durch Internal Conversion in den energetisch günstigeren Singulett-Zustand S_1 relaxiert.^[48, 142] Durch ein nahezu isoenergetisches Intersystem Crossing (IC) mit einer Effizienz von nahezu 100 % entsteht anschließend innerhalb von 6 bis 10 Pikosekunden ein angeregter Triplett-Zustand T_2 , der unmittelbar über einen weiteren IC-Übergang in den energetisch niedrigsten Triplett-Zustand T_1 übergeht.^[48, 142] Der T_1 -Zustand zeichnet sich durch eine vergleichsweise lange Lebensdauer von bis zu 3 Mikrosekunden aus, wobei sowohl das umgebende Lösungsmittel als auch das Substitutionsmuster des Benzophenons einen signifikanten Einfluss auf die Relaxationsdynamik haben. Die außergewöhnlich hohe Quantenausbeute bei der Bildung des Triplettzustands ist auf verschiedene molekulare Faktoren zurückzuführen.^[48, 142] Eine starke Spin-Bahn-Kopplung zwischen dem n-Orbital des Sauerstoffs und dem unbesetzten π^* -Orbital, minimale geometrische Veränderungen zwischen Grund- und angeregtem Zustand sowie eine günstige Verteilung der Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgrade führen zu einer nahezu vollständigen Besetzung des Triplettzustands, bevor konkurrierende nicht-strahlende Prozesse stattfinden können.^[48, 142] Die resultierende längere Lebensdauer dieses Zustands eröffnet eine Vielzahl von Anwendungen, darunter die gezielte Energieübertragung auf andere Moleküle sowie die Initiierung radikalischer Prozesse für synthetische und materialwissenschaftliche Zwecke.

Im angeregten Triplett-Zustand T_1 sind ungepaarte Elektronen vorhanden, wodurch die Struktur häufig als Diradikal beschrieben wird (siehe Schema 3.28).^[48, 143] Die reaktive Spezies ermöglicht eine Vielzahl chemischer Transformationen, die von fundamentaler Bedeutung in der organischen Photochemie sind.^[48, 143]



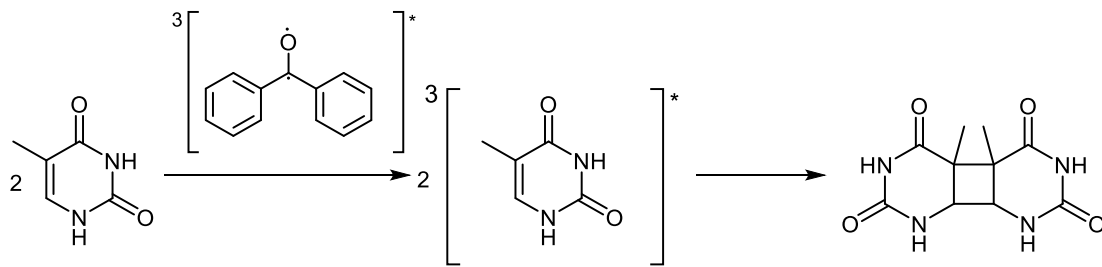
Schema 3.28: Triplett-Zustand von Benzophenon mit mesomeren Grenzstrukturen.

Eine der charakteristischsten Reaktionen von Benzophenon ist die Wasserstoff-Abstraktion, bei der im Triplett-Zustand ein Wasserstoff von einem geeigneten Donormolekül abstrahiert wird und so eine Radikal-Spezies entsteht (siehe Schema 3.29).^[144] Der Mechanismus spielt eine entscheidende Rolle in vielen radikalischen Polymerisationen und photokatalytischen Prozessen. Eine weitere bedeutende Reaktion ist die Paternò-Büchi-Reaktion^[145], bei der der angeregte Triplett-Zustand von Benzophenon mit einer Olefin-Doppelbindung reagiert und ein Oxetan bildet (siehe Schema 3.29). Dieser lichtinduzierte Prozess wird für die Synthese heterocyclischer Verbindungen genutzt und bietet eine effiziente Methode zur strukturellen Modifikation organischer Moleküle.^[145]



Schema 3.29 Exemplarische photochemische Reaktionen von Benzophenon im Triplett-Zustand.

Neben diesen direkten Reaktionen kann Benzophenon im Triplett-Zustand auch als Energietransfer-Sensibilisator fungieren (siehe Schema 3.30).^[146] Dabei überträgt es seine Anregungsenergie auf andere Moleküle, um spezifische photochemische Prozesse zu initiieren. Die Fähigkeit ist insbesondere in der Photopolymerisation sowie in der Herstellung lichtsensitiver Materialien von Bedeutung, da sie eine gezielte Steuerung chemischer Reaktivität durch Licht erlaubt.^[146]



Schema 3.30: Weitere exemplarische photochemische Reaktionen von Benzophenon im Triplett-Zustand.

Benzophenone sind in polymeren Systemen aufgrund ihrer ausgeprägten photophysikalischen Eigenschaften als effiziente UV-Absorber und Stabilisatoren etabliert.^[147] Sie ermöglichen die Umwandlung einfallender Strahlung in energiearme Prozesse wie Wärme, wodurch schädliche Photodegradationsmechanismen wie Versprödung oder Materialermüdung signifikant reduziert werden.^[147] Ihre Rolle erstreckt sich über den Schutz polymerer Werkstoffe hinaus, da sie als zentrale photochemische Initiatoren in verschiedenen Polymerisationsverfahren dienen.^[148] Die hohe photochemische Stabilität macht sie besonders wertvoll für industrielle Anwendungen, die eine Langzeitexposition gegenüber UV-Strahlung erfordern.^[148]

3.2.3 Übersicht zu Stilbenen

Stilbene sind organische Verbindungen, deren Grundstruktur durch eine 1,2-Diphenylethen-Einheit definiert ist (siehe Abb. 3.19). Die Molekülklasse zeichnet sich durch zwei stereoisomere Formen aus, die sich in der räumlichen Anordnung ihrer Phenylgruppen um die ethylenische Doppelbindung unterscheiden. Zu einem besteht die *cis*-Konfiguration (*Z*-Stilben) und zum anderen die *trans*-Konfiguration (*E*-Stilben), wobei *trans*-Konfiguration die thermodynamisch stabiler und weit verbreiteter Variante ist.^[149]

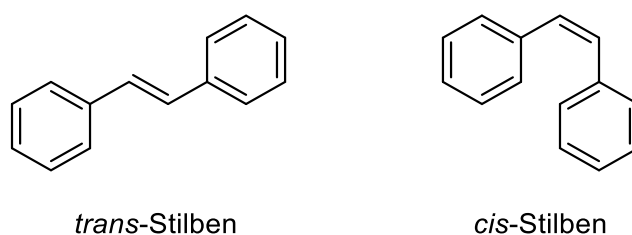
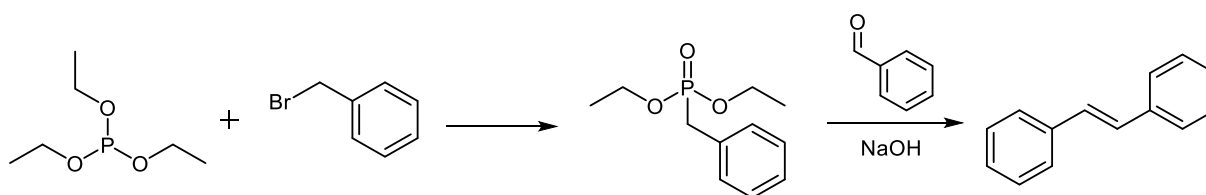


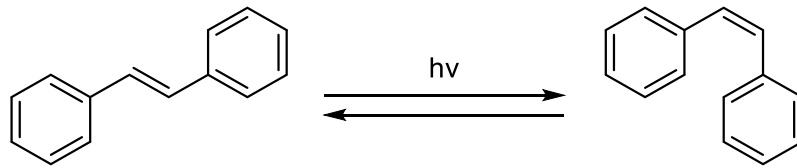
Abb. 3.19: Unsubstituiertes *trans*-Stilben (rechts) und ein unsubstituiertes *cis*-Stilben (linkes).

Die Darstellung von *trans*-Stilben kann effizient über eine Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion erfolgen, bei der Benzaldehyd mit Benzylphosphonsäurediethylester umgesetzt wird (siehe Schema 3.31).^[150] Der hierfür benötigte Benzylphosphonsäurediethylester lässt sich zuvor durch eine Michaelis-Arbuzov-Reaktion herstellen, bei der Triethylphosphit mit Benzylbromid reagiert.^[150] Diese Methodenkombination erlaubt eine gezielte Synthese des *trans*-Isomers unter milden Bedingungen und mit hoher Ausbeute. Ebenfalls bedeutsam ist die palladium-katalysierte Heck-Reaktion zur Kupplung von Arylhalogeniden mit Alkenen.^[151]



Schema 3.31: Exemplarische Syntheseroute zur Darstellung von *trans*-Stilben.

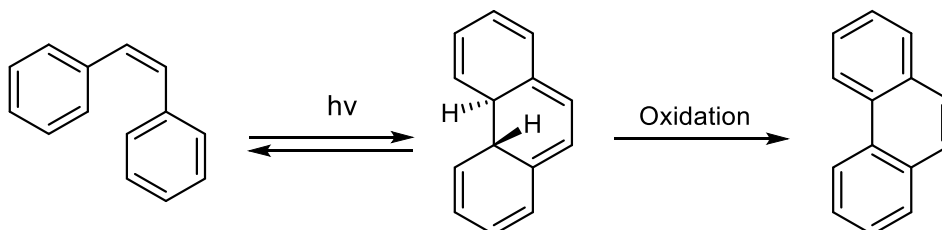
Ein charakteristisches Merkmal der Stilbene ist die photochemische *E/Z*-Isomerisierung, die unter anderem durch ultraviolette oder sichtbare Lichtbestrahlung ausgelöst wird (siehe Schema 3.32).^[152]



Schema 3.32: Photochemische *E/Z*-Isomerisierung.

Bei der *E/Z*-Isomerisierung verlaufen die Reaktionen über kurzlebige angeregte Zustände und konische Schnittpunkte, an denen sich die Energieflächen von Grund- und angeregtem Zustand kreuzen.^[153] Die schnelle und reversible Umlagerung kann gezielt genutzt werden, um elektronische und optische Eigenschaften von Materialien zu verändern. In der Organischen Elektronik ermöglicht die Photoisomerisierung beispielsweise eine optische Steuerung des Ladungstransports in organischen Feldeffekttransistoren (OFETs).^[154]

Eine weitere bedeutende Reaktion ist die oxidative Photocyclisierung von *cis*-Stilben, welche durch Lichtanregung in Gegenwart eines Oxidationsmittels, üblicherweise Sauerstoff, eine intramolekulare Cyclisierung zum thermodynamisch stabileren Phenanthren erfolgt.^[155] Die Reaktion ist bemerkenswert, da sie den Zugang zu polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen ermöglicht, welche wiederum attraktive Bausteine für elektronische und optoelektronische Materialien darstellen, insbesondere in Farbstoff-sensibilisierten Solarzellen (DSSCs)^[156] und organischen Leuchtdioden (OLEDs)^[157].



Schema 3.33: Photocyclisierung von *cis*-Stilben.

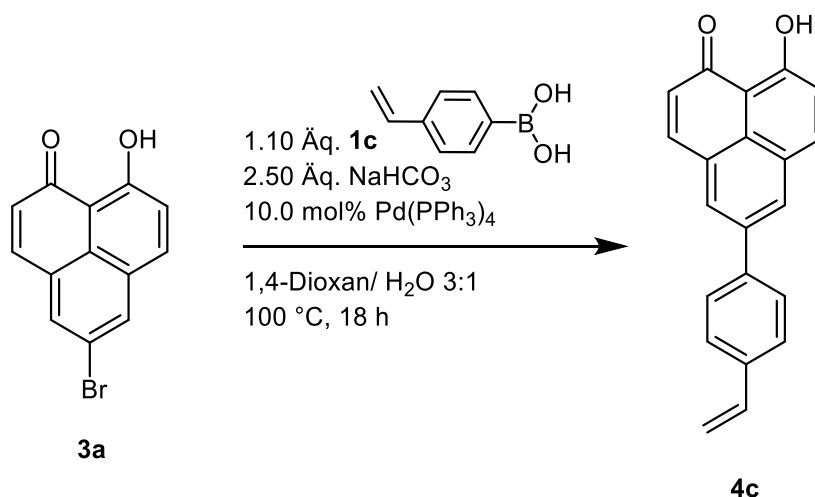
Durch ihre strukturelle Vielfalt und die zahlreichen Möglichkeiten zur chemischen Modifikation eignen sich Stilbene und deren Derivate besonders gut für die Entwicklung funktionaler Materialien. Aufgrund ihrer elektronischen und optischen Eigenschaften bieten sie ein vielversprechendes Forschungsfeld für Anwendungen in der organischen Elektronik.

3.3 Ergebnisse und Diskussion

3.3.1 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on

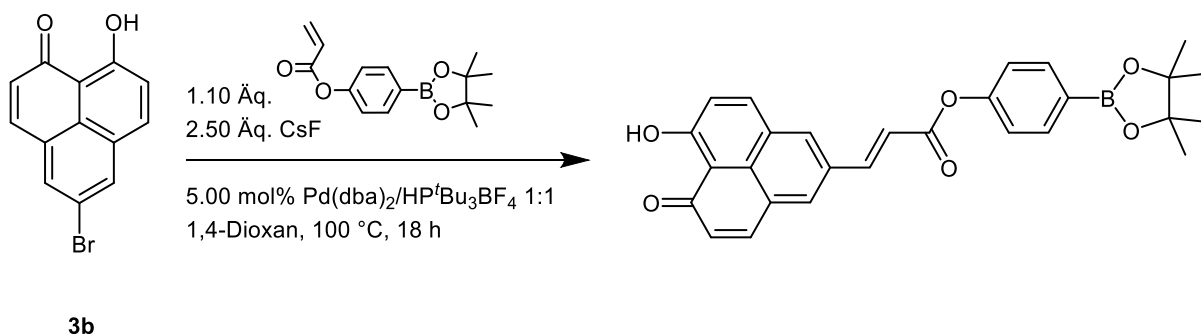
3.3.1.1 Derivatisierung von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on mittels Heck-Reaktion

In der vorangegangenen Masterarbeit konnte das Derivat 9-Hydroxy-5-(4-vinylphenyl)-1*H*-phenalen-1-on (**4c**) erfolgreich dargestellt und umfassend charakterisiert werden.^[158] Dabei wurde die Synthese mittels einer Suzuki-Kupplung mit den Edukten 5-Brom-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (**3a**) und (4-Vinylphenyl)boronsäure (**1c**) durchgeführt, wobei die zuvor von L. Bensch^[44] entwickelten, optimierten Reaktionsbedingungen verwendet wurden (siehe Schema 3.34).



Schema 3.34: Synthese von 9-Hydroxy-5-(4-vinylphenyl)-1*H*-phenalen-1-on (**4c**).

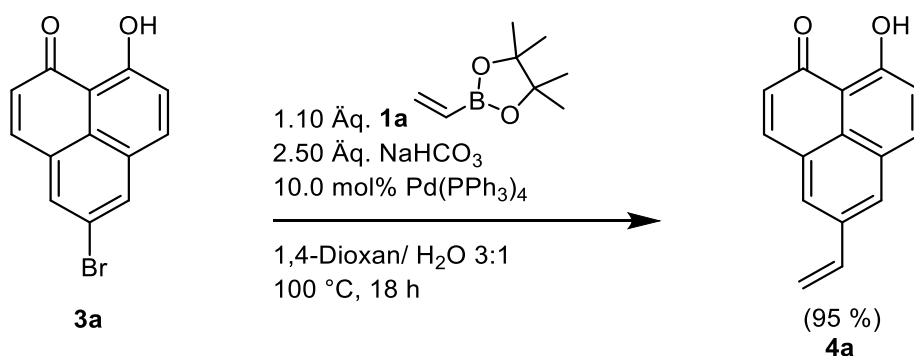
Neben den interessanten elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften der Verbindung **4c** eröffnet insbesondere die vorhandene Vinyl-Einheit vielfältige Möglichkeiten zur weiteren Derivatisierung.^[76] In der vorangegangenen Masterarbeit wurde gezeigt, dass das Edukt 5-Brom-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (**3a**) in einer Palladium-katalysierte Heck-Reaktion eingesetzt werden konnte (siehe Schema 3.35).^[158]



Schema 3.35: Beispiel einer Heck-Reaktion bei Verwendung von 5-Brom-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (**3a**) als Edukt.

Daher lässt sich vermuten, dass auch die Vinyl-substituierte Verbindung **4c** als Ausgangsmaterial für derartige Olefinierungsreaktionen verwendet werden kann.^[76] Damit würde sich ein neuer und effizienter Zugang zu einer Vielzahl weiterer Derivate, der Substanzklasse von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on eröffnen.

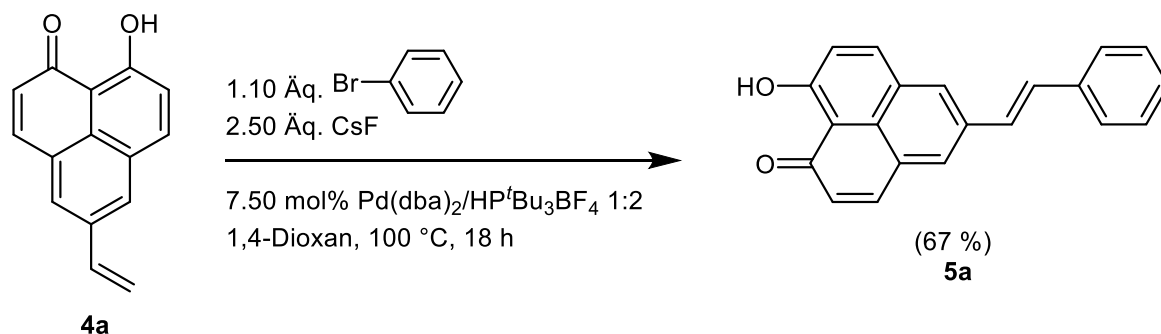
Um die Umsetzbarkeit der Synthesestrategie systematisch zu evaluieren, wurde zunächst ein einfaches zugängliches Derivat aus der Reihe von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-one synthetisiert. Unter Anwendung der zuvor von Lisa Bensch etablierten, optimierten Suzuki-Kupplungsbedingungen wurde die Synthese des 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on-Derivats **4a** durchgeführt (Schema 3.36).^[41, 44]



Schema 3.36: Synthese von 9-Hydroxy-5-vinyl-1*H*-phenalen-1-on **4a**.

Die Darstellung des Derivats **4a** dient somit als Modellsystem, um dessen Potential als Edukt in der angestrebten Palladium-katalysierten Heck-Reaktion nachfolgend gezielt untersuchen und validieren zu können.

Die Verbindung **4a** konnte mit sehr hoher Ausbeute isoliert werden und diente anschließend als Edukt für die Umsetzung mit einem Arylhalogenid in einer Palladium-katalysierten Heck-Reaktion. Da kein Umsatz mit dem Katalysators Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) für die Heck-Reaktion bestimmt werden konnte, wurde alternativ das Palladium-Katalysatorsystem Pd(dba)₂/HP^tBu₃BF₄ 1:2 eingesetzt. Zusätzlich wurde die Base Natriumhydrogencarbonat gegen Caesiumfluorid ausgetauscht, welches zu einer gesteigerten Effizienz der Heck-Reaktion zu führte. (Schema 3.37).



Schema 3.37: Synthese von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on-Derivat **5a** mittels Heck-Reaktion.

Die Verbindung **5a** konnte mit einer Ausbeute von 67 % isoliert werden, weswegen die Bedingungen in folgenden Reaktionen übernommen worden

Die in 5-Position eingeführte Vinylen-Brücke erfüllt innerhalb von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on-Derivate eine essenzielle Doppelfunktion. Einerseits erweitert die Vinylen-Brücke als konjugierte Einheit das bestehende π -System von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on und führt damit zu einer deutlichen Erhöhung der elektronischen Delokalisierung.^[159-161] Andererseits wirkt sie gleichzeitig als strukturelle Brücke zwischen dem zentralen Phenalenon und den jeweils eingeführten (hetero)aromatischen Substituenten. Die strukturelle Brücke bewirkt eine stark ausgeprägte Planarisierung der Moleküle, wodurch das Phenalenon-Gerüst und der aromatische Substituent in eine nahezu koplanare, elektronisch optimale Anordnung gebracht werden.^[162-163] Diese Koplanarität ist eine wesentliche Voraussetzung dafür, dass π -Orbitale über die gesamte Molekülstruktur effizient miteinander überlappen können, wodurch eine effektive elektronische Kommunikation zwischen Donor- und Akzeptor-Einheiten entsteht und gezielte Eigenschaften moduliert werden können.^[164-165]

3.3.1.2 Ein-Topf-Sequenz für neuartige 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on-Konjugate

Die Synthesen der Verbindung **4a** bzw **5a** sollten für eine Ein-Topf-Reaktion angepasst und optimiert werden. Die Umsetzung der Ein-Topf-Sequenz erfordert die gezielte Verwendung eines bifunktionellen Edukts, das gleichzeitig als Substrat für die Suzuki- sowie für die Heck-Kupplung dienen kann. In diesem Zusammenhang stellt 4,4,5,5-Tetramethyl-2-vinyl-1,3,2-dioxaborolan (**1a**) ein geeignetes Edukt dar, da es sowohl eine Boronsäureester-Funktion für die Suzuki-Kupplung als auch eine terminale Vinylgruppe für die Heck-Reaktion enthält (siehe Abb. 3.20.). Das bifunktionelle Edukt ermöglicht es, unter palladiumkatalytischen Bedingungen eine selektive Umsetzung an einem der beiden funktionellen Zentren herbeizuführen.^[166-168] Die Reaktionsführung innerhalb der Ein-Topf-Sequenz kann somit durch gezielte Variation des Palladium-Katalysatorsystem, der Basizität des Reaktionsmediums und des Lösungsmittels so gesteuert werden, dass zunächst die gewünschte Kupplung erfolgt, während das zweite Reaktionszentrum zunächst unbeteiligt bleibt und im Anschluss gezielt aktiviert wird.^[166-168] Die Strategie erlaubt die sequenzielle Umsetzung beider Funktionalitäten in einem Reaktionsgefäß und stellt einen wesentlichen Vorteil hinsichtlich atomökonomischer Effizienz, Zeitersparnis und Reduktion von Aufarbeitungsschritten dar.

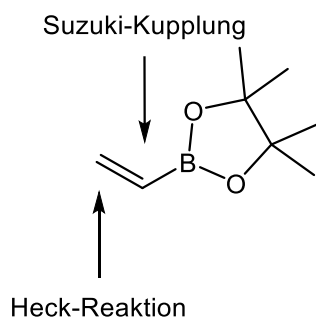
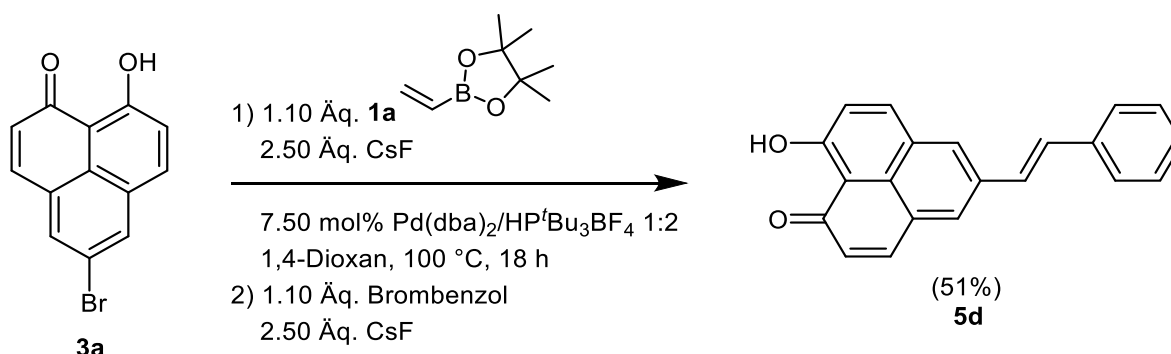


Abb. 3.20: 4,4,5,5-Tetramethyl-2-vinyl-1,3,2-dioxaborolan (**1a**) als bifunktionelles Edukt.

Damit die Ein-Topf-Sequenz umgesetzt werden konnte, mussten jedoch einige Anpassungen erfolgen. Insbesondere wurde zunächst auf die Verwendung von Wasser als Cosolvens verzichtet, um Nebenreaktionen wie etwa Hydrolysen auszuschließen.^[169] Weiterhin wurde für beide Reaktionsschritte das Palladium-Katalysatorsystem bestehend aus Palladium(0)-bis(dibenzylidenacetone) ($\text{Pd}(\text{dba})_2$) in Kombination mit dem sterisch anspruchsvollen Liganden Tri-*tert*-butylphosphoniumtetrafluoroborat ($\text{HP}^t\text{Bu}_3\text{BF}_4$) in einem Verhältnis von 1:2 verwendet. Das Katalysatorsystem fand sowohl für die Suzuki-Kupplung im ersten Schritt als auch für die Heck-Reaktion im zweiten Schritt Verwendung (siehe Schema 3.38).

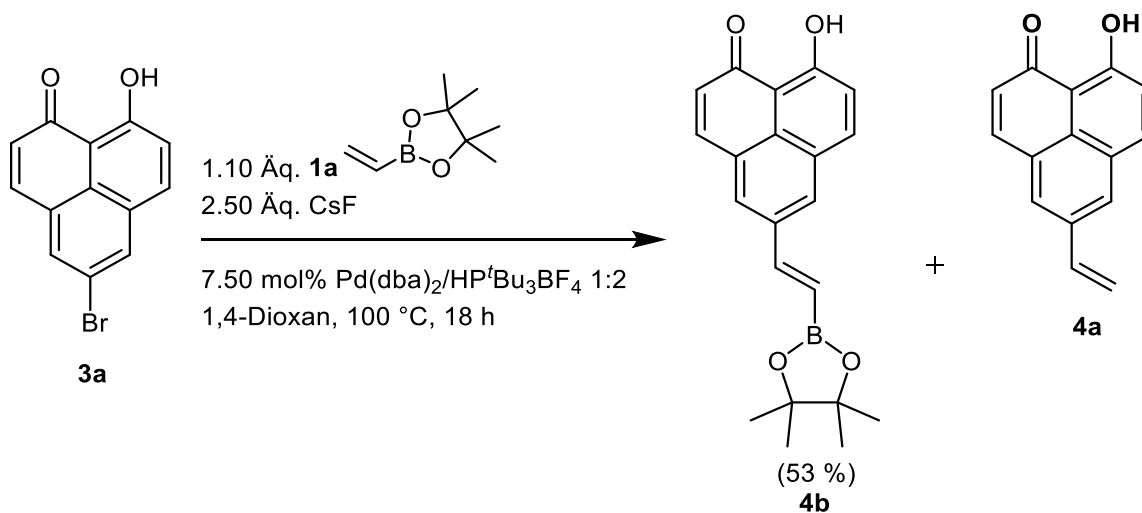
Um die Ergebnisse der optimierten Ein-Topf-Sequenz mit den zuvor etablierten Bedingungen vergleichbar zu halten (siehe Schema 3.37), wurde erneut Brombenzol als eingesetztes Arylhalogenid verwendet.



Schema 3.38: Ein-Topf-Sequenz für 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on-Derivat **5a**.

Mittels der Ein-Topf-Sequenz konnte die Zielverbindung **5a** mit einer Gesamtausbeute von 51 % erhalten werden, was einem Ausbeuteverlust von 16 % im Vergleich zur Zweistufen-Synthese gemäß Schema 3.37 entspricht. Die beobachtete Reduktion der Ausbeute lässt sich auf mehrere möglichen Ursachen zurückführen. Insbesondere erscheint ein unvollständiger Umsatz sowohl im ersten Schritt der Suzuki-Kupplung als auch im nachfolgenden Heck-Reaktionsschritt wahrscheinlich. Zusätzlich könnten konkurrierende Nebenreaktionen, eine vorzeitige Deaktivierung des Katalysatorsystems oder Inkompatibilitäten der Reaktionsparameter zwischen den beiden Teilreaktionen zur verminderten Effizienz beitragen. Die Ergebnisse verdeutlichen die Herausforderung bei der Überführung sequenzieller Reaktionsschritte in ein gekoppeltes Ein-Topf-Verfahren und zeigt zugleich die Notwendigkeit weiterer Optimierungen hinsichtlich Katalysatorsystem, Substratkonzentration und Temperaturführung auf, um die Prozessausbeute nachhaltig zu steigern.

Bei genauer Analyse des ersten Reaktionsschritts innerhalb der Ein-Topf-Sequenz zeigt sich, dass unter den gewählten Bedingungen bevorzugt das Heck-Produkt gebildet wird, während die erwartete Umsetzung zur Suzuki-Komponente weitgehend ausbleibt (siehe Schema 3.39). Das Ergebnis deutet darauf hin, dass die gewählte Kombination aus Katalysatorsystem, Base und Lösungsmittel eine Aktivierung des Olefins begünstigt und somit die Heck-Reaktion gegenüber der Suzuki-Kupplung kinetisch bevorzugt wird. Eine gezielte Modifikation der Reaktionsparameter erscheint daher notwendig, um eine kontrollierte Abfolge der beiden Kupplungsreaktionen zu gewährleisten und die Selektivität zugunsten des gewünschten Zwischenprodukts zu verschieben.



Schema 3.39: Bildung des Heck- und Suzuki-Zwischenprodukts.

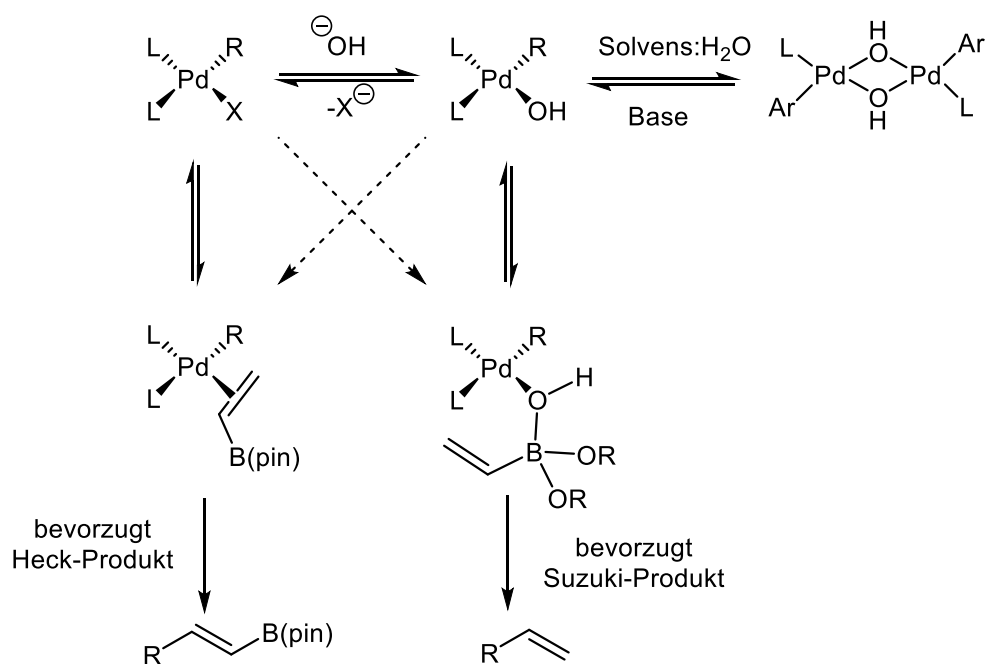
Trotz der gleichzeitigen Bildung beider Zwischenprodukte **4a** und **4b** im Verlauf der Ein-Topf-Sequenz stellt dies keinen limitierenden Faktor für den weiteren Reaktionsverlauf dar. Vielmehr kann die Reaktion gezielt fortgeführt werden, da beide Zwischenstufen reaktiv und funktionalisiert sind. Die Verbindung **4a** kann im nachfolgenden Schritt über eine Heck-Reaktion mit einem geeigneten Arylhalogenid umgesetzt werden, während Verbindung **4b** aufgrund der verbleibenden Boronsäurefunktionalität weiterhin als Edukt für eine Suzuki-Kupplung fungieren kann. Somit erlaubt die Entstehung beider Intermediate eine divergent nutzbare Weiterentwicklung innerhalb der Ein-Topf-Strategie und eröffnet zusätzliche Möglichkeiten zur funktionellen Diversifizierung der 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on-basierten Molekülbibliothek.

3.3.1.3 Optimierung der Suzuki-Heck-Ein-Topf-Sequenz

Die Isolierung von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on-Konjugaten stellt einen wesentlichen limitierenden Faktor in der praktischen Umsetzung dar, da insbesondere die Aufarbeitung der strukturell komplexen Verbindungen häufig mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden ist. Auf die damit einhergehenden Herausforderungen wird ausführlich in Kapitel 3.3.1.17 eingegangen. Vor diesem Hintergrund ist es erstrebenswert, die Anzahl an 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on Zwischenprodukten bzw. Nebenprodukten so gering wie möglich zu halten, um den Aufwand für Reinigung und Trennung zu reduzieren.

Die in der Ein-Topf-Sequenz beobachtete simultane Bildung zweier Zwischenprodukte (**4a** und **4b**) wirkt sich dabei nachteilig auf die Handhabbarkeit der Isolierung des Produktes aus. Zwar sind beide Intermediate grundsätzlich reaktiv und können für nachfolgende Kupplungsreaktionen genutzt werden, jedoch erschwert ihre gleichzeitige Präsenz die gezielte Bildung sowie die Aufreinigung des gewünschten Endprodukts, insbesondere in Fällen, in denen kein vollständiger Umsatz erreicht wird. Deshalb sollte die Selektivität der Ein-Topf-Sequenz so gesteuert werden, dass bevorzugt nur ein definiertes Zwischenprodukt gebildet wird. Daher wurde zunächst der Fokus auf die selektive Bildung des Suzuki-Zwischenproduktes **4a** gelegt.

Die selektive Bildung kann unter anderem durch die gezielte Reetablierung von Wasser als Cosolvens erreicht werden.^[168] Die metathetischen Austauschprozesse innerhalb der Suzuki-Kupplung sind maßgeblich abhängig von der verwendeten Base und dem Medium, in dem die Reaktion stattfindet. Die Zugabe von Wasser fördert die Hydrolyse des Boronsäureesters und ermöglicht gleichzeitig die Ausbildung hydroxyfunktionalisierter Palladium-Spezies (siehe Schema 3.40).^[168] Diese können über intermolekulare Hydroxybrücken aggregieren und damit die für die Transmetallierung notwendige Reaktivität bereitstellen.



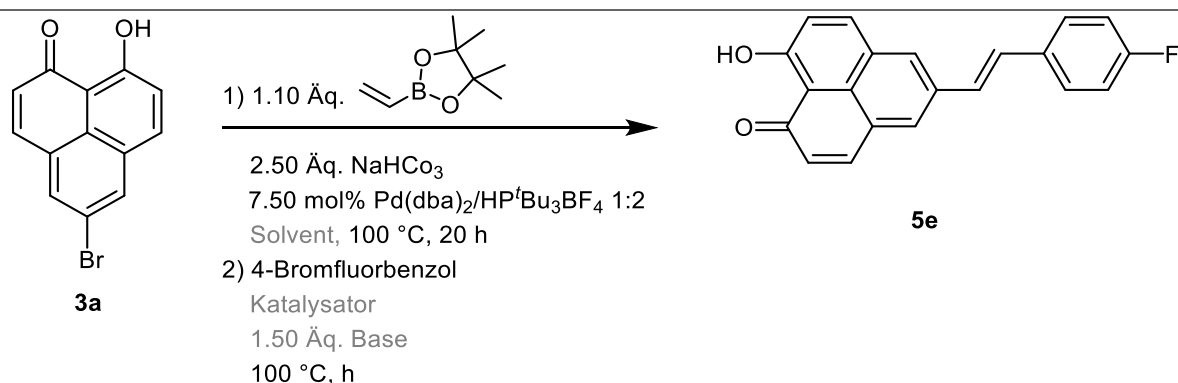
Schema 3.40: Transmetallierungswechsel am Palladium(II) durch Kontrolle der Anionen-Metathese.

In diesem Zusammenhang spielt auch die Wahl der Base eine entscheidende Rolle. Basen wie Natriumhydrogencarbonat sind in wässrigem Medium in der Lage, durch die Bereitstellung von Hydroxidäquivalenten die Bildung dieser aktiven, hydroxyverbrückten Palladium-Komplexe bzw. Bildung von Dimeren zu fördern. Hierdurch wird die Suzuki-Kupplung gegenüber der konkurrierenden Heck-Reaktion weiter begünstigt.^[168] Wird hingegen eine organische Base wie Triethylamin unter wasserfreien Bedingungen eingesetzt, ist diese Art der Aktivierung nicht möglich, was dazu führt, dass die Heck-Reaktion bevorzugt abläuft und das entsprechende Produkt **4b** entsteht.^[168] Durch diese gezielte Steuerung der Reaktionsbedingungen kann eine kontrollierte Produktselektivität gewährleistet und die Effizienz der Ein-Topf-Sequenz signifikant gesteigert werden.

Die gewählten Bedingungen der Suzuki-Kupplung stellen eine gut zugängliche und reproduzierbare Methode dar, weshalb vorerst auf eine weiterführende Optimierung des ersten Reaktionsschritts innerhalb der Ein-Topf-Sequenz bewusst verzichtet wurde. Stattdessen liegt der Fokus auf der Effizienzsteigerung der Heck-Reaktion, da dieser maßgeblich die Gesamtausbeute und Selektivität beeinflusst.

Zu diesem Zweck wurden systematisch verschiedene Reaktionsparameter untersucht. Es erfolgte eine gezielte Variation des Lösungsmittels, der eingesetzten Base sowie des Katalysatorsystems, um deren Einfluss auf den Umsatz und die Selektivität zu ermitteln. Die erzielten Ergebnisse wurden mithilfe von ¹⁹F-NMR-Spektroskopie quantitativ analysiert, wodurch eine direkte und zuverlässige Bestimmung der Produktverteilungen ermöglicht wurde (siehe Tabelle 3.2). Die Vorgehensweise erlaubt eine gezielte Optimierung der Reaktionsbedingungen.

Tabelle 3.2: Optimierungsansätze der Suzuki-Heck-Ein-Topf-Sequenz.



Nr.	Solvent	Dauer	Katalysator ^[a] [mol%]	Base	Ausbeute ^[b]
1	Dioxan/Wasser 3:1	23 h	Pd(dba) ₂ /HP ^t Bu ₃ BF ₄ (7.5)	NaHCO ₃	19 %
2	Dioxan/Wasser 9:1	17 h	Pd(dba) ₂ /HP ^t Bu ₃ BF ₄ (7.5)	NaHCO ₃	33 %
3	Dioxan/Wasser 9:1	23 h	Pd(dba) ₂ /HP ^t Bu ₃ BF ₄ (7.5)	NEt ₃	40 %
4	Dioxan/Wasser 9:1	23 h	Pd(dba) ₂ /HP ^t Bu ₃ BF ₄ (7.5)	CsF	41 %
5	Dioxan/Wasser 9:1	27 h	-	CsF	20 %
6 ^[c]	Dioxan	22 h	Pd(dba) ₂ /HP ^t Bu ₃ BF ₄ (7.5)	NaHCO ₃	34 %
7	Dioxan/MeOH 9:1	18 h	Pd(dba) ₂ /HP ^t Bu ₃ BF ₄ (7.5)	NaHCO ₃	36 %

[a] Kat/ligand = 1:2.

[b] Ausbeute mittels ¹⁹F-NMR-Spektroskopie bestimmt.

[c] Hinzugabe von 1.00 Äq. ⁿBu₄Cl.

Im Rahmen der durchgeführten Optimierungsstudie konnte gezeigt werden, dass die Anwesenheit von Wasser im Lösungsmittelgemisch einen negativen Einfluss auf die Effizienz der Heck-Reaktion ausübt. Dies wird insbesondere durch den Vergleich von Tabelle 3.2, Eintrag Nr. 1 (Dioxan/Wasser 3:1, Ausbeute: 19 %) und Eintrag Nr. 2 (Dioxan/Wasser 9:1, Ausbeute: 33 %) deutlich, wobei eine Reduktion des Wasseranteils zu einer signifikanten Erhöhung der Ausbeute um 14 % führte.

Darüber hinaus konnte durch Variation der verwendeten Base eine weitere Ausbeuteerhöhung erzielt werden. Sowohl der Einsatz von Triethylamin (siehe Tabelle 3.2, Eintrag Nr. 3, 40 %) als auch von Caesiumfluorid (siehe Tabelle 3.2, Eintrag Nr. 4, Ausbeute: 41 %) resultierte in einer leichten Effizienzverbesserung. Dennoch bleibt die maximale Ausbeute von 41 % unzureichend und erfordert eine weiterführende Optimierung. Der Kontrollversuch ohne Katalysator und Ligand (siehe Tabelle 3.2, Eintrag Nr. 5 Ausbeute: 20 %) bestätigt die entscheidende Rolle des aktiven Palladiumsystems, wobei die Ausbeute auf 20 % absinkt.

Ein vollständiger Verzicht auf Wasser als Cosolvens, wie in Tabelle 3.2, Eintrag Nr. 6 (Dioxan, Ausbeute: 34 %), führt jedoch zur verstärkten Bildung des unerwünschten Zwischenprodukts **4b** aufgrund einer bevorzugten Heck-Reaktion im ersten Syntheseschritt. Auch der Ersatz von Wasser durch Methanol (siehe Tabelle 3.2, Eintrag Nr. 7, Dioxan/MeOH 9:1, Ausbeute: 36 %) zeigt keine signifikante Verbesserung und führt nicht zu einer verbesserten Selektivität.

Im Verlauf der durchgeführten Suzuki-Heck-Ein-Topf-Sequenz konnte beobachtet werden, dass das eingesetzte Bromfluorbenzol im letzten Reaktionsschritt zum Teil eine reduktive Dehalogenierung unterläuft, weswegen auch Fluorbenzol als Nebenprodukt detektiert wurde.

Die Anwesenheit Fluorbenzol in der Reaktionslösung deutet auf eine unerwünschte reduktive Eliminierung des Bromsubstituenten hin, die vermutlich durch das verwendete Palladium-Katalysatorsystem ausgelöst wird.^[170] Die entstehende Nebenreaktion stellt einen weiteren relevanten Limitierungsfaktor für die Effektivität der Heck-Reaktion im Ein-Topf-Verfahren dar, da das essentielle Arylhalogenid als Kupplungspartner dem Reaktionsgleichgewicht entzogen wird

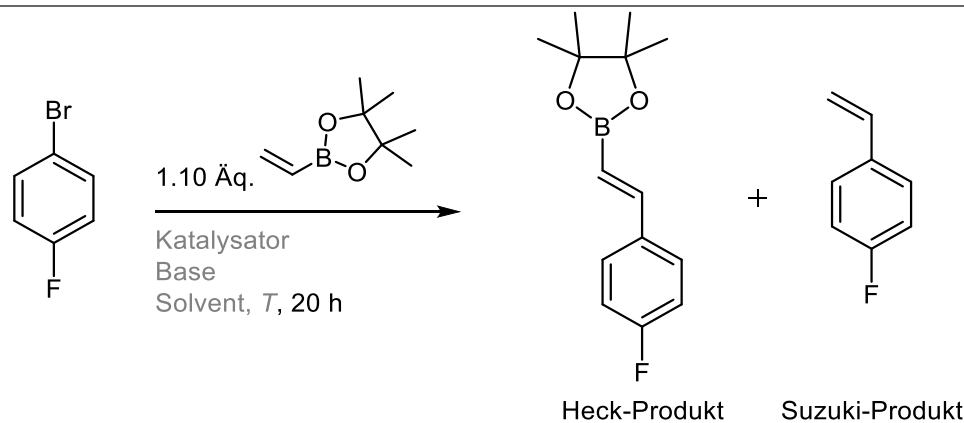
Die Ergebnisse machen deutlich, dass die derzeitige Abfolge der Reaktionsschritte unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht zur gewünschten selektiven Produktbildung führt. Ein alternativer, vielversprechender Ansatz könnte darin bestehen, die Reaktionsreihenfolge umzukehren, indem zunächst die Heck-Reaktion durchgeführt wird, gefolgt von der Suzuki-Kupplung. Durch diese Umstrukturierung der Sequenz könnte potenziell eine höhere Selektivität in der ersten Umsetzung erzielt werden, wodurch die nachfolgende Kupplung auf einer selektiven Zwischenstufe aufbauen kann. Gleichzeitig würde dies das Risiko verringern, dass konkurrierende Reaktionen oder unvollständiger Umsatz die Effizienz der zweiten Kupplung limitieren.

3.3.1.4 Optimierung der Heck-Vinylierung-Suzuki-Arylierung-Ein-Topf-Synthese

Um die Ausbeute der neuartigen 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on-Konjugate in der Ein-Topf-Sequenz zu erhöhen, ist es sinnvoll, wie bereits in Kapitel 3.3.1.3 diskutiert, zunächst vollständig auf die Zugabe von Wasser zu verzichten. Zwar wurde gezeigt, dass Wasser als Cosolvens bei der Suzuki-Kupplung einen positiven Einfluss auf die Ausbeute erzielt, jedoch beeinträchtigt die Anwesenheit von Wasser die nachfolgende Heck-Reaktion erheblich.^[168] Daraus folgt, dass Wasser erst zu einem späteren Zeitpunkt innerhalb der Ein-Topf-Sequenz hinzugefügt werden sollte, um einerseits die Selektivität und Effizienz der Heck-Reaktion nicht negativ zu beeinflussen und andererseits den vorteilhaften Einfluss von Wasser auf die Suzuki-Kupplung zu nutzen.

Aus diesem Grund wurde die Reihenfolge der Kupplungsreaktionen innerhalb der Ein-Topf-Sequenz angepasst und die Heck-Reaktion als erster Schritt durchgeführt und optimiert. Hierbei wurde systematisch der Einfluss verschiedener Parameter untersucht und mithilfe von ¹⁹F-NMR-Spektroskopie evaluiert. Die Ergebnisse dieser Optimierungsstudie sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Tabelle 3.3: Optimierungsansätze der Heck-Reaktion.



Nr.	T. [°C]	Katalysator ^[a] (mol%)	Base ^[b]	Solvent	Suzuki Produkt ^[c]	Heck Produkt ^[c]
1	90	Pd(Oac) ₂ /Xphos (7.5)	K ₂ CO ₃	DMF	53 %	0 %
2	90	Pd(Oac) ₂ /Xphos (7.5)	NaHCO ₃ /Cy ₂ NMe	DMF	49 %	21 %
3	50	Pd(Oac) ₂ /Xphos (2.0)	K ₂ CO ₃	DMF	23 %	4 %

4	60	Pd(Oac) ₂ /Xphos (2.0)	K ₂ CO ₃	DMF	28 %	2 %
6	80	Pd(Oac) ₂ /Xphos (2.0)	K ₂ CO ₃	DMF	10 %	9 %
7	90	Pd(PPh ₃) ₄ (5.0)	K ₂ CO ₃	DMF	43 %	0 %
8	90	Pd(Oac) ₂ /Sphos (2.0)	K ₂ CO ₃	DMF	33 %	0 %
9	90	Pd(dba) ₂ /HP ^t Bu ₃ BF ₄ (2.0)	K ₂ CO ₃	DMF	0 %	20 %
10	60	Pd(dba) ₂ /HP ^t Bu ₃ BF ₄ (2.0)	NEt ₃	DMF	0 %	64 %
11	90	Pd(dba) ₂ /HP ^t Bu ₃ BF ₄ (2.0)	NEt ₃	DMF	12 %	36 %
12	120	Pd(dba) ₂ /HP ^t Bu ₃ BF ₄ (2.0)	NEt ₃	DMF	2 %	60 %
13	65	Pd(dba) ₂ /HP ^t Bu ₃ BF ₄ (5.0)	NEt ₃	THF	9 %	89 %
14	55	Pd(dba) ₂ /HP ^t Bu ₃ BF ₄ (5.0)	NEt ₃	THF	5 %	26 %
15	70	Pd(dba) ₂ /HP ^t Bu ₃ BF ₄ (5.0)	NEt ₃	THF	7 %	90 %
16^[d]	70	Pd(dba) ₂ /HP ^t Bu ₃ BF ₄ (5.0)	Cy ₂ NMe	THF	7 %	94 %
17	65	Pd(dba) ₂ /HP ^t Bu ₃ BF ₄ (5.0)	Cy ₂ NMe	Dioxan	7 %	93 %
18	65	Pd(dba) ₂ /HP ^t Bu ₃ BF ₄ (5.0)	NEt ₃	Dioxan	6 %	91 %
19^[d]	70	Pd(dba) ₂ /HP ^t Bu ₃ BF ₄ (5.0)	Cy ₂ NMe	Dioxan	7 %	93 %
20	70	Pd(Oac) ₂ /Xphos (5.0)	Cy ₂ NMe	Dioxan	0 %	11 %

[a] Verhältnis von Kat. zu Ligand 1:2.

[b] 2.00 Äq. Base.

[c] Ausbeute mittels ¹⁹F-NMR-Spektroskopie bestimmt.

[d] Zeit 2 h.

Wie schon in Kapitel 3.3.1.3 erwähnt wurde, kann unter den verwendeten Reaktionsbedingungen sowohl das Heck-, als auch das Suzuki-Produkt gebildet werden. Daher wurden verschiedene Katalysator-Systeme, Basen, Temperaturen und Lösungsmittel verwendet, um die optimalen Bedingungen für die Heck-Reaktion zu ermitteln. Die in Tabelle 3.3 dargestellten Ergebnisse verdeutlichen den Einfluss dieser Parameter auf die selektive Bildung von Suzuki- und Heck-Produkten im Rahmen der untersuchten Ein-Topf-Sequenz.

Es zeigt sich ein klarer Einfluss der Temperatur auf die Produktausbeuten. Bei Temperaturen von über 90 °C wird bevorzugt das Suzuki-Produkt gebildet, insbesondere wenn Pd(OAc)₂/XPhos als Katalysatorsystem und K₂CO₃ als Base verwendet werden (siehe Tabelle 3.3, Eintrag 1: 53 % Suzuki, 0 % Heck). Wird hingegen die Temperatur auf 50–80 °C abgesenkt, reduziert sich die Ausbeute des Suzuki-Produktes deutlich und es tritt vermehrt die Bildung des Heck-Produktes auf (siehe Tabelle 3.3, Einträge 3-6).

Ein weiterer wesentlicher Einflussfaktor ist das verwendete Palladium-Katalysatorsystem. Während das Katalysatorsystem Pd(OAc)₂/XPhos bei erhöhter Temperatur eine gute Ausbeute des Suzuki-Produktes generiert, führt ein Wechsel auf Pd(dba)₂/HP^tBu₃BF₄ in Kombination mit organischen Basen wie NEt₃ oder Cy₂NMe zu einer wesentlichen Bevorzugung der Heck-Reaktion. Dies ist besonders deutlich erkennbar bei Einsatz von Pd(dba)₂/HP^tBu₃BF₄, wobei sehr hohe Ausbeuten des Heck-Produktes bei moderaten Temperaturen (65 - 70 °C) erzielt werden konnten (siehe Tabelle 3.3, Einträge 13, 15, 16, 17, 18 und 19). Insbesondere das Lösungsmittel Dioxan in Kombination mit Pd(dba)₂/HP^tBu₃BF₄ und organischen Basen zeigt hierbei die höchste Selektivität und Ausbeute zugunsten des Heck-Produktes.

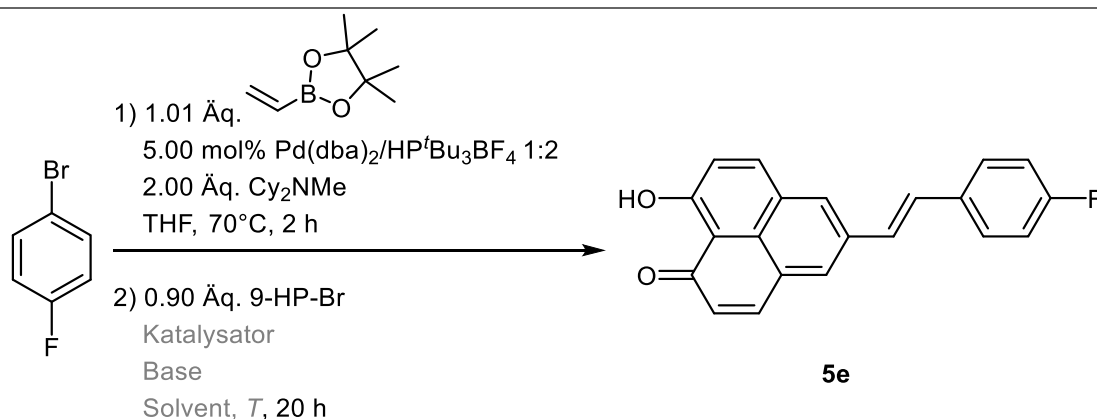
Die Wahl der Base hat ebenfalls einen großen Einfluss auf die Produktselektivität. Anorganische Basen wie K₂CO₃ unterstützen tendenziell die Suzuki-Kupplung (siehe Tabelle 3.3, Einträge 1, 7 und 8), während organische Basen wie NEt₃ oder Cy₂NMe eindeutig die Heck-Reaktion bevorzugen (siehe Tabelle 3.3, Einträge 10 - 18). Besonders effektiv zeigt sich hierbei Cy₂NMe in Verbindung mit dem Katalysatorsystem Pd(dba)₂/HP^tBu₃BF₄ in THF, da hier mit 94 % die höchste Heck-Ausbeute erzielt wurde (siehe Tabelle 3.3, Einträge 16).

Die in Tabelle 3.3, Eintrag 16 dargestellten Reaktionsbedingungen wurden für den ersten Schritt der Ein-Topf-Sequenz verwendet, da diese eine sehr hohen Heck-Ausbeute von 94 % erzeugten. Die Kombination aus dem Katalysatorsystem Pd(dba)₂/HP^tBu₃BF₄, der organischen Base N,N-Dicyclohexylmethylamin (Cy₂NMe) sowie dem Lösungsmittel THF ermöglichte eine stabile und reproduzierbare Umsetzung unter moderater Reaktionstemperatur von 70 °C.

Zudem erwies sich das System im Labor, als zuverlässig skalierbar, was für die Übertragung der Methode auf größere Substanzmengen von besonderer Relevanz ist. Somit stellt diese Reaktionsführung die optimale Grundlage für die effiziente und selektive Durchführung der Heck-Reaktion im Rahmen der entwickelten Ein-Topf-Sequenz dar.

Aufbauend auf der exzellenten Ausbeute im ersten Reaktionsschritt der Ein-Topf-Sequenz erfolgte im Anschluss die gezielte Optimierung des zweiten Reaktionsschritts. Ziel war es, unter Beibehaltung der zuvor etablierten Bedingungen für die Heck-Reaktion auch die anschließende Suzuki-Kupplung effizient und selektiv durchzuführen. Dabei wurden erneut verschiedene Reaktionsparameter wie Temperatur, Lösungsmittelzusammensetzung, Basentyp und die Zugabezeitpunkte reaktiver Komponenten systematisch untersucht (siehe Tabelle 3.4). Zur quantitativen Analyse der Produktverteilung sowie zur Verfolgung der Reaktionskinetik wurde erneut die ^{19}F -NMR-Spektroskopie eingesetzt.

Tabelle 3.4: Optimierungsansätze der Suzuki-Kupplung.



Nr.	T. [°C]	Katalysator [mol%]	Base	THF:H ₂ O	Produkt 5e ^[b]
1	100	Pd(dba) ₂ /HP ^t Bu ₃ BF ₄ (10.0)	2.50 Äq. NaHCO ₃	10:1	44 %
2	100	Pd(PPh ₃) ₄ (10.0)	2.50 Äq. NaHCO ₃	10:1	10 %
3	100	Pd(dba) ₂ /HP ^t Bu ₃ BF ₄ (5.0)	2.50 Äq. NaHCO ₃	10:1	56 %
4	100	Pd(dba) ₂ /HP ^t Bu ₃ BF ₄ (5.0)	2.50 Äq. K ₂ CO ₃	10:1	18 %
5	100	Pd(dba) ₂ /HP ^t Bu ₃ BF ₄ (5.0)	2.50 Äq. CsF	10:1	0 %
6	100	Pd(dba) ₂ /HP ^t Bu ₃ BF ₄ (5.0)	2.50 Äq. Cs ₂ CO ₃	10:1	16 %
7	100	Pd(dba) ₂ /HP ^t Bu ₃ BF ₄ (5.0)	2.50 Äq. Cy ₂ NME	10:1	17 %
8	70	Pd(dba) ₂ /HP ^t Bu ₃ BF ₄ (5.0)	2.50 Äq. NaHCO ₃	10:1	15 %
9	80	Pd(dba) ₂ /HP ^t Bu ₃ BF ₄ (5.0)	2.50 Äq. NaHCO ₃	10:1	7 %
10	90	Pd(dba) ₂ /HP ^t Bu ₃ BF ₄ (5.0)	2.50 Äq. NaHCO ₃	10:1	16 %

11	100	Pd(dba) ₂ /HP ^t Bu ₃ BF ₄ (10.0)	4.00 Äq. NaHCO ₃	10:1	47 %
12	70	Pd(dba) ₂ /HP ^t Bu ₃ BF ₄ (10.0)	4.00 Äq. NaHCO ₃	10:1	57 %
13	80	Pd(dba) ₂ /HP ^t Bu ₃ BF ₄ (10.0)	4.00 Äq. NaHCO ₃	10:1	64 %
14	80	Pd(dba) ₂ /HP ^t Bu ₃ BF ₄ (10.0)	4.00 Äq. K ₂ CO ₃	3:1	65 %
15	80	Pd(dba) ₂ /HP ^t Bu ₃ BF ₄ (10.0)	2.50 Äq. NaHCO ₃	3:1	44 %
16	80	Pd(dba) ₂ /HP ^t Bu ₃ BF ₄ (10.0)	4.00 Äq. Cs ₂ CO ₃	3:1	48 %
17	80	Pd(dba) ₂ /HP ^t Bu ₃ BF ₄ (15.0)	5.00 Äq. NaHCO ₃	3:1	28 %
18	80	Pd(dba) ₂ /HP ^t Bu ₃ BF ₄ (10.0)	4.00 Äq. NaHCO ₃	3:1	40 %
19	80	Pd(dba) ₂ /HP ^t Bu ₃ BF ₄ (7.5)	4.00 Äq. NaHCO ₃	3:1	67 %
20	80	Pd(dba) ₂ /HP ^t Bu ₃ BF ₄ (10.0)	4.00 Äq. NaHCO ₃	3:1	85 %
21	80	Pd(dba) ₂ /HP ^t Bu ₃ BF ₄ (7.5)	4.00 Äq. Cs ₂ CO ₃	3:1	90 %
22	80	Pd(dba) ₂ /HP ^t Bu ₃ BF ₄ (7.5)	4.00 Äq. K ₂ CO ₃	3:1	86 %
23	80	-	4.00 Äq. Cs ₂ CO ₃	3:1	14 %
23	80	Pd(dba) ₂ /HP ^t Bu ₃ BF ₄ (5.0)	4.00 Äq. Cs ₂ CO ₃	3:1	55 %

[a] Verhältnis von Kat. zu Ligand 1:2.

[b] Ausbeute mittels ¹⁹F-NMR-Spektroskopie bestimmt.

Zunächst zeigt sich ein klarer Einfluss des verwendeten Katalysatorsystems. So führt die Verwendung von Pd(PPh₃)₄ (siehe Tabelle 3.4, Eintrag 2) zu einer deutlich geringeren Ausbeute von 10 %, während bei identischen Bedingungen mit Pd(dba)₂/HP^tBu₃BF₄ (siehe Tabelle 3.4, Eintrag 1) eine Ausbeute von 44 % erzielt wird. Das Ergebnis bestätigt, dass der HP^tBu₃BF₄-Liganden in Kombination mit Pd(dba)₂ zur Darstellung des Produktes **5e** besser geeignet ist. Die liegt vermutlich an seiner stärkeren elektronischen Donorwirkung und sterischen Abschirmung, die eine höhere katalytische Aktivität und Stabilität der aktiven Spezies fördern. Ein weiterer signifikanter Faktor ist die Katalysatorkonzentration. Eine Reduktion der Katalysatormenge unter Beibehaltung aller anderen Parameter führt zu einer verbesserten Ausbeute von 56 % führt (siehe Tabelle 3.4, Eintrag 1 und 3). Dies bedeutet, dass unter den gewählten Bedingungen keine hohen Katalysatorbeladungen notwendig sind und zu hohe Konzentrationen möglicherweise zu Nebenreaktionen und somit zu Produktverlust führen kann.

Auch die Wahl der Base hat einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität. Während mit NaHCO₃ (siehe Tabelle 3.4, Eintrag 3) eine Ausbeute von 56 % erzielt wird, führt die Verwendung von gegen K₂CO₃ (siehe Tabelle 3.4, Eintrag 4), Cs₂CO₃ (siehe Tabelle 3.4, Eintrag 6) oder Cy₂NMe (siehe Tabelle 3.4, Eintrag 7) zu signifikant geringeren Ausbeuten (18 %, 16 % bzw. 17 %). Die Verwendung von CsF (siehe Tabelle 3.4, Eintrag 5) resultiert sogar in vollständigem Reaktionsversagen.

Diese Beobachtungen lassen sich durch die unterschiedlichen Basizitäten, Löslichkeiten und Gegenioneneffekte erklären. Insbesondere scheint NaHCO_3 eine gute Balance zwischen ausreichender Basenstärke und milder Reaktionsführung zu bieten.

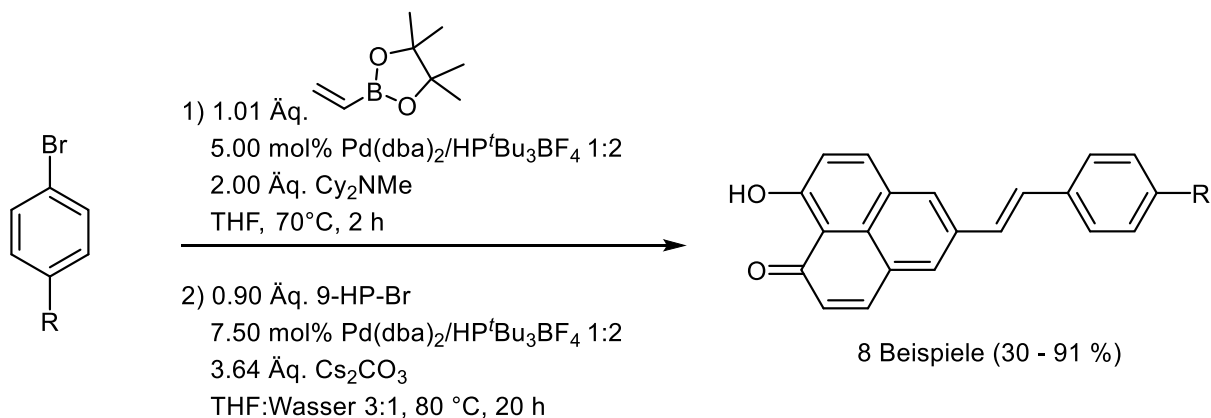
Ein signifikanter Einfluss der Reaktionstemperatur zeigt sich insbesondere in Kombination mit der jeweiligen Basenkonzentration. Bei einem Einsatz von 2.50 Äq. NaHCO_3 (siehe Tabelle 3.4, Einträge 8 - 10) nimmt die Ausbeute mit sinkender Temperatur deutlich ab. Während bei 100 °C eine Ausbeute von 56 % (siehe Tabelle 3.4, Eintrag 3) erzielt wird, liegt diese bei 70 °C (siehe Tabelle 3.4, Eintrag 8) nur noch bei 15 %, bei 80 °C (siehe Tabelle 3.4, Eintrag 9) bei 7 % und bei 90 °C (siehe Tabelle 3.4, Eintrag 10) bei 16 %. Unter diesen Bedingungen scheint eine hohe Reaktionstemperatur notwendig. Wird jedoch die Basekonzentration auf 4.00 Äq. erhöht, kehrt sich dieser Trend teilweise um. So führen unter ansonsten vergleichbaren Bedingungen Temperaturen von 70 °C (Eintrag 12) und 80 °C (Eintrag 13) zu deutlich verbesserten Ausbeuten von 57 % bzw. 64 %. Dies zeigt, dass eine höhere Konzentration der Base die Reaktivität des Systems so weit steigern kann, dass auch bei moderater Temperatur eine effiziente Umsetzung möglich ist.

Ein weiterer signifikanterer Einfluss ergibt sich durch Variation des Verhältnisses des organischen Lösungsmittels und Wasser. Die Umstellung von einem THF/Wasser-Verhältnis von 10:1 auf 3:1 führt bei Verwendung von K_2CO_3 zu einer Ausbeute von 65 % (siehe Tabelle 3.4, Eintrag 14), was die Bedeutung von Wasser, für die der Suzuki-Kupplung bestätigt. Dasselbe Verhältnis mit NaHCO_3 (siehe Tabelle 3.4, Eintrag 15) ergibt hingegen nur 44 %, was die weiterhin dominante Rolle der Basenwahl zeigt.

Die optimalen Bedingungen wurden bei 80 °C, 7.5 mol % Katalysator, 4.00 Äq. Base und einem THF/Wasser-Verhältnis von 3:1 gefunden. Hierbei konnten mit Cs_2CO_3 (siehe Tabelle 3.4, Eintrag 21) und mit K_2CO_3 (siehe Tabelle 3.4, Eintrag 22) Ausbeuten von 90 %, bzw. 86 % erreicht werden. Kontrollversuche ohne Katalysator (siehe Tabelle 3.4, Eintrag 23) oder mit geringerer Katalysator-Menge (siehe Tabelle 3.4, Eintrag 24) führten zu deutlich reduzierter Reaktivität (34 % bzw. 55 %), was die Notwendigkeit des Katalysatorsystems bestätigt.

3.3.1.5 Synthese von 5-Vinylen-substituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-onen (5)

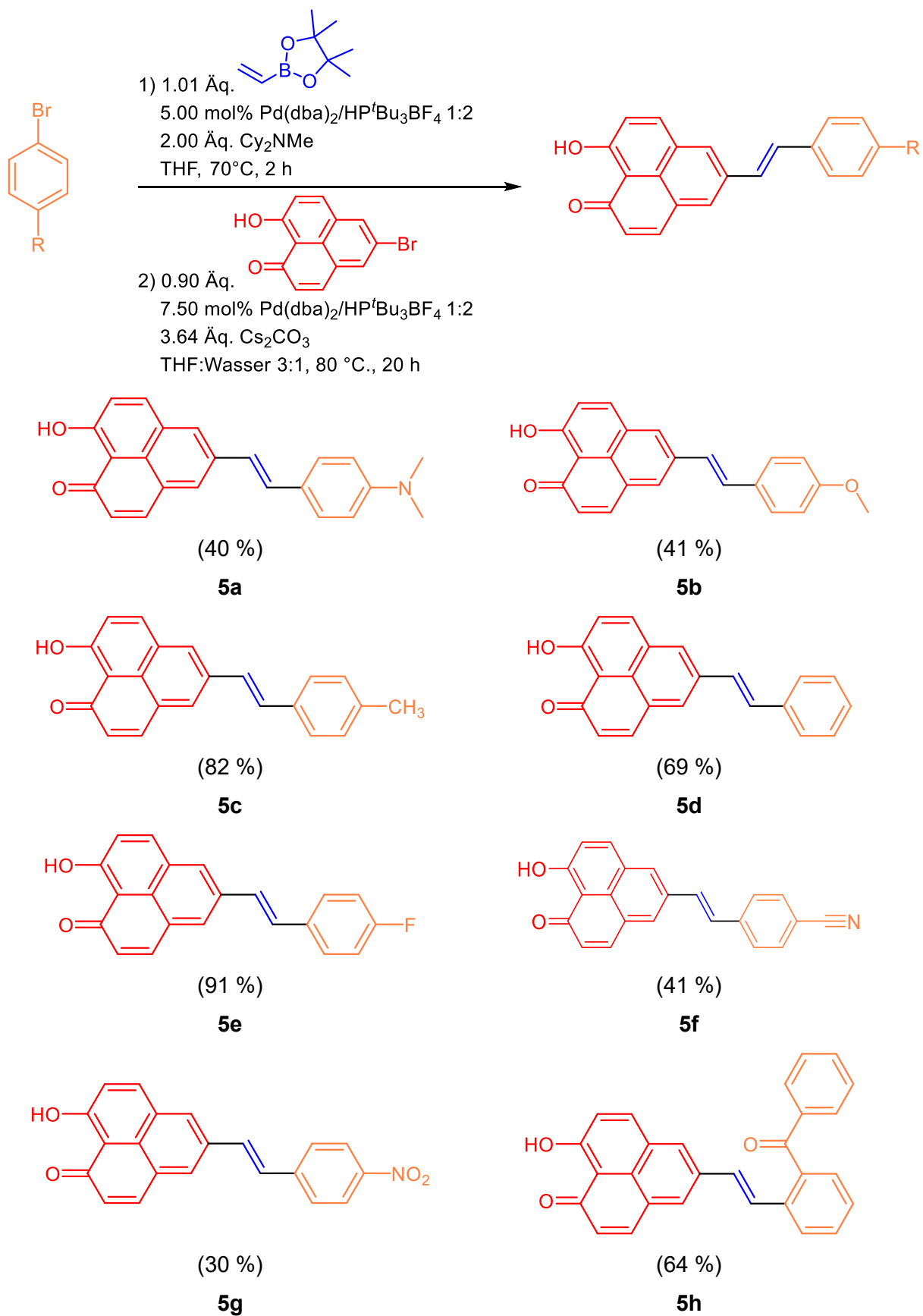
Nach erfolgreicher Optimierung der Heck Vinylierung-Suzuki Arylierung-Ein-Topf-Synthese, welche exemplarisch am Modellsubstrat Bromfluorbenzol durchgeführt wurde, sollte die entwickelte Methodik auf weitere Arylhalogenide übertragen werden, um die Allgemeingültigkeit und Anwendungsbreite dieser Reaktionssequenz zu bestimmen (siehe Schema 3.41). Besonders im Fokus steht dabei die Synthese verschiedener 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on-Derivate, da diese nicht nur strukturell vielfältige Konjugate liefern, sondern aufgrund ihrer Substituentenmodifikation auch unterschiedliche elektronische Eigenschaften aufweisen.^[41] Die strukturelle Variabilität ermöglicht es, gezielt Struktur-Eigenschafts-Beziehungen innerhalb dieser Stoffklasse zu untersuchen. Die resultierenden photophysikalischen und elektrochemischen Parameter können anschließend in einem Hammett-Plot korreliert dargestellt werden, um Substituenteneffekte systematisch zu analysieren. Eine solche Analyse stellt eine wertvolle Grundlage dar, um künftig rational designte 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on-Derivate mit gezielten Eigenschaftsprofilen für spezifische Anwendungen, wie etwa in der organischen Elektronik, Sensorik oder Photokatalyse zu entwickeln und effizient zugänglich zu machen.^[36-39]



Schema 3.41: Synthese von 5-Vinylen-substituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-onen mittels Ein-Topf-Heck-Suzuki-Sequenz.

Insgesamt konnten acht neue, nicht literaturbekannte Verbindungen erfolgreich synthetisiert werden (siehe Schema 3.42). Die isolierten Ausbeuten der einzelnen Verbindungen variieren dabei im Bereich von 30 bis 91 %, was auf substratspezifische Unterschiede im Reaktionsverhalten zurückzuführen ist. Besonders auffällig ist, dass Verbindungen mit elektronendonierenden Substituenten im Arylhalogenid tendenziell niedrigere Ausbeuten aufweisen.

Dies lässt sich mechanistisch durch die elektronischen Eigenschaften der palladiumbasierten Zwischenstufen erklären. Donorgruppen erhöhen die Elektronendichte an der Arylpalladium(II)-Spezies, wodurch die Metathese erschwert wird.^[71] Die Metathese ist jedoch ein zentraler Schritt der Suzuki-Kupplung, da sie die Bildung des reaktiven (Ar)Pd(OH)-Intermediats ermöglicht.^[68] Ein hoher Elektronenreichtum am Palladiumzentrum destabilisiert dieses Zwischenprodukt und reduziert somit die Effizienz der Transmetallierung mit dem Boronsäurederivat. In der Folge verläuft die Kupplung nicht optimal, was sich in deutlich reduzierten Ausbeuten widerspiegelt.



Schema 3.42: Literaturunbekannte 9-Hydroxyphenalenon-Derivate die mittels Ein-Topf-Sequenz synthetisiert wurden.

Die Strukturen aller 5-Vinylen-substituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-onen (**5**) wurden durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie sowie Massenspektroskopie eindeutig charakterisiert. Die Methyl-, Methylen- und Methin-Gruppen sowie die quartären Kohlenstoffkerne im ¹³C-NMR-Spektrum konnten mithilfe von DEPT-135-Spektren zugeordnet werden. Darüber hinaus wurden für die Verbindungen, die in der Literatur noch nicht beschrieben waren, auch IR-Spektren und Elementaranalysen aufgenommen.

3.3.1.6 Strukturaufklärung von 5-Vinylen-substituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-onen (**5**)

Die synthetisierten 5-Vinylen-substituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-onen (**5**) wurden durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie sowie Massenspektroskopie eindeutig charakterisiert. Die Methyl-, Methylen- und Methin-Gruppen sowie die quartären Kohlenstoffkerne im ¹³C-NMR-Spektrum konnten mithilfe von DEPT-135-Spektren zugeordnet werden. Darüber hinaus wurden für die Verbindungen, die in der Literatur noch nicht beschrieben waren, auch IR-Spektren und Elementaranalysen aufgenommen.

Die strukturelle Charakterisierung der 5-Vinylen-substituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-one wurde repräsentativ an dem Methoxy-substituierte Derivat **5b** durchgeführt, da es sowohl die charakteristischen Signale des zentralen 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-onen-Grundgerüsts als auch ein typisches Substitutionsmuster aufweist. Die Verbindung eignet sich besonders gut, um die wesentlichen spektroskopischen Merkmale dieser Stoffklasse exemplarisch zu erläutern.

Aufgrund der hohen Symmetrie von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-onen, die durch die ausgeprägte intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Hydroxygruppe und der Carbonylfunktion sowie durch das vollständig konjugierte π -System stabilisiert wird, sind im ¹H-NMR-Spektrum, abgesehen von den Substituenten, lediglich vier Signale für den Aromaten zu erwarten (siehe Abb. 3.21).

Das Proton der Hydroxygruppe (**15**) zeigt ein stark tieffeldverschobenes Signal mit einer chemischen Verschiebung von δ 15.82 ppm. Aufgrund der schnellen Prototropie wird es als Singulett beobachtet. Ein weiteres Singulett-Signal des Derivats kann bei einer chemischen Verschiebung von δ 8.08 ppm detektiert werden, dass die beiden Protonen (**11**) und (**13**) repräsentiert. Zwei weitere aromatische Signale treten als Dubletts auf. Beide Dubletts haben eine Kopplungskonstante von ${}^3J_{HH} = \sim 9.0$ Hz die liegen bei einer chemischen Verschiebung von δ 8.06 ppm (**1/9**) und δ 7.16 ppm (**2/8**).

Die Signale der Substituenten sind zwischen δ 6.94 ppm ($^3J_{HH} = \sim 8.5$ Hz) (20/22) und δ 7.50 ppm ($^3J_{HH} = \sim 8.5$ Hz) (19/23) als typische Multipletts des *para*-substituierten Phenylrings zu identifizieren. Zusätzlich tritt ein charakteristisches Dublett im Bereich von δ 7.15 und δ 7.20 ppm mit einer ungewöhnlich hohen Kopplungskonstante von $^3J_{HH} = \sim 12.0$ Hz auf, welches den beiden olefinischen Protonen (16/17) der Vinylen-Brücke zugeordnet werden kann. Die hohe Kopplungskonstante spricht für eine *trans*-konfigurierte Doppelbindung. Die Methylgruppe (23) des Methoxy-Substituenten erscheint als Singulett bei $\delta = 3.86$ ppm.

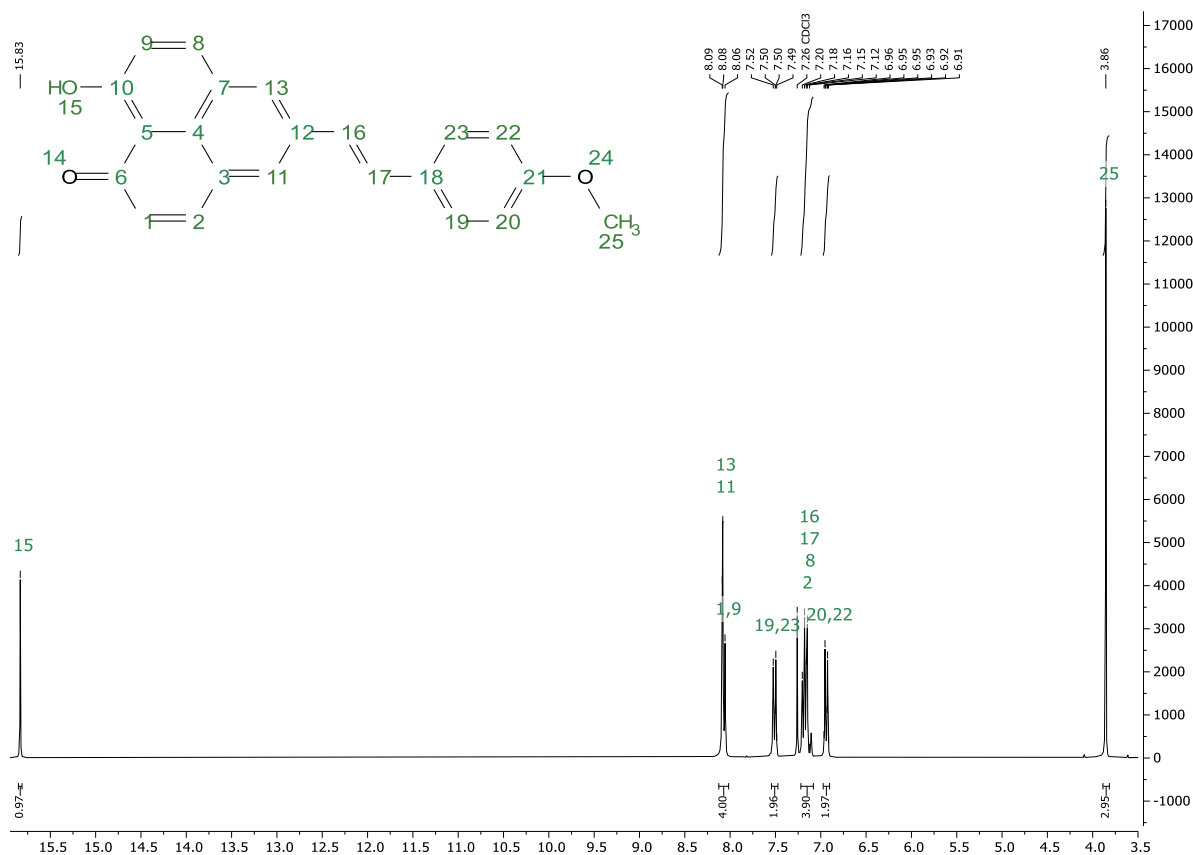


Abb. 3.21: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **5b** (300 MHz, CDCl_3 , 298K).

Im aufgenommenen $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **5b** konnten ebenfalls charakteristische Signale des 9-Hydroxy-1H-phenalen-1-on-Grundgerüsts identifiziert werden (siehe Abb. 3.22). Aufgrund der ausgedehnten Konjugation sowie der hohen molekularen Symmetrie des Phenalenon-Kerns weisen viele der aromatischen Kohlenstoffatome sehr ähnliche chemische Umgebungen auf, wodurch eine eindeutige Einzelzuordnung der Signale erschwert wird. Infolgedessen konnten nur drei Signale sicher und strukturell eindeutig zugeordnet werden.^[44]

Das am stärksten tieffeldverschobene Signal bei $\delta = 179.1$ ppm stammt von den beiden quartären Kohlenstoffkernen (6) und (10), die mit einer Keto- bzw. Hydroxygruppe funktionalisiert sind. Die starke Abschirmung der funktionellen Gruppen in Kombination mit der Resonanzstabilisierung führt zu einer starken Tieffeldverschiebung des Signals. Aufgrund der molekularen Symmetrie erzeugen diese beiden Positionen ein einziges, überlagertes Signal. Ein weiteres quartäres Kohlenstoffsignal tritt bei $\delta = 111.3$ ppm auf und kann dem Kohlenstoffkern (4) zugeordnet werden. Diese Position ist elektronisch relativ isoliert und weist keine direkte Nachbarschaft zu stark elektronenziehenden Substituenten auf, weshalb die chemische Verschiebung im höherfrequenten Bereich des Spektrums liegt. Es handelt sich dabei um das am wenigsten abgeschirmte Signal innerhalb des Phenalenon-Kerns.

Ein zusätzlich klar zuordenbares, überlagertes Signal bei $\delta = 141.1$ ppm wird von den Kohlenstoffkernen (2) und (8) gebildet. Diese Positionen befinden sich im äußeren Bereich des aromatischen Ringsystems und sind durch ihre elektronische Umgebung ähnlich beeinflusst. Die entsprechende Signalintensität und chemische Verschiebung weisen auf eine vergleichbare konjugative Ankopplung an das zentrale π -System hin.

Die übrigen Signale des ^{13}C -NMR-Spektrums sind weitgehend überlagert und können aufgrund ihrer chemischen Nähe zueinander nicht eindeutig einer bestimmten Position zugewiesen werden. Das betrifft insbesondere die protonierten aromatischen C-Kerne des Phenalenonkerns, deren Resonanzen sich in einem engen Bereich überlagern. ^[41, 112]

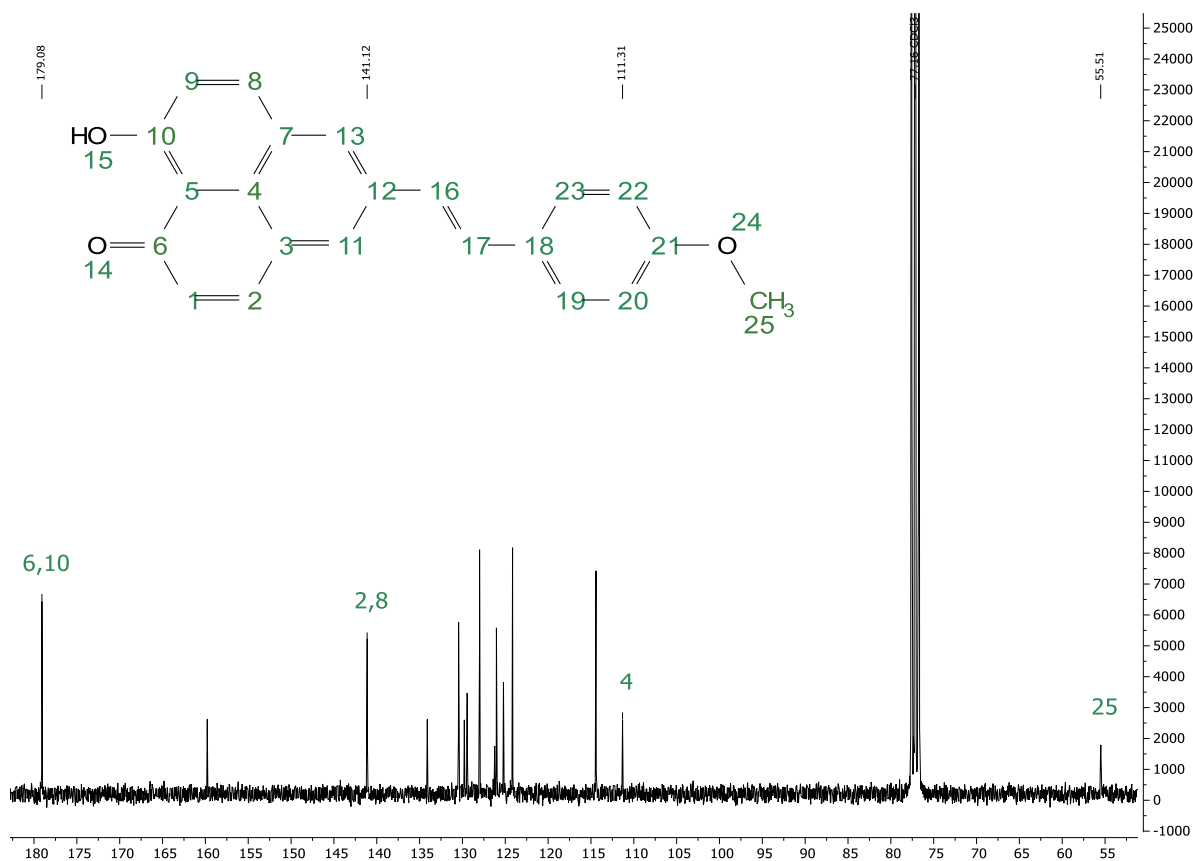


Abb. 3.22: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **5b** (75 MHz, Aceton-d₆, 298K).

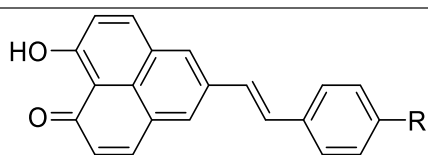
Bei genauerer Analyse des ¹³C-NMR-Spektrums fällt auf, dass ein quartäres Kohlenstoff-Signal fehlt. Es wird vermutet, dass das fehlende Signal dem Kohlenstoffkern (5) zugeordnet werden kann, da im Spektrum von 5-Brom-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (**3a**) ein entsprechendes quartäres Kohlenstoff-Signal bei δ 126.7 zu finden ist, dass jedoch im ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **5b** nicht zu erkennen ist. Es ist auch möglich, dass eine Überlappung von Signalen vorliegt. Die Möglichkeit des Vorliegens einer anderen Verbindung kann ausgeschlossen werden, da die Verbindung sowohl durch eine Elementaranalyse als auch durch Massenspektrometrie nachgewiesen wurde.

3.3.1.7 Elektrochemische Eigenschaften von 5-Vinylen-substituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-onen

Die elektrochemischen Eigenschaften der 5-Vinylen-substituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-one (**5a–5e**; **5g-h**) wurden mittels Cyclovoltammetrie in Dichlormethan erfasst und untersucht, wobei sowohl anodische als auch kathodische Potentiale bestimmt wurden (siehe Tabelle 3.5). Die zugrunde liegenden Messungen erlauben eine detaillierte Analyse des Elektronentransfers im elektronischen Grundzustand und liefern darüber hinaus Aussagen über die Stabilität der oxidierten bzw. reduzierten Spezies in Abhängigkeit von der elektronischen Natur des Substituenten.^[97] Da die Cyclovoltammetrie ausschließlich den Grundzustand adressiert, spiegeln die erhaltenen Potentiale direkt die thermodynamischen Anforderungen für Elektronenaufnahme und -abgabe wider, ohne durch elektronische Anregungsprozesse überlagert zu sein.^[97]

Wichtig ist hierbei, dass anodische (Oxidation) und kathodische (Reduktion) Prozesse nicht in einer gemeinsamen Messung erfasst wurden. Der Grund dafür liegt in der potenziellen Reaktivität der elektrochemisch erzeugten Spezies untereinander. Wird beispielsweise in einer Messung zunächst ein oxidiertes Zustand erzeugt und im weiteren Spannungsverlauf reduziert, so kann es vermutlich zu Folgereaktionen zwischen der oxidierten und reduzierten Form kommen.^[97] Solche Reaktionen würden nicht nur die Reversibilität der Prozesse beeinträchtigen, sondern könnten auch zur Bildung neuer Spezies oder Zersetzungsprodukte führen, die das Voltamogramm verfälschen. Um diese Wechselwirkungen zu vermeiden und eine eindeutige Interpretation der elektrochemischen Daten zu ermöglichen, wurden Oxidation und Reduktion stets in getrennten Messungen unter identischen experimentellen Bedingungen erfasst.^[171] Dies gewährleistet, dass die beobachteten Ströme ausschließlich den jeweils primären Elektronentransferprozessen zuzuordnen sind.

Tabelle 3.5: Elektrochemische Eigenschaften von 5-Vinylen-substituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-onen **5**.



Produkt ^[a]	R	$E_0^{0/-1}$ [V]	$E_0^{0/+1}$ [V]
5a	NMe ₂	-1.64	0.14, 0.59, 0.66
5b	OMe	-1.61	0.69 ^[b]
5c	CH ₃	-1.63	0.80
5d	H	-1.61	0.91 ^[b]
5e	F	-1.62	0.93 ^{[b] [c]}
5g	NO ₂	-1.58	1.01 ^{[b] [c]}
5h	<i>o</i> -C(O)Ph	-1.65	0.94 ^{[b] [c]}

[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, Electrolyte: 0.1 M NBu₄PF₆; $\nu = 100$ mV s⁻¹; Pt-Arbeitselektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl- Referenzelektrode, $E_0 = \frac{(E_{pa} + E_{pc})}{2}$ [V] mit [FeCp₂]/[FeCp₂]⁺ ($E_0^{0/+1} = 0.0$ V^[172]) als Standard.

[b] Irreversible maximum, $E_0 = \frac{(E_{p/2} + E_p)}{2}$ [171]

[c] Maximalwert der anodischen Stromspitze.

Die reversiblen Reduktionspotentiale $E_0^{0/-1}$ aller untersuchten Verbindungen liegen innerhalb eines engen Bereichs zwischen -1.65 mV (Verbindung **5h**, *o*-C(O)Ph) und -1.58 mV (Verbindung **5g**, NO₂) (siehe Abb. 3.23). Das deutet darauf hin, dass der elektronische Einfluss des entfernten Substituenten auf das Reduktionspotenzial nur gering ist und daher weitgehend durch die terminale Phenalenon-Gruppe bestimmt wird. Selbst elektronenziehende Gruppen wie NO₂ (**5g**) führen nur zu moderaten anodischen Verschiebungen des Reduktionspotentials, während Donorgruppen wie NMe₂ (**5a**) und OMe (**5b**) das Potential nur geringfügig kathodisch verschieben. Daraus lässt sich schließen, dass der reduktive Elektronentransfer primär vom Phenalenonkern dominiert wird.

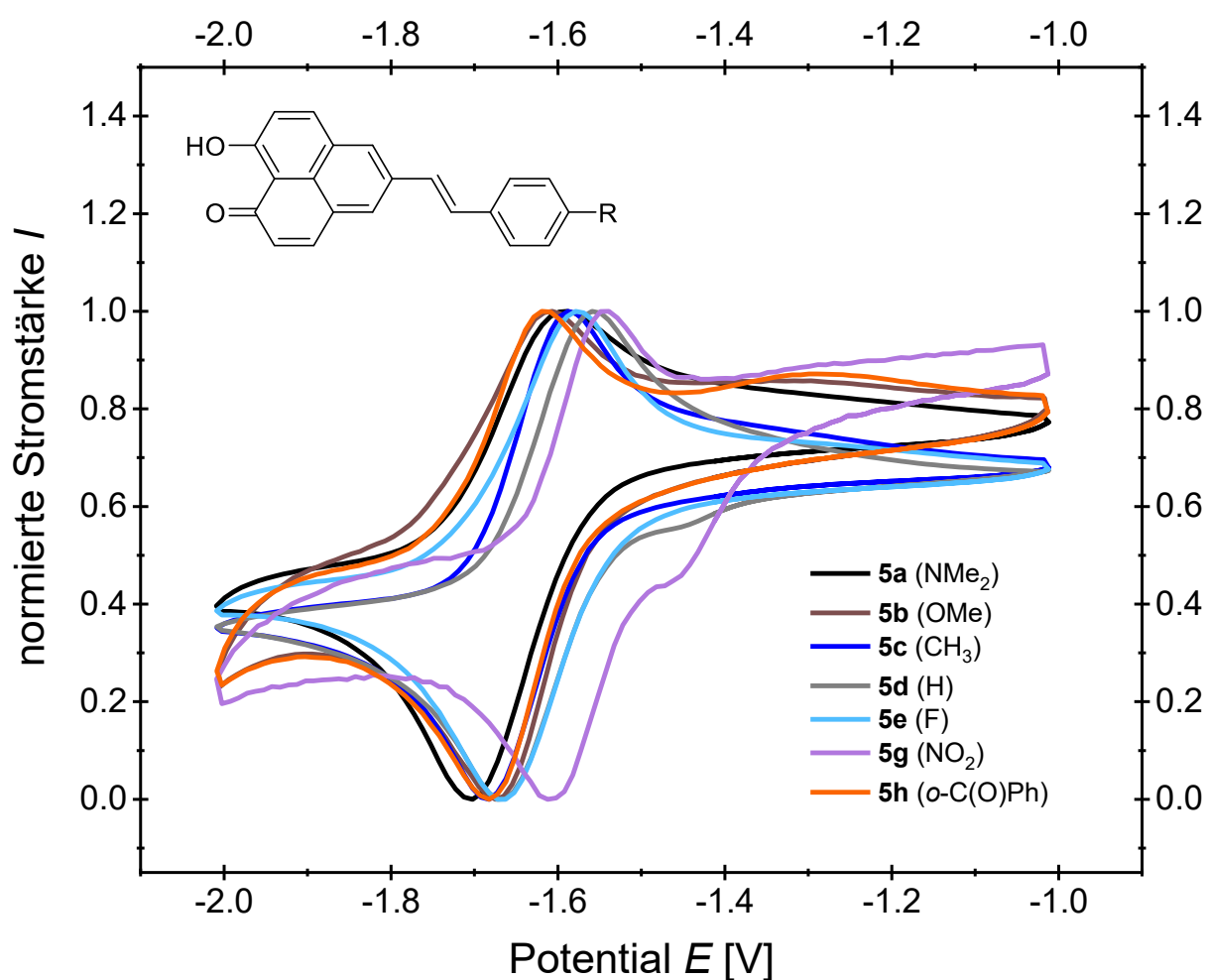


Abb. 3.23: Cyclovoltammogramme von Verbindungen **5a-5h** im kathodischen Bereich. (Aufgenommen in Dichlormethan, $T = 298$ K, 0.1 M Elektrolyt [nBu₄N][PF₆], $\nu = 0.1$ V/s, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode).

Im Gegensatz dazu zeigen die Oxidationspotentiale $E_0^{0/+1}$ eine stärkere Abhängigkeit vom elektronischen Charakter des Substituenten. Die Oxidationsprozesse, die in der Regel irreversibel verlaufen, liegen im Bereich von +0.14 V bis +1.01 V und reflektieren in ihrer Verteilung eine klare Donor-Akzeptor-Korrelation (siehe Abb. 3.24). Die Verbindung **5a** mit dem stark elektronendonierenden NMe_2 -Substituenten weist mit +0.14 V das am niedrigsten liegende erste reversible Oxidationspotential auf. Bemerkenswert ist, dass in diesem Fall zwei weitere anodische Wellen bei +0.59 V und +0.66 V beobachtet wurden, was auf eine komplexe Mehrstufenoxidation hinweist. Die Methoxy-Verbindung **5b** zeigt ebenfalls ein vergleichsweise niedriges irreversibles Oxidationspotential (+0.69 V). Verbindungen mit neutralen (**5d**, H: +0.8 V) oder schwach elektronenziehende Substituenten (**5c**, CH_3 : +0.91 V; **5e**, F: +0.93 V) zeigen erwartungsgemäß höhere Oxidationspotentiale. Die nitro-substituierte Verbindung **5g** (+1.01 V) liegt ebenfalls im oberen Bereich, sowie das Benzophenol-substituierte Derviat **5h**, welches mit +0.94 V ein vergleichbar hohes Potential aufweist.

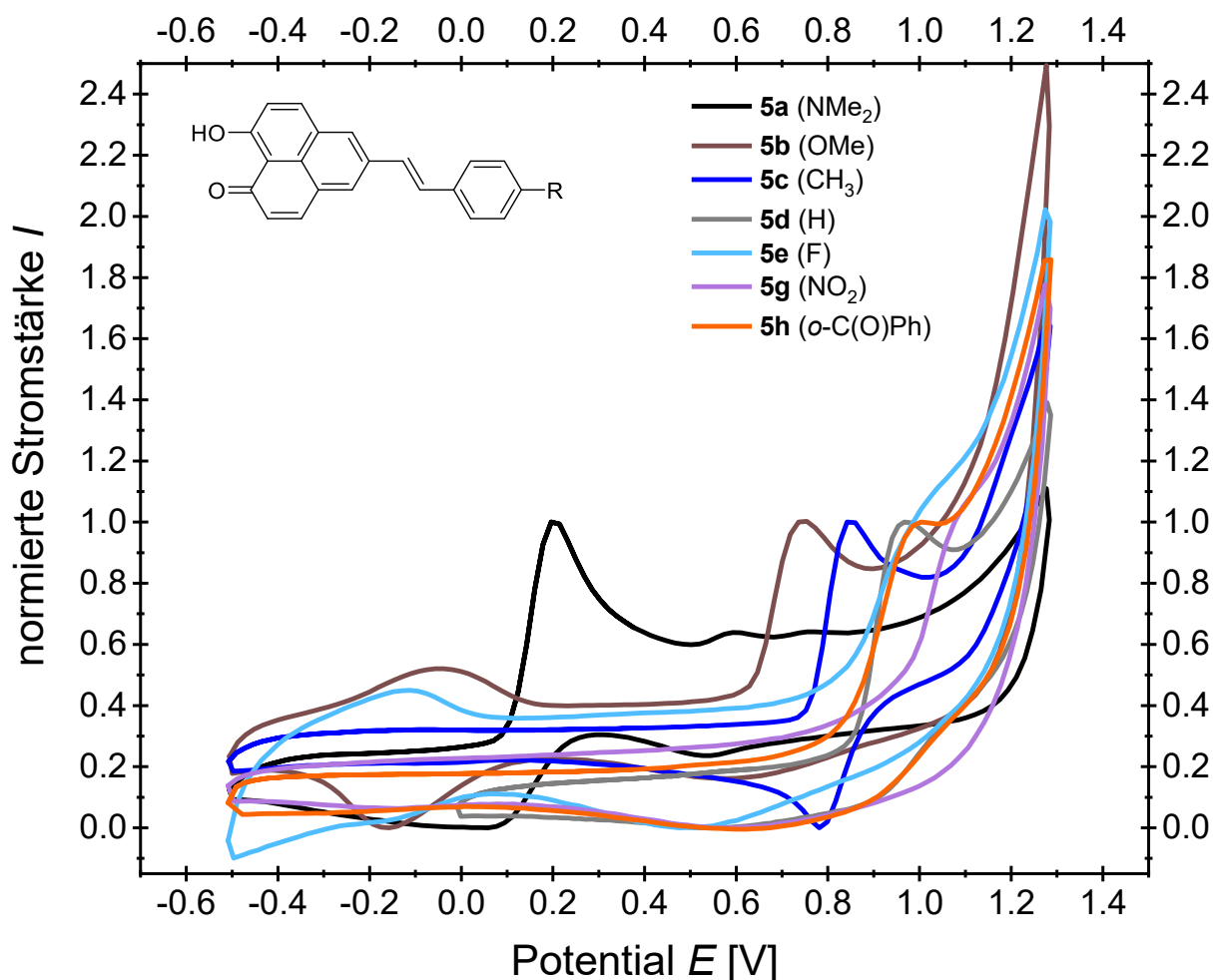


Abb. 3.24: Cyclovoltammogramme von Verbindungen **5a-5h** im anodischen Bereich. (Aufgenommen in Dichlormethan, $T = 298 \text{ K}$, 0.1 M Elektrolyt $[\text{tBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, $\nu = 0.1 \text{ V/s}$, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegelektrode).

In den Zyklovoltammogrammen der Verbindungen **5b**, **5e** und **5h** erscheint nach mehreren Spannungszyklen bei etwa -0.2 V ein zusätzliches anodisches Signal, was auf die elektrochemische Bildung einer neuen redoxaktiven Spezies hindeutet. Dies deutet auf eine chemische Folge Reaktion des primär oxidierten Zwischenprodukts hin, die entweder irreversibel oder nur langsam reversibel (quasi-reversibel) ist und in Multisweep-Experimenten zu einer Anreicherung eines elektrochemisch aktiven Folgeprodukts führt. Daher sind sekundäre Oxidationen, Deprotonierungen oder strukturelle Umlagerungen denkbar, die zur Bildung eines neuen Molekültyps führen.^[171]

Die sukzessive Verschiebung der Oxidationspotentiale korreliert gut mit der elektronischen Wirkung der Substituenten. Je stärker die Elektronendonationsfähigkeit, desto niedriger das Potential für die Oxidation. Die NO_2 und Benzophenon-Substituenten dagegen führen als elektronenziehende Gruppen zu deutlich höheren Potentialen. Daraus folgt, dass die Substituenten maßgeblichen Einfluss auf die Stabilität des oxidierten Zustands ausüben, während die Stabilität des reduzierten Zustands nahezu konstant bleibt. Dieses Verhalten zeigt, dass sich die oxidativen Eigenschaften der Moleküle durch elektronische Substitution gezielt modulieren lassen, während die Reduktion weitgehend substratunabhängig abläuft.

Die hier identifizierten Verbindungen mit reversiblen Oxidationsprozessen lassen sich demnach als strukturell robuste und elektrochemisch stabile Ladungsträgermaterialien klassifizieren. Ihre gezielte Synthese und elektronische Modulierbarkeit eröffnet somit neue Perspektiven für den Einsatz in optoelektronischen oder speicherbasierten Anwendungen, bei denen eine präzise Steuerung des Redoxverhaltens essenziell ist.

Ein Vergleich der elektrochemischen Eigenschaften der 5-Vinyl-substituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-one **5** mit zuvor untersuchten direkt arylierten Derivaten^[41] zeigt, dass sich die Reduktionspotenziale bei identischen Substituenten nur geringfügig unterscheiden. Die Abweichung liegt typischerweise im Bereich von ± 0.01 V, was auf eine vergleichbare Stabilisierung des Radikal-Anions hindeutet und vermuten lässt, dass die Vinylbrücke nur einen geringen Einfluss auf die Elektronenakzeptorkapazität hat. Im Gegensatz dazu zeigen die Oxidationspotenziale der 5-Vinyl-substituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-one **5** deutliche Unterschiede zu den direkt arylierten Derivaten^[41]. Mit Ausnahme des direkt anisylsubstituierten Derivats werden für direkt arylierte 9-HP-Derivate keine elektrochemisch nachweisbaren Oxidationspotenziale gefunden. Das Oxidationspotential der Verbindung **5b** ($\text{R} = \text{OMe}$) verschiebt sich im Vergleich zum direkt anisylsubstituierten 9-HP-Kongeneren um 0.4 V in Richtung Kathode. Die effektivere Delokalisierung bewirkt daher eine bessere Stabilisierung des Radikalkations von **5b** und unterstreicht somit die intensive elektronische Kopplung über die Vinylbrücke im elektronischen Grundzustand.^[159-161, 164-165]

3.3.1.8 Hammett-Korrelationen der elektrochemischen Eigenschaften von 5-Vinylen-substituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-onen

Die Anwendung der Hammett-Korrelation stellt ein etabliertes Instrument zur quantitativen Beschreibung elektronischer Substituenteneffekte dar. Ursprünglich wurde die Hammett-Gleichung entwickelt, um systematisch den Einfluss verschiedener Substituenten auf Reaktionsgeschwindigkeiten und Gleichgewichtskonstanten bei elektrophilen aromatischen Substitutionen zu erfassen. Hammett untersuchte hierzu substituierte Benzoesäuren und wählte deren Deprotonierung als Bezugsreaktion. Dabei wurde der Einfluss der Substituenten auf den pK_s -Wert als Maß für deren elektronischen Effekt herangezogen. In der ursprünglichen Formulierung ergibt sich die Hammett-Gleichung^[173] (siehe Gleichung 3.3.1) wie folgt:

$$\log K = \log K_0 + \rho \cdot \sigma_x$$

Gleichung 3.3.1: Hammett-Gleichung K = Gleichgewichtskonstante der substituierten Verbindung; K_0 = Referenzkonstante; ρ = Reaktionskonstante; σ_x = Substituentenparameter.

Dabei ist K die Gleichgewichtskonstante für die substituierte Verbindung, K_0 die entsprechende Konstante der unsubstituierten Referenzverbindung, ρ der Reaktionskonstante bzw. der Reaktionsparameter und σ_x der Substituentenparameter. Für die Referenzreaktion, die Deprotonierung von Benzoesäure-Derivaten, wurde der Reaktionsparameter ρ auf 1.00 festgelegt, woraus sich die vereinfachte Formulierung (siehe Gleichung 3.3.2) ergibt:

$$\log\left(\frac{K}{K_0}\right) = \sigma_x$$

Gleichung 3.3.2: Vereinfachte Form der Hammett-Gleichung bei $\rho = 1.00$.

Der Substituentenparameter σ_x beschreibt den polaren Effekt eines Substituenten und ist eine additive Größe aus einem induktiven σ_I und einem mesomeren Anteil σ_R , wie in Gleichung 3.3.3 dargestellt:

$$\sigma_x = \sigma_I + \sigma_R$$

Gleichung 3.3.3: Aufspaltung des Substituentenparameters σ_x in seine beiden Hauptkomponenten: σ_I = induktiver Effekt; σ_R = mesomere Effekt.

Die σ -Werte wurden ursprünglich für meta- und para-Positionen definiert (σ_m , σ_p), wobei in *para*-Position zusätzlich spezifische Parameter wie σ_{p+} oder σ_{p-} verwendet werden, um insbesondere mesomere Donor- oder Akzeptoreffekte zu erfassen.^[174]

Die Hammett-Korrelation der elektrochemischen Potentiale der Aryl-Vinyl-substituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-one erlaubt eine differenzierte Bewertung der Substituenteneffekte auf die Elektronenaufnahme- und Elektronenabgabeeigenschaften der Verbindungsklasse. Dazu wurden die experimentell bestimmten Halbwertspotentiale $E_0^{0/-1}$ (Reduktion) und $E_0^{0/+1}$ (Oxidation) mit verschiedenen substituentenspezifischen σ -Parametern korreliert, darunter die klassischen Werte σ_p , σ_R und σ sowie die spezifisch für *para*-stabilisierende Substituenteneffekte entwickelten Parameter σ_{p+} und σ_{p-} (siehe Tabelle 3.6).^[173-174]

Tabelle 3.6: Reduktions- und Oxidationspotential mit den dazugehörigen Hammett-Parametern.^[173-174]

R	σ	σ_R	σ_p	σ_{p+}	σ_{p-}
NMe₂	0.15	-0.98	-0.83	-1.70	-0.12
OMe	0.29	-0.56	-0.27	-0.78	-0.26
CH₃	0.01	-0.18	-0.17	-0.31	-0.17
H	0	0	0	0	0
F	0.45	-0.39	0.06	-0.07	-0.03
NO₂	0.65	0.13	0.78	0.79	1.27

Bei den Reduktionspotentialen $E_0^{0/-1}$ sind zwar nur geringfügige Auswirkungen auf die Cyclovoltammogramme bei Variation der Substituenten zu beobachten, jedoch lässt sich eine angemessene Korrelation (siehe Tabelle 3.7 & Abb. 3.25) für den Parameter σ_p ($r^2 = 0.78$), direkt gefolgt von σ_{p-} ($r^2 = 0.77$) mit einer geringeren Steigung bestimmen. Während σ eine deutlich schlechtere Korrelation ($r^2 = 0.56$) aufweist.

Die Korrelation mit σ_p deutet auf eine Übertragung des elektronischen Substituenteneffekts für reduzierte Spezies über induktive und mesomere Mechanismen hin. Die schlechte Korrelation mit der resonanzdominierten Stabilisierung (σ_R , $r^2 = 0.45$) zeigen, dass einfache mesomere Stabilisierungsmechanismen des Radikalanions irrelevant sind. Die Resonanzstabilisierung diskreter positiver Ladungen ist ein deutlich schlechterer Deskriptor (σ_{p+} , $r^2 = 0.60$) als σ_{p-} ($r^2 = 0.77$), der die Stabilisierung negativer Ladungen beschreibt.

Tabelle 3.7: r^2 -Werte der linearen Regression von $E_0^{0/-1}$ mit σ -Werten.

$r^2_{\sigma_R}$	$r^2_{\sigma_i}$	$r^2_{\sigma_p}$	$r^2_{\sigma_p^+}$	$r^2_{\sigma_p^-}$
0.45	0.56	0.78	0.60	0.77

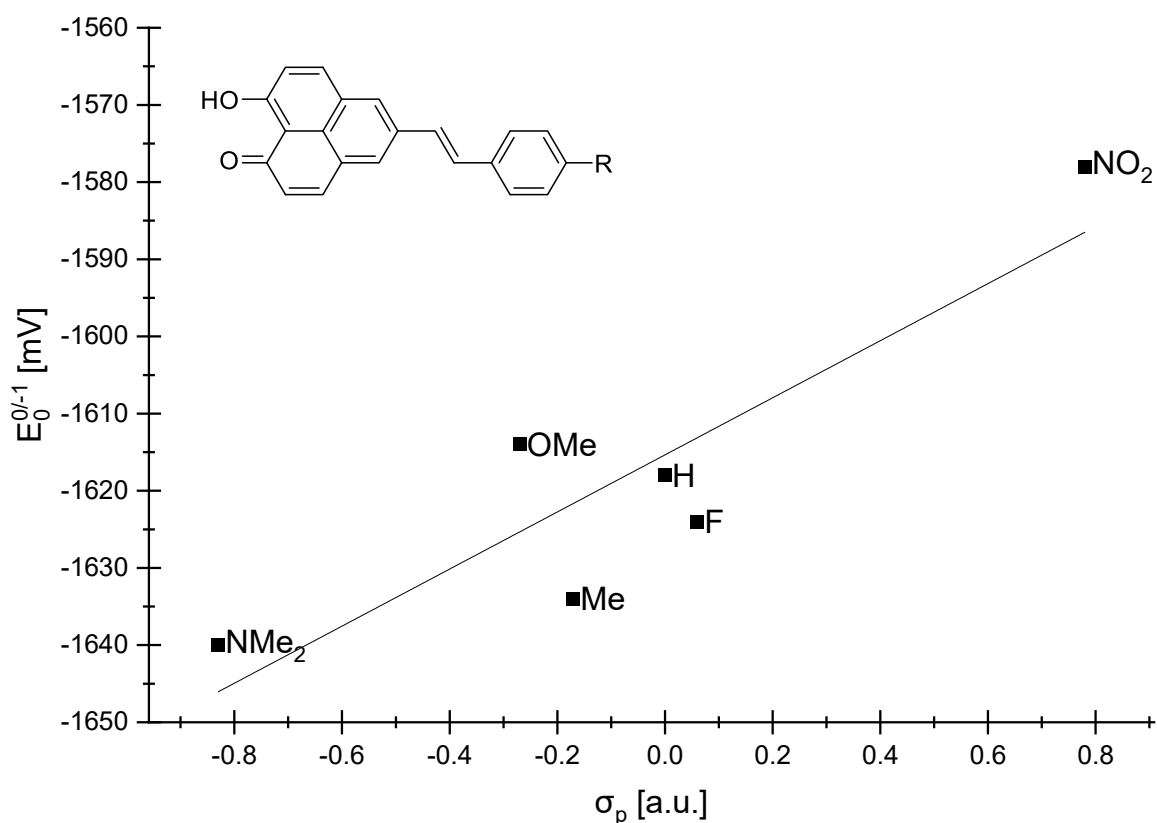


Abb. 3.25: Auftragung des Reduktionspotentials $E_0^{0/-1}$ gegen den Substituentenparameter σ_p .

Für die Oxidationspotenziale $E_0^{0/+1}$ werden jedoch die besten linearen Korrelationen erzielt (siehe Tabelle 3.8 & Abb. 3.26), wenn die Oxidationspotenziale gegen σ_{p+} ($r^2 = 0.89$) aufgetragen werden, was auf einen dominanten Beitrag der mesomeren Stabilisierung von Radikalkationen in π -konjugierten Systemen zurückzuführen ist. Die Dominanz der Resonanzstabilisierung wird auch durch die Korrelation mit σ_R ($r^2 = 0.81$) und sogar mit σ_p ($r^2 = 0.76$) bestätigt. Wie zu erwarten, ist die Korrelation mit σ_{p-} sehr schlecht ($r^2 = 0.20$), ebenso wie bei σ_I ($r^2 = 0.13$).

Tabelle 3.8: r^2 -Werte der linearen Regression von $E_0^{0/+1}$ mit σ -Werten.

$r^2_{\sigma_R}$	$r^2_{\sigma_I}$	$r^2_{\sigma_p}$	$r^2_{\sigma_p^+}$	$r^2_{\sigma_p^-}$
0.81	0.13	0.76	0.89	0.20

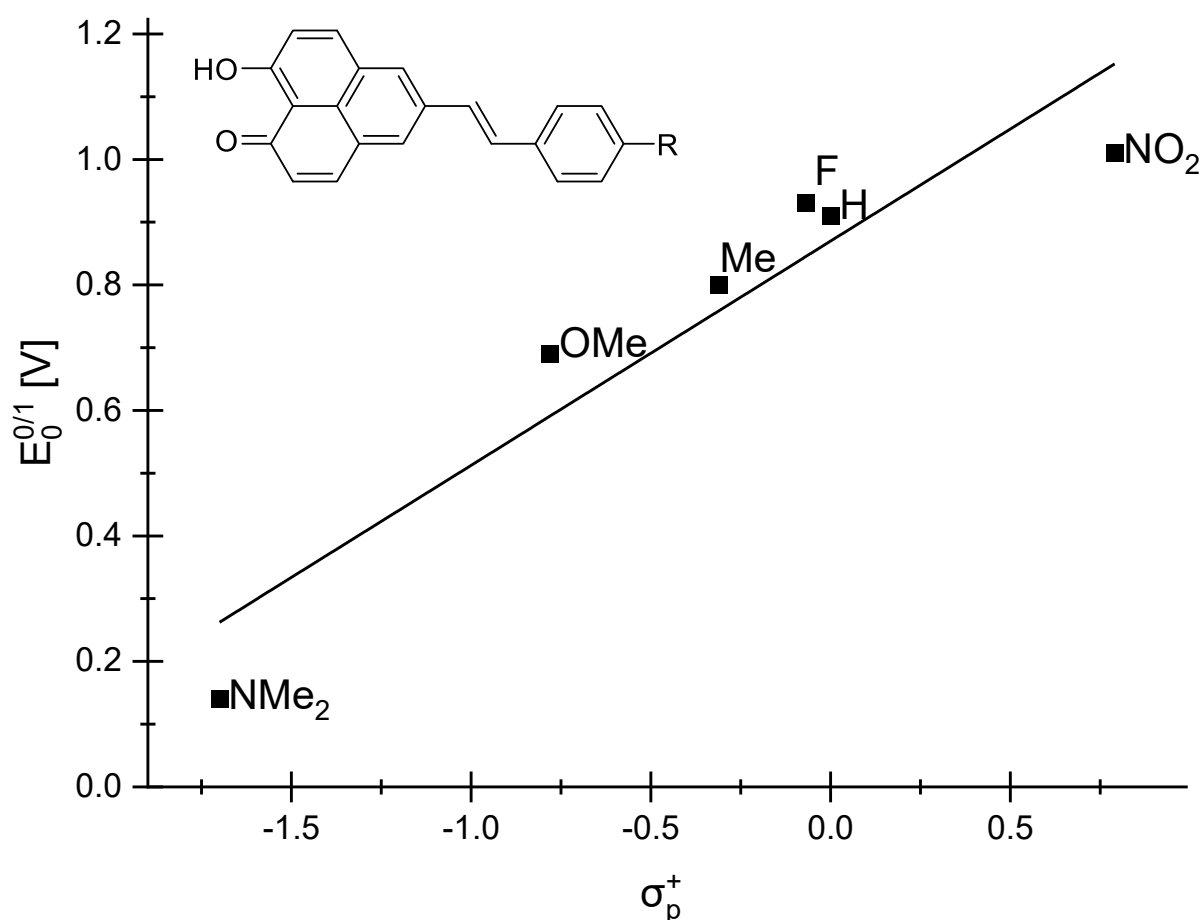


Abb. 3.26: Auftragung des Oxidationspotentials $E_0^{0/+1}$ gegen den Substituentenparameter σ_{p+} .

3.3.1.9 Photophysikalische Eigenschaften von 5-Vinylen-substituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-onen

Alle 5-Vinylen-substituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-one **5** präsentieren sich als intensiv gefärbte orange bis dunkelrote Verbindungen und zeigen in Lösung unter UV-Bestrahlung zumeist eine ausgeprägte Fluoreszenz, welches auf eine gedehnten π -Delokalisation hinweist^[163]. Aufgrund dieses photophysikalischen Verhaltens wurden ihre elektronischen Eigenschaften systematisch mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Ziel war dabei nicht nur die Charakterisierung der elektronischen Grundzustände, sondern auch eine umfassende Analyse der angeregten Zustände. Im Fokus standen die Bestimmung der Absorptions- und Emissionsmaxima, der molaren Extinktionskoeffizienten sowie der Stokes-Verschiebungen und absoluten Fluoreszenzquantenausbeuten (siehe Tabelle 3.9). Die Emissionsspektren wurden in Dichlormethan bei Raumtemperatur aufgenommen, wobei die Anregung gezielt im Bereich des jeweiligen längstwelligsten Absorptionsmaximums erfolgte. Diese Untersuchungen erlauben eine präzise Bewertung der Substituenteneffekte auf die elektronischen Übergänge und liefern wichtige Struktur-Eigenschafts-Beziehungen innerhalb dieser konjugierten Donor-Akzeptor-Systeme.

Tabelle 3.9: Photophysikalische Eigenschaften von 5-Vinylen-substituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-onen **5**.

Produkt	R	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ [nm] ^[a] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{\max, \text{em}}$ [nm] ^[b] (Φ_f) ^[c]	$\Delta\tilde{\nu}_S$ ^[d] [cm ⁻¹]
5a	NMe ₂	276 (16800), 355 (57600), 492 (3700)	— ^[e]	—
5b	OMe	331 (41900), 350 (29900) 466 (3600)	561 (0.15)	3600
5c	CH ₃	315 (56400), 325 (56400), 461 (4200)	544 (0.05)	3300
5d	H	311 (28100), 321 (28600),	522 (0.14)	2800

		362 (sh, 6500), 455 (3000)		
5e	F	310 (57800), 320 (58400), 362 (sh, 13800), 455 (6000)	522 (0.11)	2800
5f	CN	241 (24300), 336 (75000), 448 (7400)	504 (0.07)	2500
5g	NO ₂	277 (12500), 356 (21400), 450 (3700)	500 (0.10)	2200
5h	<i>o</i> -C(O)Ph	245 (31500), 312 (48200), 450 (13200)	516 (0.10)	2800

[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, 293 K, c(**5**) = 10⁻⁵ M.

[b] Aufgenommen in CH₂Cl₂, 293 K, c(**5**) = 10⁻⁶ M.

[c] Absolute Fluoreszenzquantenausbeute aufgenommen in CH₂Cl₂, 293 K, c(**5**) = 10⁻⁶ M.

[d] $\Delta\tilde{\nu}_S = \frac{1}{\lambda_{\max,abs}} - \frac{1}{\lambda_{\max,em}}$ [in cm⁻¹].

[e] Keine Emission detektierbar.

Die 5-Vinylen-substituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-one **5** zeichnen sich durch eine nahezu planare Molekülgeometrie aus (siehe Abb. 3.27), was durch den Diederwinkel zwischen dem aromatischen Substituenten, der Vinylenbrücke und dem zentralen Phenalenonkern belegt wird. Der für diese Konjugationsfläche charakteristische Torsionswinkel beträgt im optimierten S₀-Zustand (siehe Kapitel 3.3.1.12) nur $\theta = 0.1^\circ$, was auf eine ausgezeichnete Koplanarität der π -Systeme hinweist.^[159-161, 164-165] Die geometrische Anordnung fördert eine effiziente konjugative Delokalisierung über das gesamte Donor- π -Akzeptor-System und bildet somit die strukturelle Grundlage für ausgeprägte intramolekulare Ladungstransfereigenschaften.^[159-161, 165]

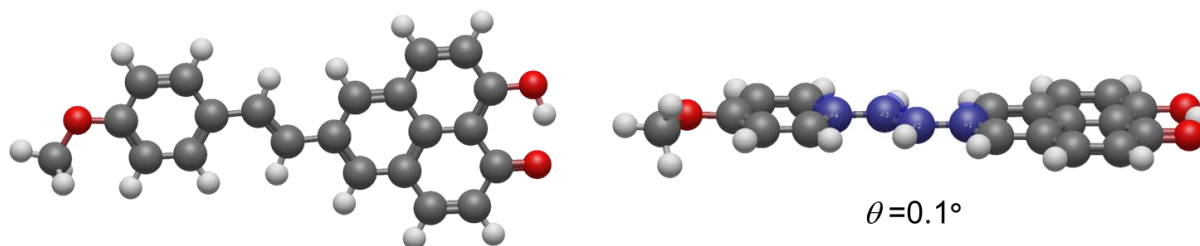


Abb. 3.27 Optimierter Grundzustand und Torsionswinkel θ der Verbindung **5b** unter Verwendung des (PCM) mit Dichlormethan als Lösungsmittel (Gaussian 16, B3LYP/6-31G*, PCM CH₂Cl₂).

Im Gegensatz dazu weisen die direkt 5-Aryl-substituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-one deutlich höhere Diederwinkel auf.^[41] So wurde für diese Systeme beispielsweise ein Torsionswinkel von 38° bestimmt, was auf eine signifikante Verdrehung zwischen dem Arylrest und dem Phenalenonkern hinweist. Die Geometrie schränkt die π -Konjugation zwischen den aromatischen Fragmenten erheblich ein und reduziert folglich die elektronische Kopplung im angeregten Zustand.^[159-161, 165] Die hier vorgestellte nahezu planare Konformation der Vinylen-Aryl-Systeme stellt daher einen entscheidenden strukturellen Vorteil gegenüber den direkt verknüpften Systemen dar und erklärt die intensiveren Ladungstransferbänder und besseren optoelektronischen Eigenschaften.^[159-161, 165]

Die Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften von 5-Vinylen-substituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-one (siehe Tabelle 3.9) zeigt ein charakteristisches und konsistentes Absorptionsverhalten. So weisen alle Verbindungen drei wesentliche Absorptionsmaxima bei ca. 300 nm, ca. 330 nm und ca. 450 nm auf (siehe Abb. 3.28), wobei das Absorptionsmaximum bei etwa 330 nm die höchsten molaren Extinktionskoeffizienten besitzt (28000 bis 75000 M⁻¹cm⁻¹). Das deutet darauf hin, dass die Absorption bei dieser Wellenlänge auf intensive $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge des Phenalenongrundgerüsts zurückzuführen ist, was durch einen direkten Vergleich mit unsubstituiertem 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on bestätigt werden kann.^[41] Die Absorptionsmaxima mit der längsten Wellenlänge liegen im Bereich von 448 bis 492 nm. Diese Absorptionsbanden mit der niedrigsten Energie sind weniger intensiv, weisen aber dennoch signifikante Extinktionskoeffizienten auf.

Das längstwellige Absorptionsmaximum der untersuchten Verbindungen **5a-5h** liegt im Bereich von 448 bis 492 nm. Auffällig ist, dass elektronendonierende Substituenten wie die Dimethylaminogruppe in Verbindung **5a** (492 nm) zu einer starken bathochromen Verschiebung führen. Weniger stark elektronendonierende Gruppen wie Methoxy **5b** (466 nm) und Methyl **5c** (461 nm) zeigen ebenfalls eine signifikante, jedoch geringere Rotverschiebung. Die unsubstituierte Verbindung **5d** (455 nm) bildet dabei die Referenz, an der die Wirkung weiterer Substituenten gemessen werden kann.

Akzeptorsubstituenten wie Fluor **5e** (455 nm), Cyano **5f** (448 nm) und Nitro **5g** (450 nm) zeigen hingegen eine hypsochrome Verschiebung oder kaum Änderung der Absorptionsmaxima gegenüber der unsubstituierten Verbindung. Interessanterweise führt der Benzophenonsubstituent in Verbindung **5h** (450 nm) trotz elektronenziehender Natur zu keiner signifikanten Änderung des Absorptionsmaximums im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung **5d**. Die Rotverschiebung des Absorptionsmaximums der längsten Wellenlänge bei stetig zunehmendem Donatorcharakter stimmt gut mit dem gesamten elektronenziehenden Effekt von 9-Hydroxy-1H-phenalen-1-on überein.

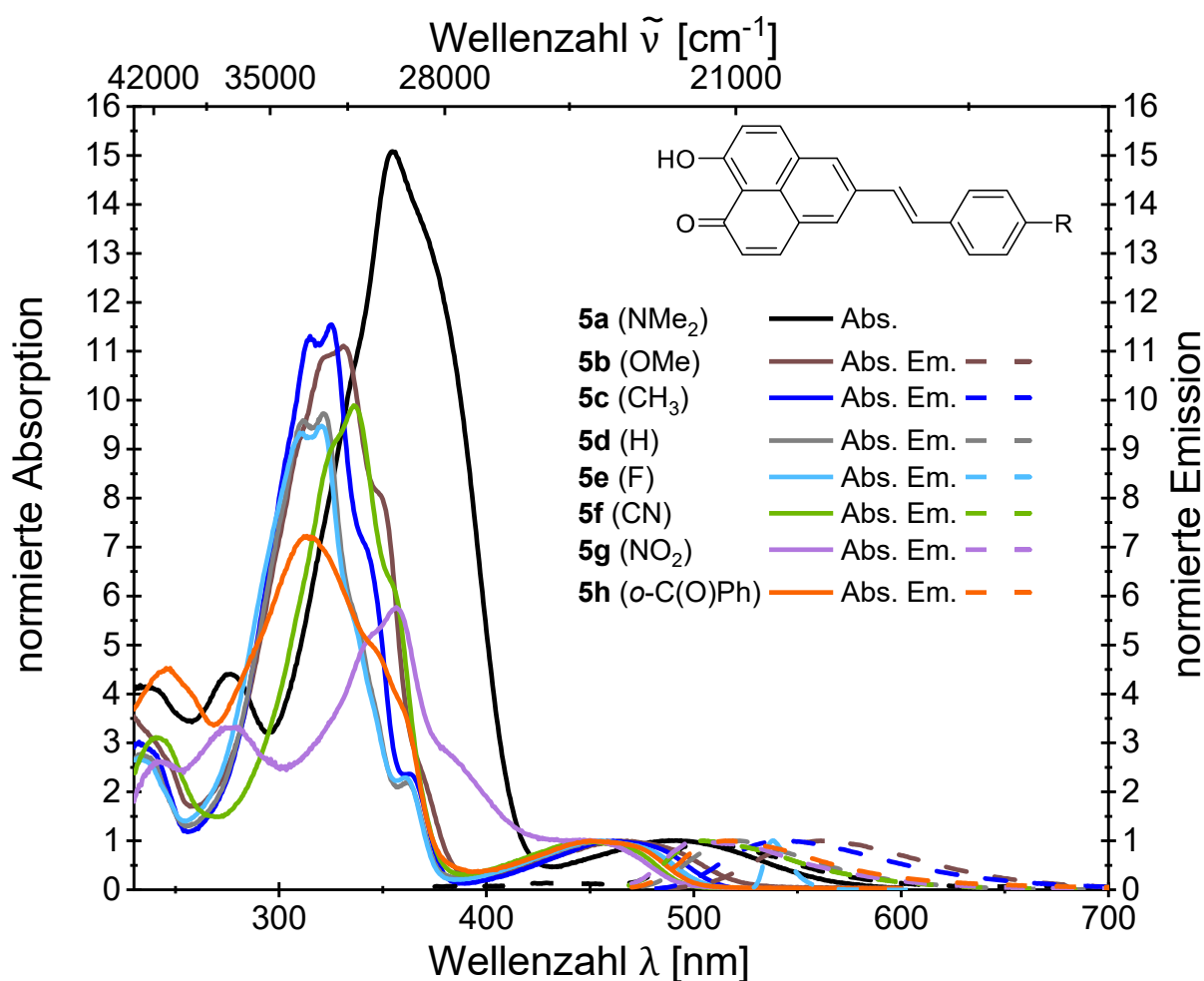


Abb. 3.28: Vergleich der UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektren der 5-Vinylen-substituierten 9-Hydroxy-1H-phenalen-1-onen (Absorptionsspektren aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c(\mathbf{5}) = 10^{-5} \text{ M}$ (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c(\mathbf{5}) = 10^{-6} \text{ M}$ (gestrichelte Linien)).

Die Emissionsmaxima der 5-Vinylen-substituierten 9-Hydroxy-1H-phenalen-1-onen **5** liegen im Bereich zwischen 500 und 560 nm mit Emissionsfarben im Bereich von Gelb bis Orangerot (siehe Abb. 3.29). Die Verbindung **5a** ($\text{R} = \text{NMe}_2$) stellt jedoch einen Sonderfall dar. Unter den Messbedingungen kann fast keine oder nur eine extrem geringe Emission nachgewiesen werden.

Die berechneten Stokes-Verschiebungen sind relativ schmal und reichen von 2100 bis 3600 cm^{-1} , was auf eine moderate Polarisation oder strukturelle Umlagerung der Moleküle im angeregten Zustand hindeutet. Im Vergleich zu anderen push-pull-substituierten Stilbenen, für die deutlich größere Stokes-Verschiebungen beobachtet werden,^[175-176] bleiben die hier gemessenen Verschiebungen im kleineren Bereich. Obwohl die elektronischen Veränderungen im angeregten Zustand von 5-Vinyl-substituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-onen **5** ein typisches Donor-Akzeptor-Verhalten zeigen, sind die Ladungstransfercharakteristika nicht so ausgeprägt wie bei typischen Donor-Akzeptor-substituierten Stilbenen (Dimethylamino-Donor, Nitro-Akzeptor). Mit zunehmendem Akzeptorcharakter nehmen die Stokes-Verschiebungen ab (**5g**, R = Nitro, Emission bei 500 nm, Stokes-Verschiebung von 2200 cm^{-1}). Daher zeigen insbesondere elektronenreiche Substituenten wie die Methoxygruppe (**5b**) eine stark rotverschobene Emission (561 nm) sowie gleichzeitig eine hohe Quantenausbeute (15 %) und die größte Stokes-Verschiebung in der Reihe (3600 cm^{-1}).

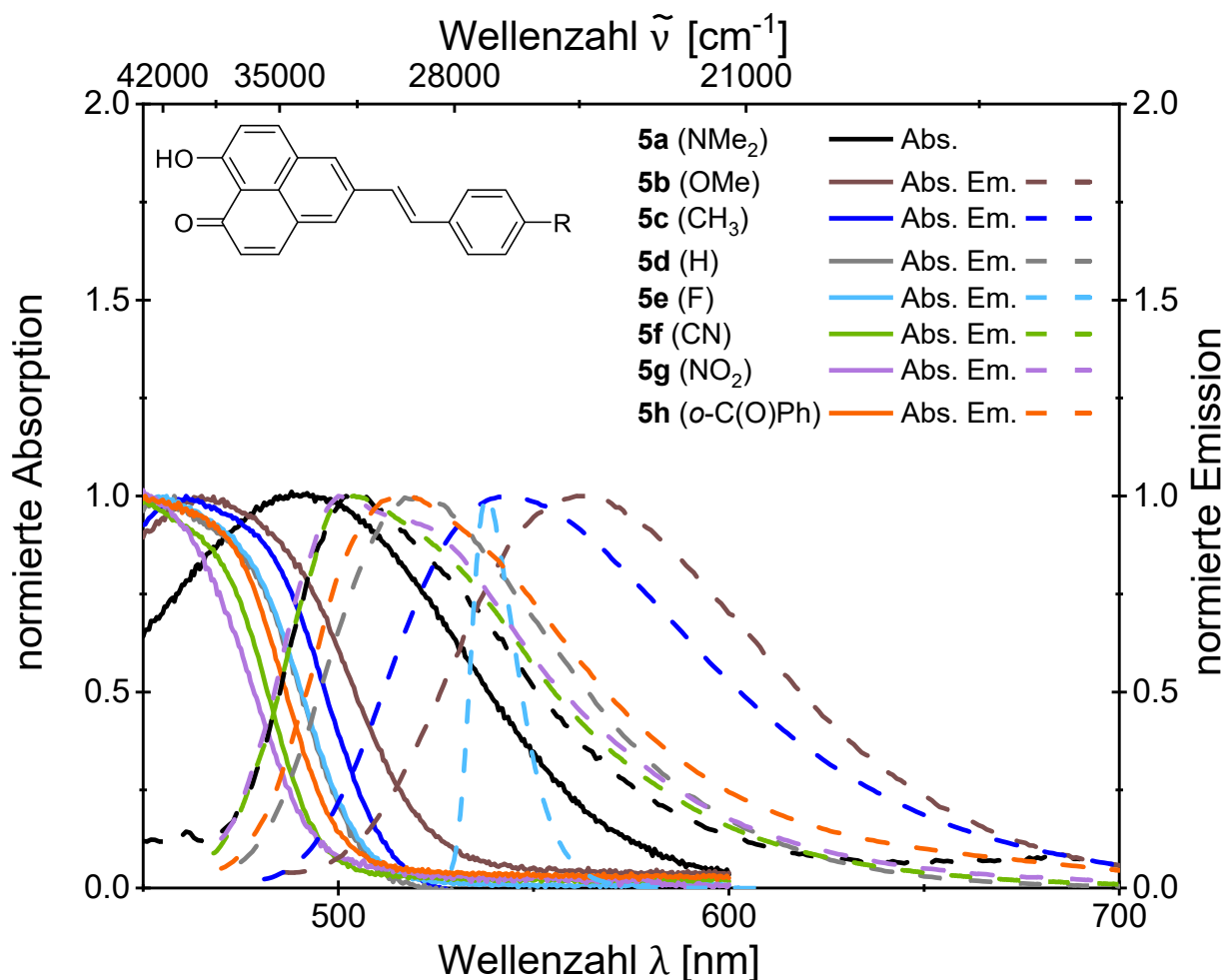


Abb. 3.29: Vergrößerung des Vergleich der UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektren der 5-Vinylen-substituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-onen (Absorptionsspektren aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293 \text{ K}$, $c(\mathbf{5}) = 10^{-5} \text{ M}$ (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293 \text{ K}$, $c(\mathbf{5}) = 10^{-6} \text{ M}$ (gestrichelte Linien)).

Zusammenfassend erlauben die präsentierten Daten eine detaillierte und substanzspezifische Charakterisierung der photophysikalischen Eigenschaften von 5-Vinylen-substituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-onen **5**. Bereits durch gezielte Variation einzelner Substituenten lassen sich sowohl die Position der Absorptions- und Emissionsmaxima als auch die Quantenausbeute und der Stokes-Shift in einem breiten Bereich einstellen. Die Flexibilität macht die untersuchten Derivate äußerst vielversprechend für weiterführende Untersuchungen im Hinblick auf gezielt designte optoelektronische Materialien und fluoreszierende Sensoren.^[36-39]

Ein wissenschaftlicher Vergleich der in dieser Arbeit dargestellten 5-Vinyl-substituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-one mit den von L. Bensch et al.^[41] untersuchten direkt arylierten-9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-onen-Systemen erlaubt eine differenzierte Bewertung der Substituenteneffekte auf die photophysikalischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse. Die photophysikalischen Daten zeigen, dass beide Derivatklassen charakteristische Absorptionsbanden im Bereich von 310-360 nm aufweisen. Die 5-Vinyl-substituierte Derivate dieser Arbeit zeigen darüber hinaus eine deutlich bathochrome Verschiebung in der Emission. So liegt das Emissionsmaximum des methoxy-substituierten Vinyl-Derivats (**4b**) bei 561 nm, während das strukturell analoge direkt arylierte-Derivat von L. Bensch et al.^[41] mit direkter aromatischer Verknüpfung bei 530 nm emittiert. Die Rotverschiebung kann sich auf die zusätzliche Konjugation der Vinylbrücke zurückführen lassen.^[159-161, 164-165] Auch die Stokes-Verschiebungen sind im Fall der 5-Vinyl-substituierten Derivate **4** mit Werten bis zu 3634 cm⁻¹ deutlich größer, was auf eine stärkere elektronische Reorganisation im angeregten Zustand hindeutet. Im Vergleich dazu lagen die Stokes-Verschiebungen der von Bensch synthetisierten Verbindungen im Bereich von 1300-3200 cm⁻¹. Ein weiterer relevanter Aspekt betrifft die Quantenausbeute. Während die von L. Bensch et al.^[41] beschriebenen Derivate Fluoreszenzquantenausbeuten um die 5 % zeigten (abgesehen von OMe (19 %)), konnten für die 5-Vinyl-substituierten Derivate **4** dieser Arbeit höhere Werte zwischen 5 % und 15 % erreicht werden. Dies bestätigt die Stabilität des angeregten Zustands und unterstreicht das Potenzial der Planarität die durch die Vinylen-Brücke entsteht.^[159-161, 164-165]

Allerdings ist bei diesem Vergleich der Lösungsmittelunterschied zwischen beiden Studien zu berücksichtigen. Während die photophysikalischen Messungen in dieser Arbeit in Dichlormethan (CH₂Cl₂) durchgeführt wurden, nutzte Lisa Bensch et al.^[41] Acetonitril (MeCN) als Lösungsmittel. Da sich beide Lösungsmittel deutlich in ihrer Polarität unterscheiden ($\epsilon = 8.9$ für CH₂Cl₂ und $\epsilon = 37.5$ für MeCN), können solvent induzierte Effekte insbesondere auf Emissionsenergie und Quantenausbeute nicht ausgeschlossen werden.^[177] Dichlormethan zeigt im Allgemeinen eine geringere Solvatisierung des angeregten Zustands, was sich z. B. in bathochromen Verschiebungen oder in veränderten Relaxationsprozessen niederschlagen kann.

Um den Einfluss des Lösungsmittels zu bewerten, wurde ergänzend eine Solvatochromie-Studie mit dem methoxy-substituierten Vinylen-Derivat (**5b**) durchgeführt (siehe Kapitel 3.3.1.11). Dabei zeigte sich auch in Acetonitril ein signifikant bathochrom verschobenes Emissionsmaximum (610 nm) im Vergleich zu den von L. Bensch et al.^[41] untersuchten Systemen. Der Befund stützt die Annahme, dass die beobachteten Unterschiede nicht primär durch den Lösungsmittelwechsel, sondern vielmehr durch die erweiterte Konjugation infolge der Vinylen-Brücke bedingt sein können.^[159-161, 164-165]

3.3.1.10 Hammett-Korrelation der photophysikalischen Eigenschaften von 5-Vinylen-substituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-onen

Für die 5-Vinylen-substituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-one **5b-5g** wurde eine umfassende Hammett-Korrelationen durchgeführt, wobei jeweils die Wellenzahlen der längstwelligen Absorptions- und Emissionsmaxima sowie die daraus resultierenden Stokes-Verschiebungen in Beziehung zu verschiedenen σ -Parametern gesetzt wurden.^[173-174] Die Verbindungen **5a** (NMe₂) und **5h** (Benzophenon) wurden aufgrund von abweichendem Emissionsverhalten bzw. struktureller Sonderstellung von der Auswertung ausgeschlossen.

Die in Tabelle 3.10 dargestellten Korrelationskoeffizienten (r^2 -Werte) resultieren aus der linearen Regression der längstwelligsten Absorptionsmaxima der 5-Vinylen-substituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-onen mit verschiedenen Hammett-Substituentenparametern (σ -Werten).^[173-174] Ziel der Analyse war es, den Einfluss elektronischer Effekte der Substituenten auf das Absorptionsverhalten systematisch zu untersuchen und quantitativ zu erfassen.

Tabelle 3.10: r^2 -Werte der linearen Regression von den längstwelligsten Absorptionsmaxima mit σ -Werten.

$r_{\sigma_R}^2$	$r_{\sigma_I}^2$	$r_{\sigma_P}^2$	$r_{\sigma_P^+}^2$	$r_{\sigma_P^-}^2$
0.70	0.34	0.83	0.93	0.72

Die aufgeführten Korrelationskoeffizienten zeigen (siehe Abb. 3.30), dass die stärkste lineare Beziehung zwischen den längstwelligen Absorptionsmaxima der 5-Vinylen-substituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-one **5** und den Hammett-Substituentenparametern mit den σ_{p+} -Werten erzielt wurde ($r^2 = 0.93$). Diese gute Korrelation lässt auf eine effektive mesomere Stabilisierung durch elektronenschiebende Substituenten schließen. Für solche Substituenteneffekte, bei denen eine intensive Wechselwirkung zwischen einem elektronenreichen Substituenten und einem elektronenarmen Zentrum über Konjugation erfolgt, wurde extra der erweiterte Substituentenparameter σ_{p+} von H. C. Brown und Y. Okamoto eingeführt.^[174] Die hier beobachtete hohe σ_{p+} -Korrelation stützt das Konzept und unterstreicht die Relevanz des Parameters für substituentenempfindliche π -konjugierte Systeme (siehe Abb. 3.30).

Im Gegensatz dazu ist die Korrelation mit den rein induktiven σ_I -Werte mit $r^2 = 0.34$ deutlich schwächer ausgeprägt. Das verdeutlicht, dass ein induktiver Effekt nur einen geringen Einfluss auf das Absorptionsverhalten ausübt.

Da es sich bei der UV/Vis-Absorption um einen Franck-Condon-Übergang handelt, der vom Minimum des elektronischen Grundzustands ausgeht, reflektiert die starke σ_{p+} -Korrelation bereits im Absorptionsprozess eine deutliche Polarisierung im HOMO-LUMO-Übergang. Dies spricht für einen intramolekularen Charge-Transfer-Charakter, bei dem Elektronendichte vom Substituenten (z. B. OMe, NMe₂) in Richtung des Akzeptors 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on verschoben wird. Die Interpretation bildet zugleich den theoretischen Übergang zur Lippert-Mataga-Gleichung, die die Stokes-Verschiebung als Funktion der Lösungsmittelpolarität bei Systemen mit Ladungstransfer im angeregten Zustand beschreibt (siehe Kapitel 3.3.1.11).

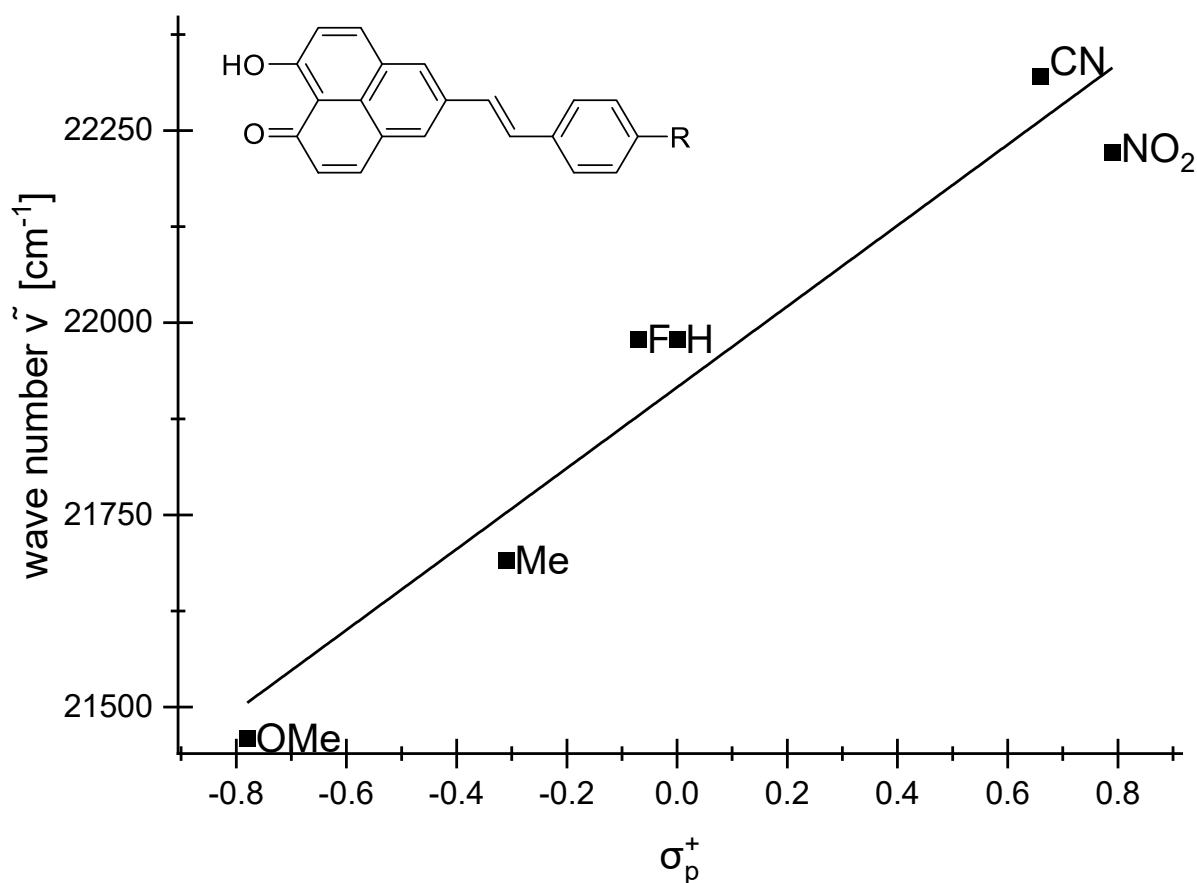


Abb. 3.30: Korrelation der längstwelligsten Absorptionsmaxima mit dem Substituentenparameter σ_{p+} .

Im Vergleich dazu weist der klassische Hammett-Parameter σ_p , der sowohl induktive als auch resonante Effekte gleichermaßen erfasst, mit einem r^2 -Wert von 0.83 eine ebenfalls starke, jedoch etwas schwächere Korrelation auf. Der etwas niedrigere Wert ergibt sich aus der geringeren spezifischen Empfindlichkeit gegenüber reinen Resonanzeffekten. Dennoch bestätigt diese relativ hohe Korrelation, dass auch allgemeine elektronische Effekte, wie induktiv und resonant signifikanten Einfluss auf die Absorptionslage ausüben.

Deutlich schwächer fällt die Korrelation mit dem Parameter σ_R ($r^2 = 0.70$) aus, der ausschließlich resonante Substituenteneffekte isoliert betrachtet. Die geringere Stärke dieser Beziehung deutet darauf hin, dass alleinige resonante Betrachtung der elektronischen Effekte, ohne Berücksichtigung des induktiven Anteils, für die Beschreibung der Absorptionsmaxima nicht optimal ist. Das könnte daran liegen, dass reine Resonanzeffekte zwar bedeutsam, jedoch nicht allein maßgeblich für die energetische Positionierung des elektronischen Übergangs verantwortlich sind.

Der Parameter σ_p^- weist mit $r^2 = 0.72$ eine ähnliche Stärke der Korrelation auf wie σ_R . Der Parameter berücksichtigt hauptsächlich elektronenziehende Resonanzeffekte. Die moderate Korrelation deutet darauf hin, dass negative mesomere Effekte zwar vorhanden, jedoch weniger entscheidend für die Positionierung der Absorptionsbanden sind, als dies für positive mesomere Donoreffekte (σ_p^+) der Fall ist.

Die in Tabelle 3.11 dargestellten Korrelationskoeffizienten (r^2 -Werte) resultieren aus der linearen Regression der Emissionsmaxima gegenüber verschiedenen Hammett-Substituentenparametern (σ -Werten). Ziel der Analyse war, den Einfluss elektronischer Effekte der Substituenten quantitativ und strukturell differenziert auf das Emissionsverhalten der Verbindungsklasse zu untersuchen.

Tabelle 3.11: r^2 -Werte der linearen Regression von den Emissionsmaxima mit σ -Werten.

$r_{\sigma_R}^2$	$r_{\sigma_i}^2$	$r_{\sigma_p}^2$	$r_{\sigma_p^+}^2$	$r_{\sigma_p^-}^2$
0.70	0.38	0.86	0.96	0.76

Die höchste Korrelation zeigt sich mit dem erweiterten Hammett-Parameter σ_p^+ ($r^2 = 0.96$) (siehe Abb. 3.31), was auf eine effektive mesomere Stabilisierung des LUMO im schwingungsrelaxierten S_1 -Zustand durch elektronenschiebende Substituenten hinweist. Donorgruppen senken dabei die LUMO-Energie und fördern so eine energetisch tieferliegende Emission. Im Gegensatz dazu führen elektronenziehende Substituenten zu einer Destabilisierung des LUMO, indem sie dessen Energie anheben, was sich in einer hypochromen Verschiebung der Emissionsmaxima bei abnehmendem Donorcharakter äußert. Die Polarisierung des angeregten Zustands bestätigt den Charge-Transfer-Charakter der Emission und unterstreicht die starke Substituentenabhängigkeit der elektronischen Relaxation nach Anregung.

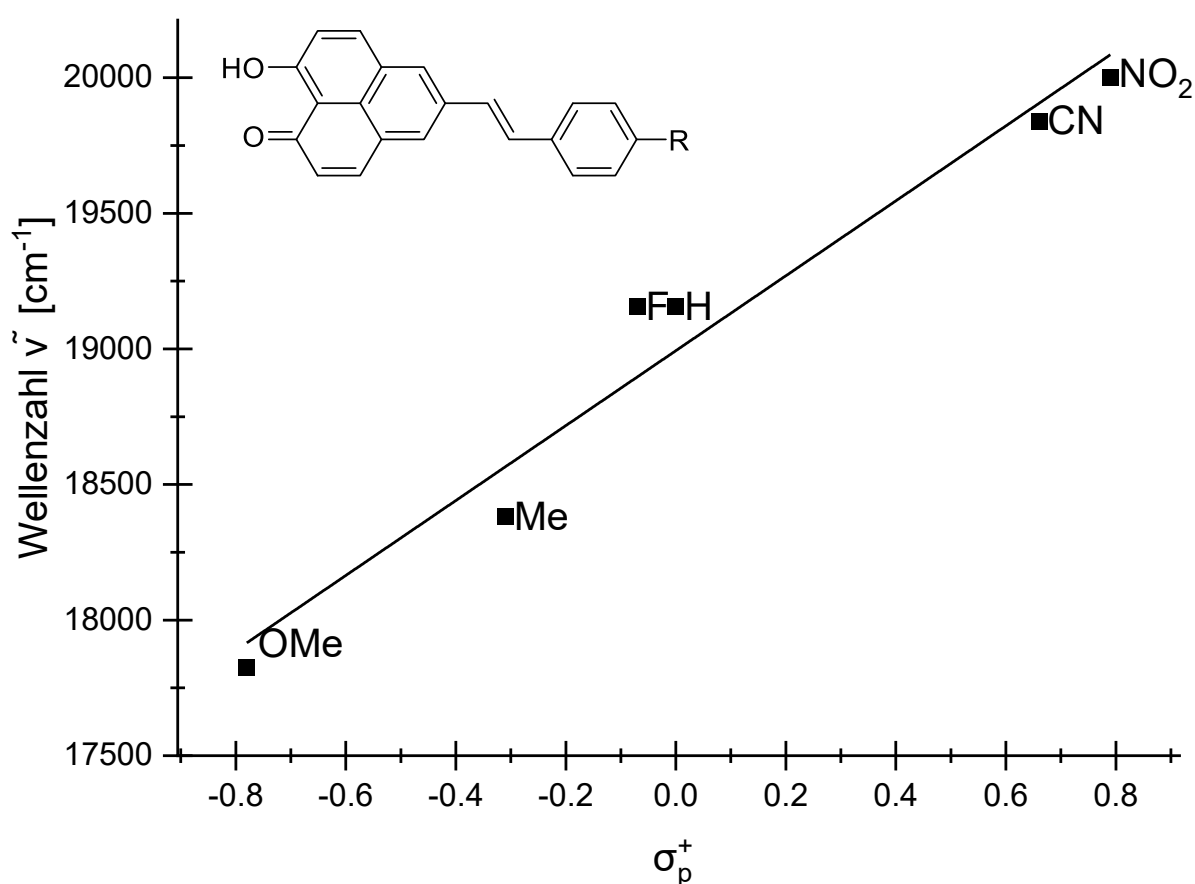


Abb. 3.31: Korrelation der Emissionsmaxima mit dem Substituentenparameter σ_p^+ .

Eine ebenfalls hohe, jedoch etwas schwächere Korrelation ergibt sich mit dem klassischen Parameter σ_p ($r^2 = 0.86$). Der Parameter integriert sowohl induktive als auch resonante elektronische Effekte der Substituenten und bestätigt, dass die Emissionsmaxima maßgeblich von den elektronischen Gesamteinflüssen in *para*-Position beeinflusst werden. Obwohl induktive Effekte miteingefasst werden, zeigt der Vergleich mit σ_{p+} , dass insbesondere die resonante Komponente dominiert.

Die Korrelation mit dem Parameter σ_p ($r^2 = 0.76$), der vor allem elektronenziehende mesomere Effekte beschreibt, fällt geringer aus. Dennoch bestätigt auch der Wert, dass negative Resonanzeffekte, wenn auch in abgeschwächter Form, zur Erklärung der energetischen Positionierung der Emission beitragen. Der moderate Zusammenhang zeigt jedoch klar, dass negative mesomere Effekte für die untersuchten Systeme von geringerer Bedeutung sind als positive mesomere Donoreffekte.

Noch schwächer korreliert der Parameter σ_R ($r^2 = 0.70$), welcher ausschließlich resonante Effekte ohne Berücksichtigung der induktiven Einflüsse beschreibt. Obwohl σ_R mesomere Wechselwirkungen gezielt erfasst, führt die Isolation des rein resonanten Effekts ohne Einbezug der induktiven Komponente offenbar nicht zu einer optimalen Beschreibung der Emissionsmaxima. Das lässt vermuten, dass induktive Beiträge zumindest unterstützend wirken und daher für eine umfassende Betrachtung mitberücksichtigt werden sollten.

Die geringste Korrelation zeigt der rein induktive Parameter σ_I mit einem r^2 -Wert von 0.38. Die deutlich geringere Beziehung bestätigt, dass rein induktive elektronische Effekte allein kaum in der Lage sind, die Emissionscharakteristika der Verbindungsklasse angemessen zu beschreiben.

Die in Tabelle 3.12 dargestellten Korrelationskoeffizienten (r^2 -Werte) resultieren aus der linearen Regression der Stokes-Verschiebungen gegenüber verschiedenen Hammett-Substituentenparametern (σ -Werten). Ziel dieser Analyse war es, den Einfluss elektronischer Substituenteneffekte auf die Differenz zwischen Absorptions- und Emissionsmaximum quantitativ zu erfassen und zu interpretieren.

Tabelle 3.12: r^2 -Werte der linearen Regression der Stoke-Shifts mit σ_{p+} -Werten.

$r^2_{\sigma_R}$	$r^2_{\sigma_I}$	$r^2_{\sigma_p}$	$r^2_{\sigma_{p+}}$	$r^2_{\sigma_{p-}}$
0.69	0.38	0.85	0.94	0.76

Die beste Korrelation wird erneut mit dem erweiterten Hammett-Parameter σ_{p+} erreicht ($r^2 = 0.94$) (siehe Abb. 3.32). Das unterstreicht, dass Substituenten, die positiv geladene Zustände mesomer stabilisieren können, maßgeblich zur Polarisierung des angeregten Zustands beitragen. Die Stokes-Verschiebung wird also größer, wenn im S_1 -Zustand ein ausgeprägter intramolekularer Charge-Transfer vorliegt, der durch den elektronischen Donor- oder Akzeptorcharakter des Substituenten kontrolliert wird.

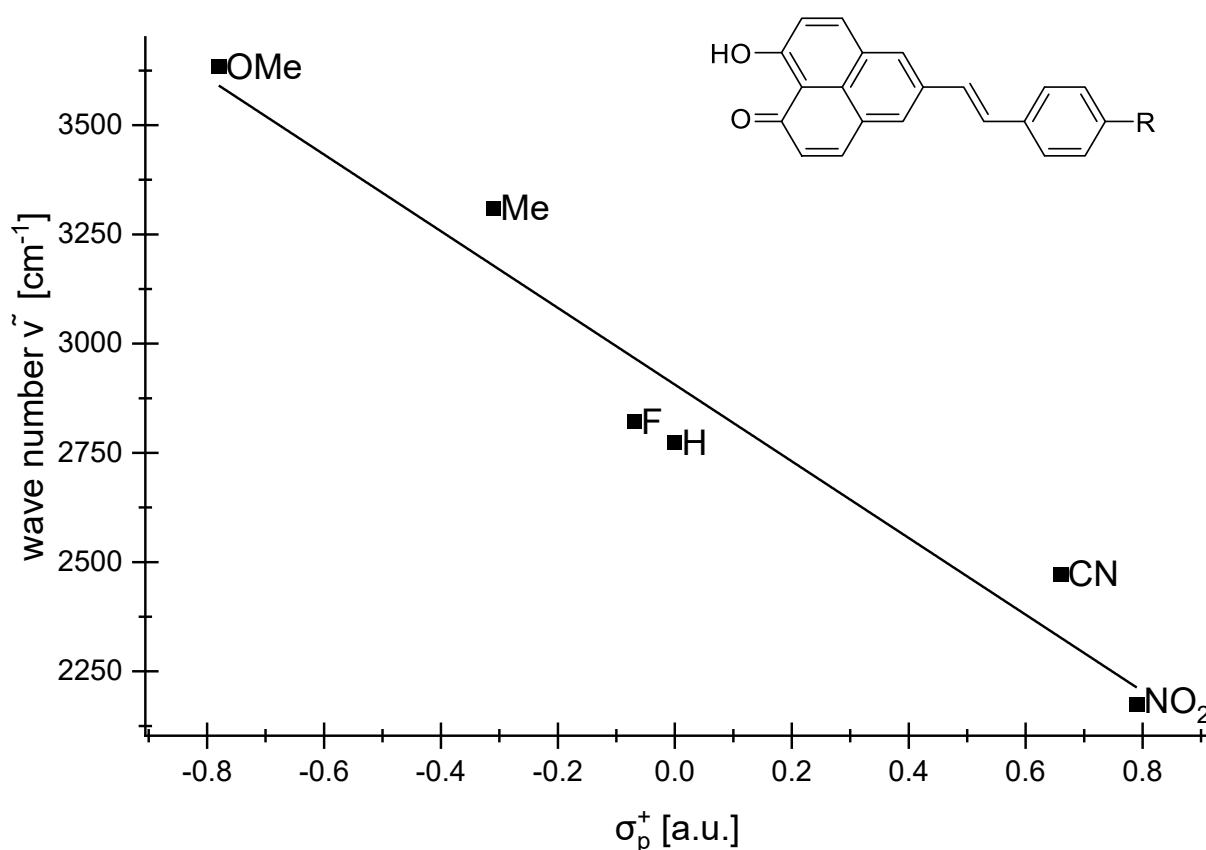


Abb. 3.32: Korrelation der Stoke-Shifts mit dem Substituentenparameter σ_{p+} .

Eine ebenfalls deutliche, aber etwas schwächere Korrelation zeigt sich mit dem Parameter σ_p ($r^2 = 0.85$). Der allgemeinere Parameter bestätigt, dass die Kombination dieser elektronischen Einflüsse relevant für die Größe der Stokes-Verschiebungen ist. Dennoch unterstreicht der Vergleich mit σ_{p+} dass die mesomere Komponente dominiert.

Geringer ist die Korrelation mit σ_{p-} ($r^2 = 0.76$), welcher vor allem elektronenziehende mesomere Effekte beschreibt. Obwohl auch hier eine deutliche Beziehung besteht, zeigt sich klar, dass negative mesomere Effekte bei weitem nicht so stark in die Stokes-Verschiebung eingehen wie die elektronendonierenden Effekte, welche für eine stärkere elektronische Umverteilung im angeregten Zustand verantwortlich sind.

Die rein resonanten Effekte, isoliert betrachtet durch den Parameter σ_R ($r^2 = 0.69$), zeigen ebenfalls eine moderate Korrelation, allerdings signifikant geringer als die zuvor genannten Parameter. Das deutet darauf hin, dass eine alleinige Betrachtung resonanter Effekte ohne zusätzliche induktive Einflüsse nicht ausreicht, um die Stokes-Verschiebung vollständig zu beschreiben.

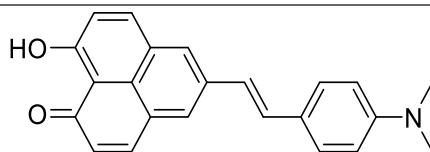
Am geringsten korreliert schließlich der rein induktive Parameter σ_I mit einem r^2 -Wert von nur 0.38. Der niedrige Wert bestätigt, dass rein induktive elektronische Effekte in Bezug auf die elektronische Umorganisation im angeregten Zustand und damit die resultierenden Stokes-Verschiebungen eine lediglich untergeordnete Rolle spielen.

Die Auswertung der Hammett-Korrelationen für Absorptionsmaxima, Emissionsmaxima sowie Stokes-Verschiebungen der Vinyl-substituierten 9-Hydroxy-1H-phenalen-1-one verdeutlicht den dominanten Einfluss Substituenteneffekte gegenüber rein induktiven Beiträgen. In allen betrachteten Fällen zeigen die linearen Regressionen mit dem Hammett-Parameter σ_{p+} die höchsten Korrelationskoeffizienten (Absorption $r^2 = 0.93$; Emission $r^2 = 0.96$; Stokes-Verschiebung $r^2 = 0.94$). Der besonders hohe Korrelationsgrad mit σ_{p+} weist auf eine konjugationsgesteuerte HOMO-LUMO-Polarisation und einen ausgeprägten intramolekularen CT-Charakter bereits in der Absorption und noch stärker im entspannten S_1 -Zustand hin.

3.3.1.11 Solvatochromie Eigenschaften von 5-Vinyl-substituierten 9-Hydroxy-1H-phenalen-1-onen

Die Ergebnisse der Solvatochromie-Untersuchungen des Dimethylamino-substituierten Derivats **5a** verdeutlichen einen ausgeprägten Einfluss der Polarität und spezifischen Wechselwirkungen der verwendeten Lösungsmittel auf die photophysikalischen Eigenschaften (siehe Tabelle 3.13).

Tabelle 3.13: Absorptions- und Emissionseigenschaften, absolute Fluoreszenzquantenausbeuten Φ und Stokes-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}_s$ von Verbindung **5a** in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität.



Eintrag	Solvent	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ [nm] ^[a] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{\max, \text{em}}$ [nm] ^[b] (Φ) ^[c]	$\Delta\tilde{\nu}_s$ ^[d] [cm ⁻¹]
1	<i>n</i> -Pentan	472 (900)	544 (0.15)	2800
2	Cyclohexan	499 (700)	550 (0.13)	1900
3	Benzol	433 (4300)	633 (0.15)	7300
4	Toluol	433 (2700)	624 (0.12)	7100
5	Dichloromethan	466 (3400)	- (0.00) ^[e]	-
6	Tetrahydrofuran	460 (3700)	- (0.00) ^[e]	-
7	Ethylacetat	450 (7300)	- (0.00) ^[e]	-
8	Acetonitril	482 (5000)	- ^[e]	-
9	DMSO	465 (2700)	- ^[e]	-

[a] RT, $c(\mathbf{5a}) = 10^{-5}$ M.

[b] RT, $c(\mathbf{5a}) = 10^{-6}$ M.

[c] Absolute Fluoreszenzquantenausbeute, 20 °C, $c(\mathbf{5a}) = 10^{-6}$ M.

[d] $\Delta\tilde{\nu}_s = \frac{1}{\lambda_{\max, \text{abs}}} - \frac{1}{\lambda_{\max, \text{em}}}$ [in cm⁻¹].

[e] Keine Emission detektierbar.

Die Absorptionsmaxima variieren je nach Lösungsmittel im Bereich zwischen 433 nm und 499 nm (siehe Abb. 3.33). Dabei fällt insbesondere auf, dass unpolare und wenig polare Lösungsmittel wie *n*-Pentan (472 nm) und Cyclohexan (499 nm) vergleichsweise bathochrome (rotverschobene) Absorptionsmaxima liefern. Aromatische Lösungsmittel wie Benzol und Toluol erzeugen hingegen eine signifikante hypsochrome Verschiebung auf 433 nm, was auf starke spezifische intermolekulare Wechselwirkungen, möglicherweise π - π -Interaktionen, zurückgeführt werden könnte.^[178-179]

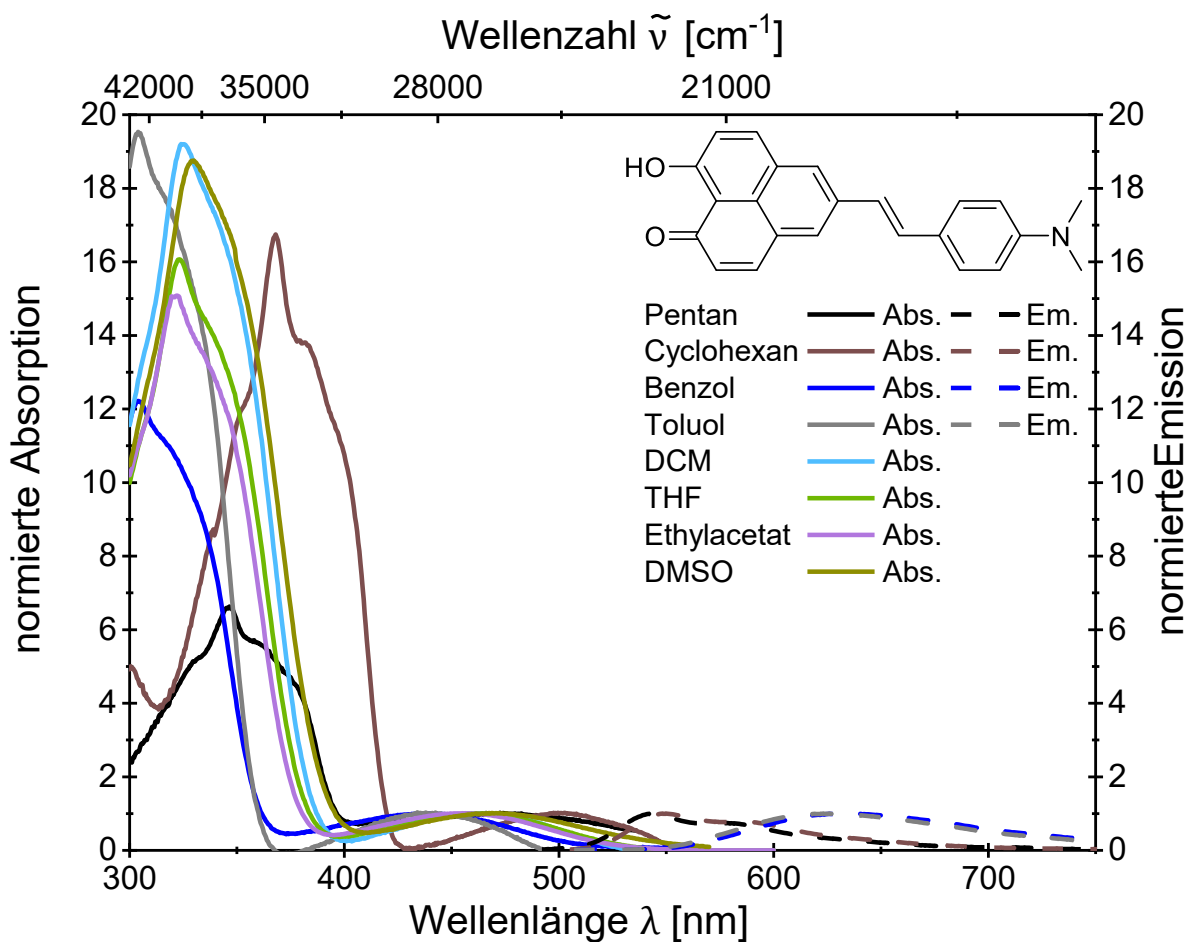


Abb. 3.33: Vergleich der normierten längstwelligsten Absorptions- (aufgenommen bei $T = 293 \text{ K}$, $c(\mathbf{5a}) = 10^{-5} \text{ M}$ (durchgezogene Linien)) und Emissionsspektren (aufgenommen bei $T = 293 \text{ K}$, $c(\mathbf{5a}) = 10^{-6} \text{ M}$ (gestrichelte Linien)) von Verbindung **5a** in verschiedenen polaren Lösungsmitteln.

Ein besonders ausgeprägter solvatochromer Effekt zeigt sich bei der Emissionswellenlänge (siehe Abb. 3.34). So variiert das Emissionsmaximum von etwa 544 nm in *n*-Pentan bis hin zu 633 nm in Benzol, was einer außergewöhnlich großen bathochromen Verschiebung entspricht. Das ist ein Indiz dafür, dass die Struktur des angeregten Zustands stark polarisiert ist und entsprechend sensitiv auf die Polarität und spezifische Wechselwirkungen des Lösungsmittels reagiert.^[178-179] Die Hypothese wird zusätzlich durch die berechneten Stokes-Verschiebungen gestützt. Während die wenig polaren Lösungsmittel (*n*-Pentan und Cyclohexan) moderate Stokes-Verschiebungen zwischen etwa 1900 und 2800 cm^{-1} zeigen, sind die Verschiebungen in aromatischen Lösungsmitteln (Benzol: 7300 cm^{-1} , Toluol: 7100 cm^{-1}) ausgesprochen groß. Die ungewöhnlich hohen Werte bestätigen eine signifikante elektronische und geometrische Reorganisation des Moleküls im angeregten Zustand, hervorgerufen durch spezifische Wechselwirkungen mit den aromatischen Lösungsmitteln.^[178-179]

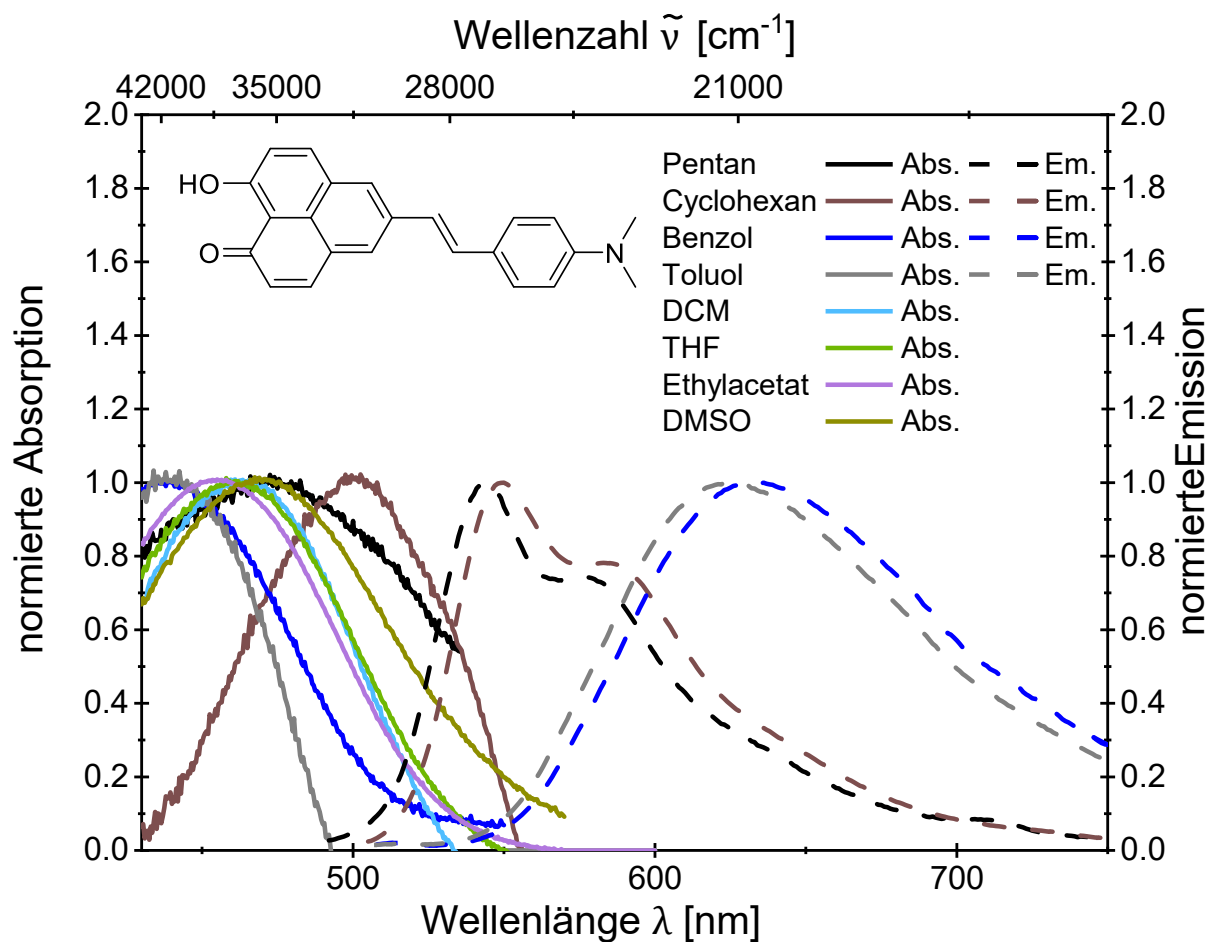


Abb. 3.34: Vergrößerung des Vergleiches der normierten längstwelligsten Absorptions- (aufgenommen bei $T = 293$ K, $c(\mathbf{5a}) = 10^{-5}$ M (durchgezogene Linien)) und Emissionsspektren (aufgenommen bei $T = 293$ K, $c(\mathbf{5a}) = 10^{-6}$ M (gestrichelte Linien)) von Verbindung $\mathbf{5a}$ in verschiedenen polaren Lösungsmitteln.

Interessanterweise zeigen polarere Lösungsmittel wie DCM, THF und Ethylacetat zwar deutliche Absorptionsbanden, jedoch keinerlei detektierbare Emission (Quantenausbeute 0.00). Das könnte darauf hinweisen, dass in stärker polaren Umgebungen der angeregte Zustand effektiv durch nichtstrahlende Prozesse, beispielsweise Ladungstransfer oder solvatisierte Zustände, gelöscht wird. Vermutlich kommt es hierbei zur Stabilisierung nicht-emittierender Ladungstransferzustände (CT-Zustände), wodurch die Fluoreszenz vollständig unterdrückt wird.

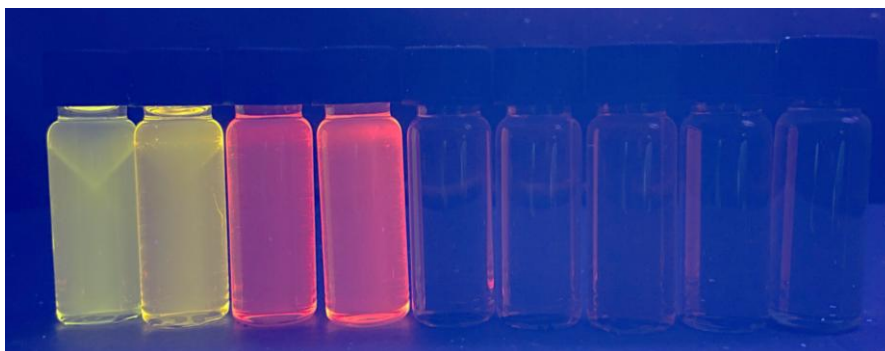


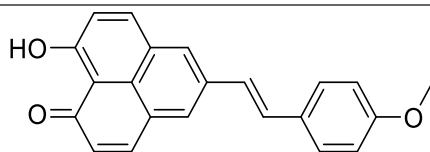
Abb. 3.35: Emissionsverhalten von Derivat **5a** in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität (von links nach rechts: *n*-Pentan, Cyclohexan, Benzol, Toluol, DCM, THF, Ethylacetat, Acetonitril und DMSO; $T = 293\text{ K}$, $c(\mathbf{5a}) = 10^{-6}\text{ M}$, $\lambda_{exc} = 385\text{ nm}$).

Die Messungen in den stark polaren Lösungsmitteln Acetonitril und DMSO wurden hinsichtlich ihrer Emission nicht durchgeführt (siehe Tabelle 3.13, Einträge 8 und 9). Basierend auf dem Trend in anderen polaren Lösungsmitteln kann jedoch vermutet werden, dass auch in diesen hochpolaren Medien eine starke Solvatisierung stattfindet und vermutlich keine oder nur sehr geringe Emission detektierbar wäre. Die Position der Absorptionsmaxima bei 482 nm (Acetonitril) und 465 nm (DMSO) bestätigt dabei den Trend, dass sich die elektronischen Übergänge in stärker polaren Lösungsmitteln auf intermediäre Positionen einstellen.

Zusammenfassend zeigt die Solvatochromie-Studie, dass die photophysikalischen Eigenschaften des Dimethylamin-substituierten Derivats **5a** besonders stark von der Polarität und von spezifischen solventabhängigen intermolekularen Wechselwirkungen geprägt werden. In unpolaren und aromatischen Medien zeigt das Molekül ausgeprägte Fluoreszenz mit starker bathochromer Verschiebung und großen Stokes-Shifts. Demgegenüber führt eine Erhöhung der Lösungsmittelpolarität zur vollständigen Unterdrückung der Emission infolge der Bildung nichtfluoreszierender Ladungstransferzustände.

Die erhöhte Rotverschiebung des Emissionsbandes ist auf einen stark polaren angeregten Zustand zurückzuführen. Daher wurde eine Solvatochromismus-Untersuchung mit dem methoxy-substituierten 5-Vinyl-9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-onen-Derivats **5b** durchgeführt, um den stark polaren angeregten Zustand weiter zu untersuchen. Alle verwendeten Lösungsmittel, mit Ausnahme von DMSO und Acetonitril, zeigen eine messbare Emission, jedoch mit teilweise stark variierenden Emissionsmaxima, Quantenausbeuten und Stokes-Verschiebungen (siehe Tabelle 3.14).

Tabelle 3.14: Absorptions- und Emissionseigenschaften, absolute Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_f und Stokes-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}_s$ von Verbindung **5b** in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität.



Eintrag	solvent	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ [nm] ^[a] (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$])	$\lambda_{\max, \text{em}}$ [nm] ^[b] (Φ_f) ^[c]	$\Delta\tilde{\nu}_s$ ^[d] [cm^{-1}]	a [\AA] ^[e]
1	<i>n</i> -Pentan	459 (2200)	507 (0.08)	2000	5.38
2	Cyclohexan	464 (1100)	511 (0.13)	1900	5.50
3	Benzol	464 (4100)	534 (0.14)	2800	5.38
4	Toluol	460 (3700)	558 (0.12)	3800	5.34
5	Dichloromethan	466 (3600)	561 (0.15)	3600	5.65
6	Tetrahydrofuran	460 (8500)	558 (0.12)	3700	5.41
7	Ethylacetat	460 (10400)	562 (0.11)	3900	5.19
8	Acetonitril	465 (5100)	– ^[g]	–	
9	DMSO	472 (5100)	– ^[g]	–	

[a] RT, $c(\mathbf{5b}) = 10^{-5}$ M.

[b] RT, $c(\mathbf{5b}) = 10^{-6}$ M.

[c] Absolute Fluoreszenzquantenausbeute, 20 °C, $c(\mathbf{5b}) = 10^{-6}$ M.

[d] $\Delta\tilde{\nu}_s = \frac{1}{\lambda_{\max, \text{abs}}} - \frac{1}{\lambda_{\max, \text{em}}}$ [in cm^{-1}].

[e] DFT Rechnungen des Onsager radius a (Gaussian 16, (B3LYP/6-31G*, $a_0 = 5.50$ ^[f], volume) mit verschiedenen Solvents

[f] Onsager radius a_0 der Gasphasen-Geometry (in \AA).

[g] Keine Emission detektierbar.

Die längstwelligen Absorptionsmaxima des untersuchten Derivats **5b** sind zwischen 459 nm (*n*-Pentan) und 472 nm (DMSO) konstant (siehe Abb. 3.36), was auf eine vergleichsweise geringe Empfindlichkeit gegenüber der Polarität des Lösungsmittels und damit auf einen relativ unpolaren elektronischen Grundzustand hinweist. Die geringen Unterschiede in der Absorption zeigen, dass die Elektronenverteilung im angeregten Zustand nur mäßig durch die Variation des Lösungsmittels beeinflusst wird.

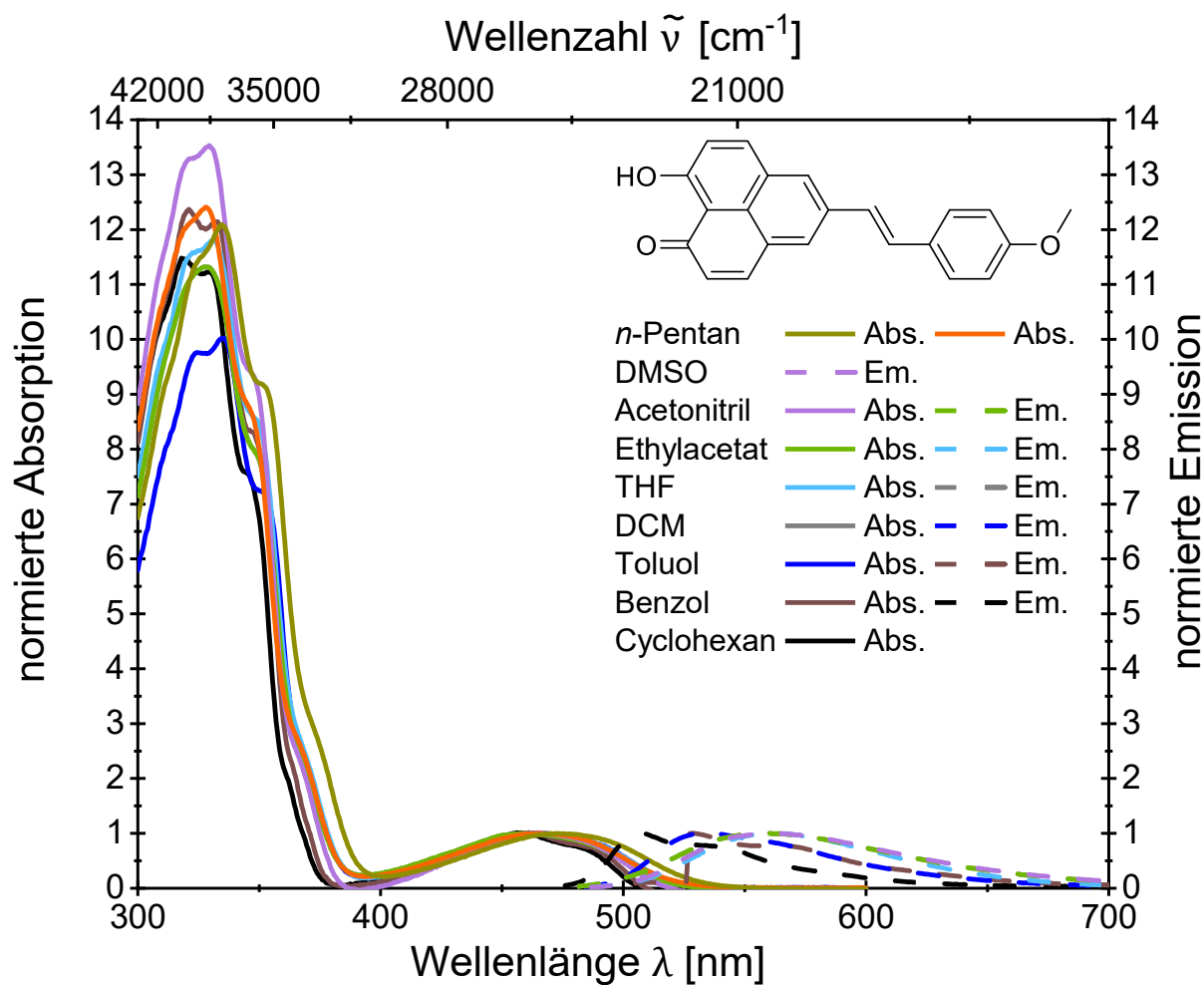


Abb. 3.36: Vergleich der normierten längstwelligsten Absorptions- (aufgenommen bei $T = 293 \text{ K}$, $c(\mathbf{5b}) = 10^{-5} \text{ M}$ (durchgezogene Linien)) und Emissionsspektren (aufgenommen bei $T = 293 \text{ K}$, $c(\mathbf{5b}) = 10^{-6} \text{ M}$ (gestrichelte Linien)) von Verbindung **5b** in verschiedenen polaren Lösungsmitteln.

Die Emissionsmaxima dagegen variieren deutlich stärker (siehe (siehe Abb. 3.37)), von 507 nm in *n*-Pentan bis hin zu 562 nm in Ethylacetat (siehe (siehe Abb. 3.38)). Die ausgeprägte bathochrome Verschiebung der Emission mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels deutet auf einen stark polarisierten angeregten Zustand (CT-Zustand) hin.^[31] Insbesondere fällt dabei auf, dass die Emissionsmaxima in aromatischen Lösungsmitteln wie Benzol (534 nm) und Toluol (558 nm) im Vergleich zu unpolaren aliphatischen Lösungsmitteln (*n*-Pentan, Cyclohexan) bereits deutlich rotverschoben sind, was für signifikante spezifische Wechselwirkungen, vermutlich π - π -Interaktionen, mit aromatischen Lösungsmitteln spricht.^{[178-}

179]

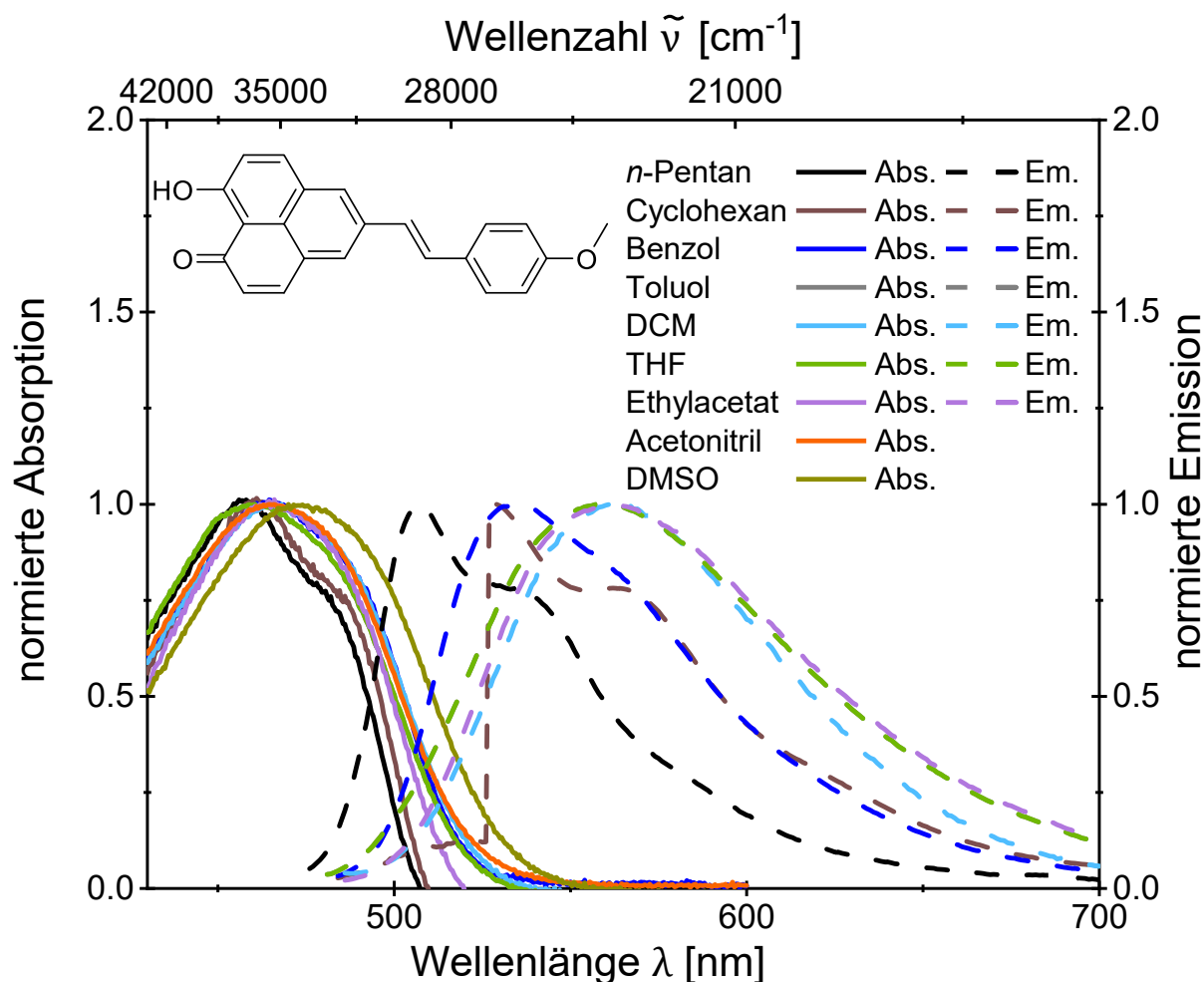


Abb. 3.37: Vergrößerung des Vergleiches der normierten längstwelligsten Absorptions- (aufgenommen bei $T = 293 \text{ K}$, $c(\mathbf{5b}) = 10^{-5} \text{ M}$ (durchgezogene Linien)) und Emissionsspektren (aufgenommen bei $T = 293 \text{ K}$, $c(\mathbf{5b}) = 10^{-6} \text{ M}$ (gestrichelte Linien)) von Verbindung **5b** in verschiedenen polaren Lösungsmitteln.

Das am stärksten bathochrom verschobene Emissionsmaximum und gleichzeitig die größte Stokes-Verschiebung wird in Ethylacetat beobachtet (562 nm; Stokes-Verschiebung: 3900 cm^{-1}). Das Ergebnis bestätigt die starke elektronische Reorganisation im angeregten Zustand und deutet auf eine sehr effektive Stabilisierung des Ladungstransferzustands durch das polarere Ethylacetat hin. ^[178-179] In unpolaren Medien wie *n*-Pentan und Cyclohexan sind die Stokes-Verschiebungen mit Werten um 2000 cm^{-1} deutlich geringer. Der starke Anstieg der Stokes-Verschiebungen von unpolaren zu stark polaren Lösungsmitteln bestätigt eine zunehmende Polarisierung im angeregten Zustand und eine ausgeprägte elektronische Umstrukturierung der Moleküle (siehe Abb. 3.38).



Abb. 3.38: Emissionsverhalten von Derivat **5b** in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität (von links nach rechts: *n*-Pentan, Cyclohexan, Benzol, Toluol, DCM, THF und Ethylacetat; $T = 293\text{ K}$, $c(\mathbf{5b}) = 10^{-6}\text{ M}$, $\lambda_{exc} = 385\text{ nm}$).

Bezüglich der Quantenausbeute zeigt *n*-Pentan mit 0.08 den niedrigsten Wert, während mittlere Polaritäten (DCM, THF, Ethylacetat) relativ stabile Werte zwischen 0.11 und 0.15 aufweisen. Interessanterweise besitzt Benzol trotz der geringeren Polarität eine vergleichbare Quantenausbeute (0.14). In den stark polaren Lösungsmitteln Acetonitril und DMSO konnte keine Emission gemessen werden. Vermutlich können starke lösungsmittelinduzierte Wechselwirkungen und Ladungstransferprozesse zu einer vollständigen Extinktion oder einer geringen, nicht nachweisbaren Emission führen. ^[180]

Die Solvatochromie wurde zunächst mit Hilfe eines Reichardt-Plots quantifiziert, in dem die längstwelligsten Absorptions- und Emissionsmaxima als Wellenzahlen gegen den $E_T(30)$ ^[177] der verwendeten Lösungsmittel aufgetragen wurden (siehe Abb. 3.39).

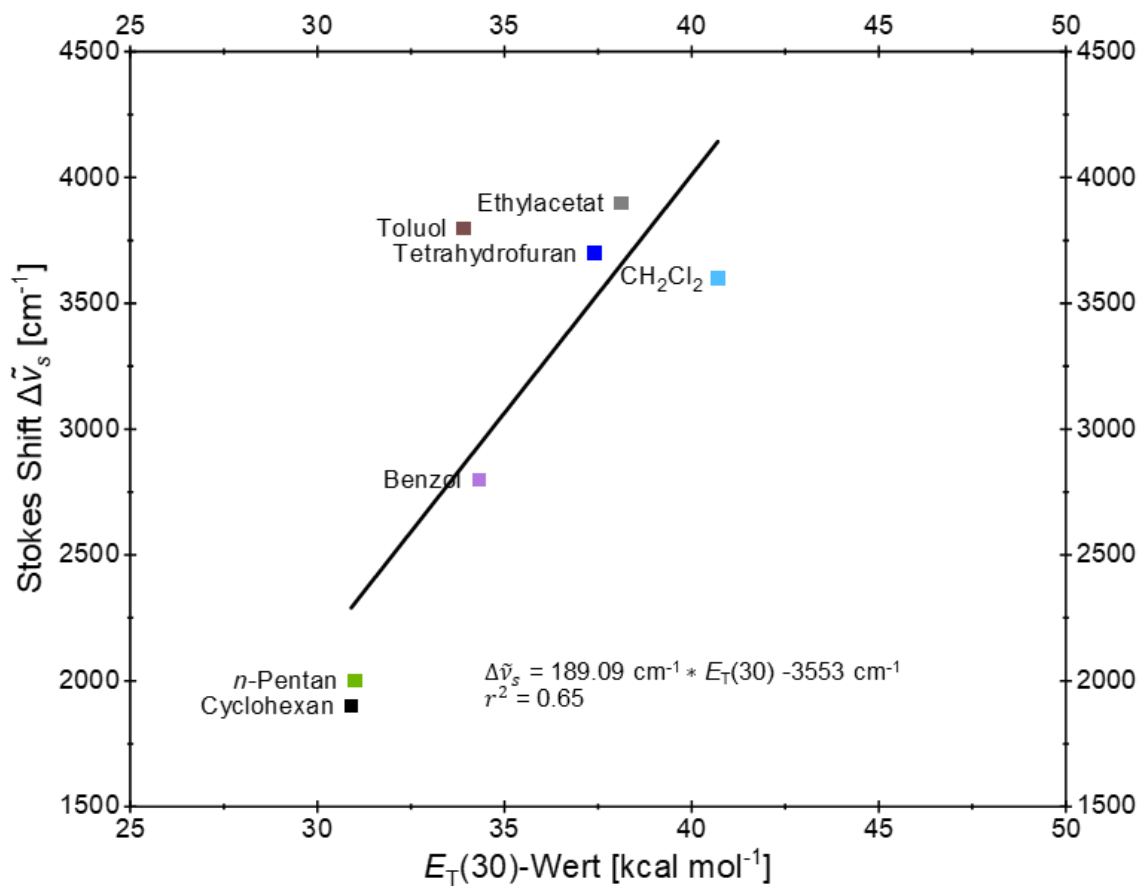


Abb. 3.39: Auftragung der lösungsmittelabhängigen Stokes-Verschiebung von **5b** ($r^2 = 0.65$) gegen die $E_T(30)$ -Werte nach Reichardt.

In unpolaren Lösungsmitteln treten vibronische Schultern auf, weshalb die Lippert-Mataga-Analyse ausschließlich mit polaren Lösungsmitteln durchgeführt wurde (siehe Abb. 3.40). Die Korrelation der Stokes-Verschiebungen mit dem lösungsmittelabhängigen Faktor $\Delta f/a^3$ ermöglicht eine Abschätzung der Dipolmomentänderung von 10.1 Debye zwischen S_0 und S_1 , wobei die Werte als Näherungswerte zu interpretieren sind.

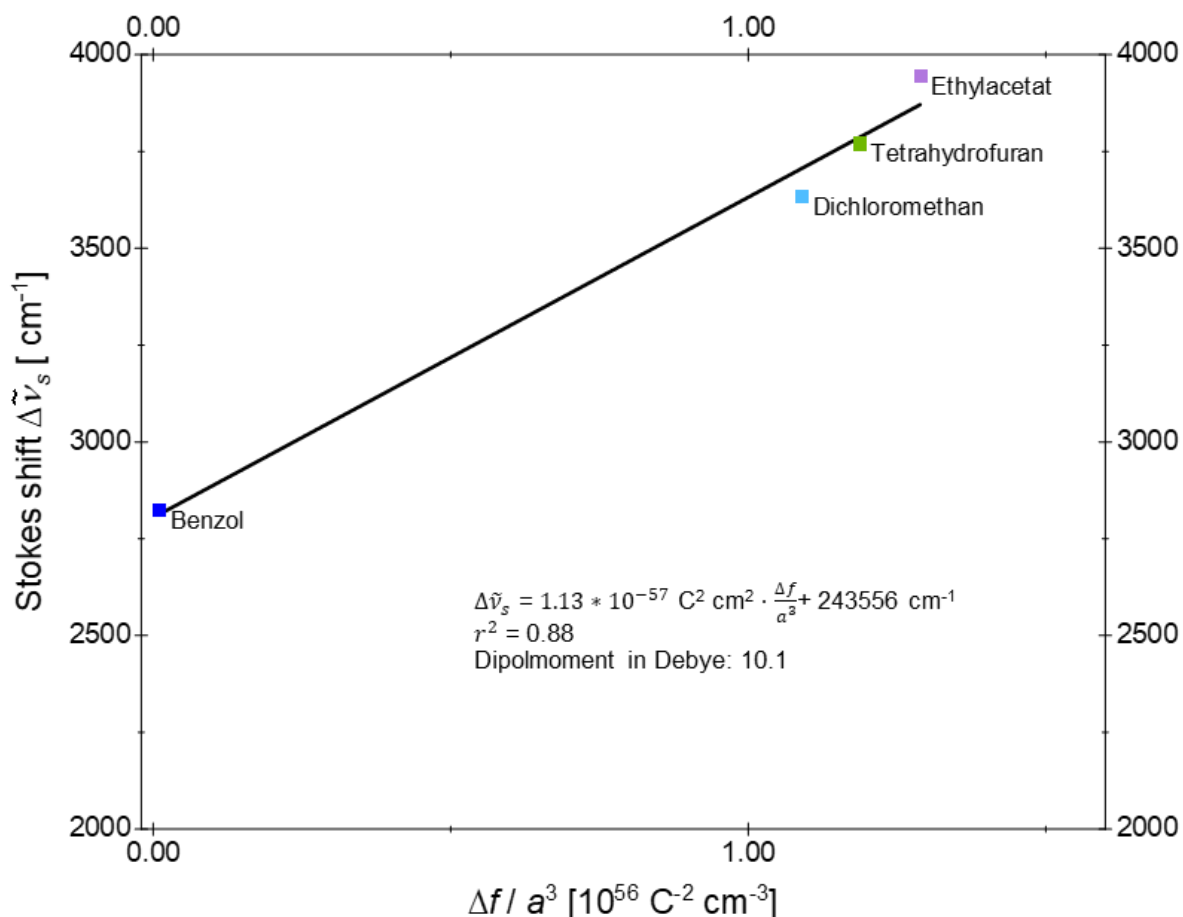


Abb. 3.40: Korrelation der lösungsmittelabhängigen Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$ (Benzol, Dichlormethan, Tetrahydrofuran, Ethylacetat) des Derivats 4b mit dem lösungsmittelabhängigen Faktor $\Delta f/a^3$.

3.3.1.12 Quantenchemische Betrachtung von 5-Vinylen-substituierten 9-Hydroxy-1H-phenalen-1-onen

Um detaillierte Einblicke in die elektronische Struktur 5-Vinylen-substituierter 9-Hydroxy-1H-phenalen-1-onen **5** zu gewinnen, wurden quantenchemische Untersuchungen mittels (TD)DFT unter Verwendung des Programmpakets Gaussian 16^[181] durchgeführt. Zur Erzielung möglichst realitätsnaher Ergebnisse erfolgte zunächst eine systematische Optimierung des verwendeten Dichtefunktionals sowie des Basissatzes anhand experimenteller Vergleichsdaten. Sämtliche ermittelten Strukturen wurden durch analytische Frequenzanalysen als echte Energie-Minima bestätigt, was sich in der Abwesenheit imaginärer Frequenzen widerspiegelt ($N\text{Imag} = 0$). Um die experimentell beobachteten Absorptions- und Emissionseigenschaften in Lösung adäquat nachzubilden, wurde das polarisierbare Kontinuumsmodell (PCM)^[182] implementiert, wobei Dichlormethan als Lösungsmittel mit entsprechender Dielektrizitätskonstante verwendet wurde.

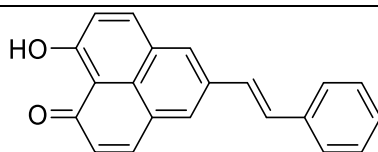
Die TD-DFT-Berechnungen wurden für die 5-Vinylen-substituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-onen **5** auf der Grundlage der optimierten S_0 -Geometrien zur Reproduktion der Absorptionen und der optimierten S_1 -Geometrien für die Emissionsübergänge durchgeführt.

Zunächst zeigt sich, dass Berechnungen auf Basis des Dichtefunktional B3LYP^[183-186] mit verschiedenen Basissätzen (siehe Tabelle 3.15, Einträge 1 - 12) die experimentellen Absorptionsmaxima recht gut wiedergeben können. Das experimentelle Absorptionsmaximum der längstwelligen Bande bei etwa 455 nm wird in den Berechnungen zwischen 477 nm und 503 nm reproduziert. Besonders eng mit dem experimentellen Wert stimmen die Resultate aus den Berechnungen mit Basissätzen wie 6-31G* (478 nm), 6-31G** (479 nm), und 6-311G* (477 nm) überein.^[187-188] Generell tendieren größere Basissätze oder solche mit Diffusionsfunktionen (wie 6-31++G**) zu etwas längeren berechneten Absorptionswellenlängen (um ca. 492–503 nm), was jedoch die experimentellen Werte noch gut wiedergibt.

Hinsichtlich der Oszillatorstärken zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den jeweiligen Übergängen. Der Übergang HOMO → LUMO, der in allen Berechnungen die dominierende Rolle für die längstwellige Absorptionsbande spielt, besitzt vergleichsweise geringe Oszillatorstärken (zwischen 0.0551 und 0.0680). Die stärkeren Absorptionsübergänge liegen im energetisch höheren Bereich (ca. 330–350 nm), wobei insbesondere der Übergang HOMO → LUMO+1 deutlich höhere Oszillatorstärken (bis zu 1.48 bei 346 nm) (siehe Tabelle 3.15, Eintrag Nr. 7) aufweist. Das stimmt qualitativ gut mit den experimentellen Beobachtungen überein, wonach die längerwellige Bande typischerweise eine niedrigere Intensität besitzt.

Die quantenchemisch berechneten Emissionswellenlängen für B3LYP^[183-186] zeigen ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten (experimentell: 522 nm). Die berechneten Werte liegen dabei zwischen 484 nm (siehe Tabelle 3.15, Eintrag Nr. 4) und 510 nm (siehe Tabelle 3.15, Eintrag Nr. 2 und 3), wobei wiederum die Differenzen zwischen den Basissätzen gering ausfallen. Der dominierende Übergang für die Emission ist in allen Fällen HOMO → LUMO (99 % Beitrag), was auf eine ausgeprägte $\pi \rightarrow \pi^*$ -Charakteristik des Emissionsprozesses hinweist.

Tabelle 3.15: Quantenchemische Rechnungen von Verbindung **5d** mit dem Funktional B3LYP und verschiedenen Basisätzen.

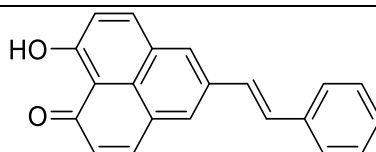


Nr.	Basis satz	Absorption			Emission	
		$\lambda_{\text{Abs(ber.)}}$ [nm] Exp. Daten: 455 nm, 362 nm, 323 nm, 311 nm	Ozillator stärke	Dominanter Beitrag	$\lambda_{\text{Em(ber.)}}$ [nm] Exp. Daten: 522 nm	Dominanter Beitrag
1	6-31G	490	0.0571	HOMO → LUMO (98 %)	497	HOMO → LUMO (98 %)
		354	0.1307	HOMO-1 → LUMO (97 %)		
		335	0.4532	HOMO → LUMO+1 (49 %)		
		328	1.4618	HOMO → LUMO+1 (46 %)		
2	6-31+G	503	0.0551	HOMO → LUMO (98 %)	510	HOMO → LUMO (99 %)
		360	0.2003	HOMO-1 → LUMO (91 %)		
		341	0.8774	HOMO → LUMO+1 (74 %)		
3	6-31++G	334	0.9371	HOMO-2 → LUMO (66 %)	510	HOMO → LUMO (99 %)
		503	0.0551	HOMO → LUMO (98 %)		
		360	0.1998	HOMO-1 → LUMO (92 %)		
		341	0.8785	HOMO → LUMO+1 (74 %)		
4	6-31G*	334	0.9361	HOMO-2 → LUMO (66 %)	542	HOMO → LUMO (99 %)
		478	0.0650	HOMO → LUMO (98 %)		
		352	0.0312	HOMO-1 → LUMO (80 %)		
		338	1.2641	HOMO → LUMO+1 (73 %)		
5	6-31G**	326	0.7097	HOMO-2 → LUMO (77 %)	485	HOMO → LUMO (99 %)
		479	0.0647	HOMO → LUMO (98 %)		
		351	0.0272	HOMO-1 → LUMO (78 %)		
		339	1.2315	HOMO → LUMO+1 (72 %)		
6	6-31+G*	327	0.7428	HOMO-2 → LUMO (77 %)	497	HOMO → LUMO (99 %)
		490	0.0628	HOMO → LUMO (98 %)		
		357	0.0493	HOMO-1 → LUMO (82 %)		
		346	1.4822	HOMO → LUMO+1 (82 %)		
		331	0.4378	HOMO-2 → LUMO (84 %)		

7	6-31++G*	490	0.0628	HOMO → LUMO (98 %)	498	HOMO → LUMO (99 %)
		357	0.0491	HOMO-1 → LUMO (83 %)		
		346	1.4827	HOMO → LUMO+1 (82 %)		
		331	0.4373	HOMO-2 → LUMO (84 %)		
8	6-31+G**	492	0.0624	HOMO → LUMO (98 %)	499	HOMO → LUMO (99 %)
		357	0.0389	HOMO-1 → LUMO (89 %)		
		346	1.4752	HOMO → LUMO+1 (81 %)		
		332	0.4506	HOMO-2 → LUMO (84 %)		
9	6-31++G**	492	0.0624	HOMO → LUMO (98 %)	499	HOMO → LUMO (99 %)
		357	0.0389	HOMO-1 → LUMO (81 %)		
		346	1.4753	HOMO → LUMO+1 (81 %)		
		332	0.4501	HOMO-2 → LUMO (84 %)		
10	6-311G	490	0.0590	HOMO → LUMO (98 %)	497	HOMO → LUMO (99 %)
		354	0.1321	HOMO-1 → LUMO (90 %)		
		336	0.7035	HOMO → LUMO+1 (62 %)		
		328	1.1986	HOMO-2 → LUMO (58 %)		
11	6-311+G	499	0.0560	HOMO → LUMO (98 %)	506	HOMO → LUMO (99 %)
		358	0.1959	HOMO-1 → LUMO (92 %)		
		339	0.8212	HOMO → LUMO+1 (71 %)		
		332	0.9968	HOMO-2 → LUMO (64 %)		
12	6-311G*	477	0.0680	HOMO → LUMO (98 %)	485	HOMO → LUMO (99 %)
		353	0.0210	HOMO-1 → LUMO (74 %)		
		340	1.4375	HOMO → LUMO+1 (72 %)		
		325	0.5245	HOMO-2 → LUMO (82 %)		

Im Gegensatz dazu führen Berechnungen mit dem funktional CAM-B3LYP^[183-186] (siehe Tabelle 3.16) zu einer signifikanten Unterschätzung der experimentellen Absorptions- und Emissionswellenlängen. So werden die längsten Absorptionswellenlängen hier zwischen 389 nm und 401 nm berechnet, was deutlich hypsochrom gegenüber den experimentellen Daten ist. Das CAM-B3LYP-Funktional tendiert also zur Überschätzung der Anregungsenergien, wodurch der berechnete angeregte Zustand energetisch höher liegt als der experimentelle Zustand. Ebenso unterschätzt CAM-B3LYP die Emissionswellenlängen erheblich (400–448 nm gegenüber experimentell 522 nm). Das deutet darauf hin, dass CAM-B3LYP aufgrund seines höheren Anteils an Hartree-Fock-Austauschanteil den Ladungstransfer-Charakter des untersuchten Systems nicht optimal erfasst.^[183-186]

Tabelle 3.16: Quantenchemische Rechnungen von Verbindung **5d** mit dem Funktional CAM-B3LYP und verschiedenen Basisätzen.



Nr.	Basis- satz ^[187- 188]	Absorption			Emission	
		$\lambda_{\text{Abs(ber.)}}$ [nm] Exp. Daten: 455 nm, 362 nm, 323 nm, 311 nm	Ozillator stärke	Dominante Beitrag	$\lambda_{\text{Em(ber.)}}$ [nm] Exp. Daten: 522 nm	Dominanter Beitrag
1	6-31G	392	0.1163	HOMO → LUMO (90 %)	400	HOMO → LUMO (89 %)
		309	0.4409	HOMO-1 → LUMO (80 %)		
		296	1.5416	HOMO → LUMO+1 (89 %)		
		280	0.1441	HOMO-5 → LUMO (71 %)		
2	6-31+G	401	0.1123	HOMO → LUMO (88 %)	409	HOMO → LUMO (88 %)
		316	0.6576	HOMO-1 → LUMO (84 %)		
		303	1.2845	HOMO → LUMO+1 (89 %)		
3	6-31G*	285	0.1358	HOMO-4 → LUMO (76 %)	448	HOMO → LUMO (92 %)
		389	0.1221	HOMO → LUMO (89 %)		
		307	0.1118	HOMO-1 → LUMO (69 %)		
		301	1.8733	HOMO → LUMO+1 (81 %)		
		279	0.1195	HOMO-5 → LUMO (72 %)		

Zusammenfassend ist das Berechnungsniveau B3LYP/6-31G* am optimalsten, da es eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Absorptions- und Emissionsmaxima der Verbindung **5d** zeigt. Konkret ergibt sich auf diesem Berechnungsniveau eine berechnete Absorptionswellenlänge von 478 nm, die sehr nah am experimentell ermittelten Wert von 455 nm liegt. Die berechnete Emissionswellenlänge von 484 nm kommt dem experimentellen Wert von 522 nm ebenfalls sehr nahe und liefert damit eine verlässliche Beschreibung der photophysikalischen Eigenschaften. Die gewählte Methodik (B3LYP/6-31G*) bietet dabei eine sehr gute Balance zwischen rechnerischem Aufwand und erzielter Genauigkeit. Größere oder diffuse Basissätze zeigten keine nennenswerten Verbesserungen gegenüber dem gewählten Basissatz 6-31G*, während Berechnungen mit dem Funktional CAM-B3LYP die experimentellen Ergebnisse signifikant unterschätzen.

Aufgrund der guten Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen wird für weitere quantenchemische Untersuchungen weiterer 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on-Derivate bevorzugt das Funktional B3LYP mit dem Basissatz 6-31G* verwendet (siehe Tabelle 3.17). Die Berechnungen ermöglichen es, die elektronische Struktur der jeweiligen Verbindungen anzunähern und Einblicke in deren Absorptions- und Emissionsverhalten zu ermöglichen. Die mit der Methode erzielten quantenchemischen Ergebnisse unterstützen dabei umfassend die experimentellen Beobachtungen und erlauben eine differenzierte Interpretation der Auswirkungen von Substituenten auf die elektronischen und photophysikalischen Eigenschaften der untersuchten Derivate.

Tabelle 3.17: Quantenchemische Berechnungsdaten von 5-Vinylen-substituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-onen (B3LYP/6-31G*).

Produkt	R	$\lambda_{\max,abs}$ [nm] ^[a] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{\max,abs(cal.)}$ [nm] (Ozillatorstärke) Dominanter Beitrag	$\lambda_{\max,em}$ [nm] ^[b]	$\lambda_{\max,em(cal.)}$ [nm] ^[b] (Ozillatorstärke) Dominanter Beitrag	
5a	NMe ₂		284 (0.1859)			
		276 (16800)	HOMO → LUMO+3 (45 %) S ₀ → S ₁₂			
		-----				740 (0.0312)
		355 (57600)	HOMO → LUMO+1 (99 %) S ₀ → S ₃	— ^[c]	HOMO → LUMO (98 %) S ₁ → S ₀	

		492 (3700)	HOMO → LUMO (98 %) S ₀ → S ₁			
5b	OMe		335 (0.6958)			
		331 (41900)	HOMO-2 → LUMO (81 %) S ₀ → S ₅			
		-----				611 (0.0443)
		350 (29900)	HOMO → LUMO+1 (94 %) S ₀ → S ₃	561	HOMO → LUMO (98 %) S ₁ → S ₀	

		466 (3600)	HOMO → LUMO (98 %) S ₀ → S ₁			

5c	CH ₃		329 (0.8304)			
		315 (56400)	HOMO-2 → LUMO (76 %)			
			S ₀ → S ₅			
		<hr/>		342 (1.2254)		
	325 (56400)	HOMO → LUMO+1 (81 %)	544	562 (0.0540)	HOMO → LUMO	
		S ₀ → S ₄		(98 %)	S ₁ → S ₀	
<hr/>		491 (0.609)				
	461 (4200)	HOMO → LUMO (98 %)				
		S ₀ → S ₁				
5d	H		326 (0.7097)			
		311 (28100)	HOMO-2 → LUMO (77 %)			
			S ₀ → S ₅			
		<hr/>		338 (1.2641)		
		321 (28600)	HOMO → LUMO+1 (73 %)	522	542 (0.0591)	HOMO → LUMO
			S ₀ → S ₄		(98 %)	S ₁ → S ₀
<hr/>		352 (0.0312)				
	362 (sh, 6500)	HOMO-1 → LUMO (79 %)				
		S ₀ → S ₃				
<hr/>		478 (0.0650)				
	455 (3000)	HOMO → LUMO (98 %)				
		S ₀ → S ₁				
5e	F		308 (0.0373)			
		310 (57800)	HOMO-5 → LUMO (96 %)			
			S ₀ → S ₆			
		<hr/>		327 (0.9148)		
	320 (58400)	HOMO-2 → LUMO (72 %)	522	547 (0.0494)	HOMO → LUMO	
		S ₀ → S ₅		(98 %)	S ₁ → S ₀	
<hr/>		340 (1.0622)				
	362 (sh, 13800)	HOMO → LUMO+1 (64 %)				
		S ₀ → S ₄				

			478 (0.0599)			
		455 (6000)	HOMO → LUMO (98 %)			
			S ₀ → S ₁			
			248 (0.0782)			
		241 (24300)	HOMO-5 → LUMO+1			
			(44 %)			
			S ₀ → S ₁₅			
5f	CN		346 (0.9064)	504	506 (0.0850)	
		336 (75000)	HOMO-1 → LUMO (86 %)			HOMO → LUMO
			S ₀ → S ₄			(97 %)
						S ₁ → S ₀
		448 (7400)	454 (0.0888)			
			HOMO → LUMO (98 %)			
			S ₀ → S ₁			
5g	NO ₂		295 (0.4250)	500	491 (1.1419)	
		277 (12500)	HOMO → LUMO+2 (57 %)			HOMO → LUMO
			S ₀ → S ₁₂			(98 %)
						S ₁ → S ₀
		356 (21400)	354 (0.2786)			
			HOMO-1 → LUMO (91 %)			
			S ₀ → S ₄			
		450 (3700)	439 (0.8953)			
			HOMO → LUMO (99 %)			
			S ₀ → S ₂			
5h	o-C(O)Ph		279 (0.1230)	516	523 (0.0560)	
		245 (31500)	HOMO-7 → LUMO+1			HOMO → LUMO
			(26 %)			(98 %)
			S ₀ → S ₁₅			S ₁ → S ₀
		312 (48200)	321 (0.9715)			
			HOMO → LUMO+2 (38 %)			
			S ₀ → S ₇			

457 (0.0692)

450 (13200) HOMO → LUMO (97 %)

S₀ → S₁

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, RT, c(**5**) = 10⁻⁵ M.

^[b] Aufgenommen in CH₂Cl₂, RT, c(**5**) = 10⁻⁶ M.

^[c] Keine Emission detektierbar.

Insgesamt zeigt sich eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Anregungs- und Emissionswellenlängen, wenngleich einige Unterschiede bestehen. So werden insbesondere die langstwelligen Absorptionsmaxima in den theoretischen Berechnungen tendenziell zu höheren Wellenlängen hin verschoben, was zu einer leichten Unterschätzung der experimentell ermittelten Übergangsenergien führt.

Die theoretische Betrachtung der intensivsten Absorptionsbanden im kurzwelligen Bereich stimmt sehr gut mit den experimentellen Daten überein. Beispielhaft zeigt Verbindung **5b** (OMe) eine berechnete Absorption bei 350 nm, exakt übereinstimmend mit dem experimentellen Maximum bei ebenfalls 350 nm. Auch bei Verbindung **5c** (CH₃) werden die experimentell gefundenen Absorptionen bei 315 nm und 325 nm sehr gut theoretisch durch die Banden bei 329 nm (Differenz: ~ 1350 cm⁻¹) und 342 nm (Differenz: ~ 1529 cm⁻¹) reproduziert. Solche Ergebnisse bestätigen die Zuverlässigkeit der verwendeten Methode im mittleren UV-Bereich.

Im langstwelligen Bereich, welcher in der Regel auf dem HOMO→LUMO-Übergang basiert, zeigt sich eine geringfügig kleinere Abweichung. Zum Beispiel wird das experimentelle Absorptionsmaximum von Verbindung **5d** (H) bei 455 nm theoretisch bei 478 nm (Differenz: ~ 1050 cm⁻¹) vorhergesagt. Ein ähnlicher Trend ist auch bei den anderen Derivaten sichtbar.

Die quantenchemischen Daten ermöglichen zudem die genaue Zuordnung der jeweiligen dominanten Übergänge zu spezifischen molekularen Orbitalen. Dabei dominiert in allen Derivaten beim langstwelligen Übergang eindeutig der HOMO→LUMO-Übergang mit Anteilen von mindestens 97 %. Dies bestätigt den erwarteten π→π*-Charakter der Übergänge, welcher für das Phenalenon-Grundgerüst typisch ist.^[41]

Hinsichtlich der Fluoreszenzemission bestätigen die berechneten Wellenlängen die experimentellen Werte ebenfalls zufriedenstellend, wenngleich hier oft eine etwas größere Differenz sichtbar ist. So zeigt Verbindung **5e** (F) experimentell ein Emissionsmaximum bei 522 nm, während theoretisch eine Emission bei 547 nm (Differenz: $\sim 870 \text{ cm}^{-1}$) vorhergesagt wird und immer konsistent den dominanten HOMO \rightarrow LUMO-Übergang reproduziert.

Die berechneten Absorptionsspektren geben die experimentellen Spektren von 5-Vinylensubstituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-one **5** recht deutlich wieder. Wie in den experimentellen Spektren zeigen die Übergänge mit der niedrigsten Energie (S_n) ein sehr ähnliches Muster in der Reihe. Die unsubstituierte Verbindung **5d** (R = H) wird beispielhaft diskutiert. In der Abb. 3.41 (A) sind die berechneten Übergänge als Balkendiagramm dargestellt. Die Absorption mit der längsten Wellenlänge, die den Franck-Condon- S_1 -Zustand darstellt, wird von einem HOMO \rightarrow LUMO-Übergang dominiert, der einen ausgeprägten intramolekularen Ladungstransfercharakter vom Phenylrest zur Phenalenon-Akzeptoreinheit aufweist. Darüber hinaus leisten auch die Übergänge HOMO-1 \rightarrow LUMO und HOMO-2 \rightarrow LUMO, die den Zuständen S_2 und S_4 entsprechen, einen wesentlichen Beitrag und weisen ebenfalls einen deutlichen CT-Charakter auf. Andererseits zeigt der Übergang HOMO \rightarrow LUMO+1 (Zustand S_3) einen lokal angeregten $\pi-\pi^*$ -Charakter.

Die relevanten besetzten und unbesetzten Molekülorbitale, die an diesen dominanten elektronischen Übergängen beteiligt sind, werden deutlich visualisiert (siehe Abb. 3.41 (B)). (TD)DFT-Berechnungen zeigen, dass die relevanten angeregten Zustände genau aus diesen Orbitalpaaren bestehen. Vergleichbare Ergebnisse wurden für alle anderen 5-Vinylensubstituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-one **5** erhalten.

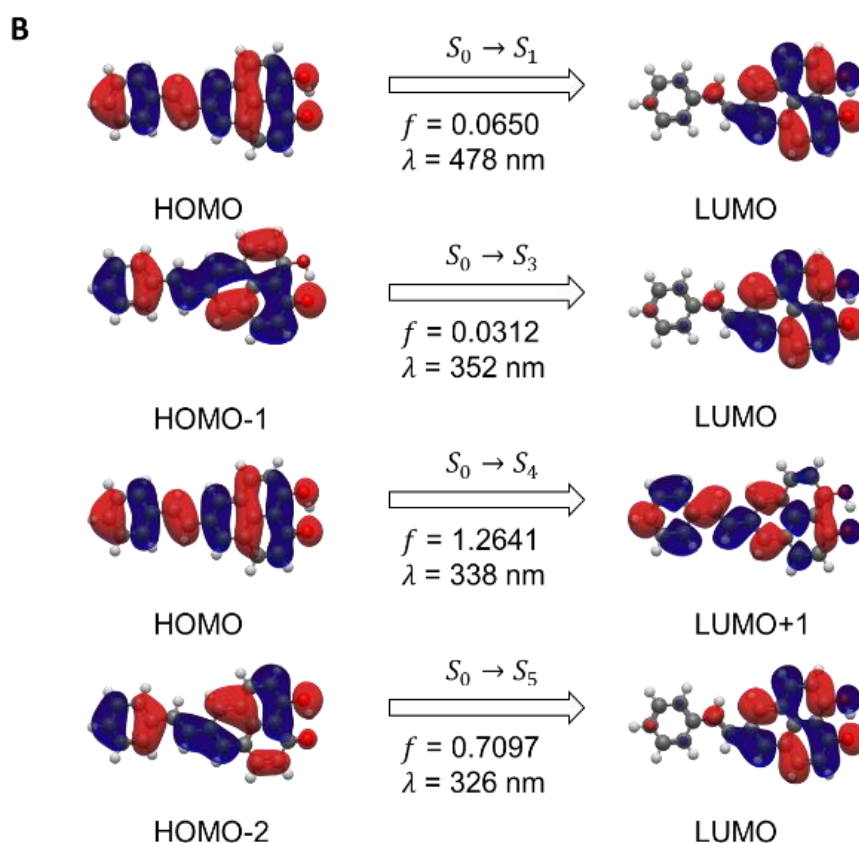
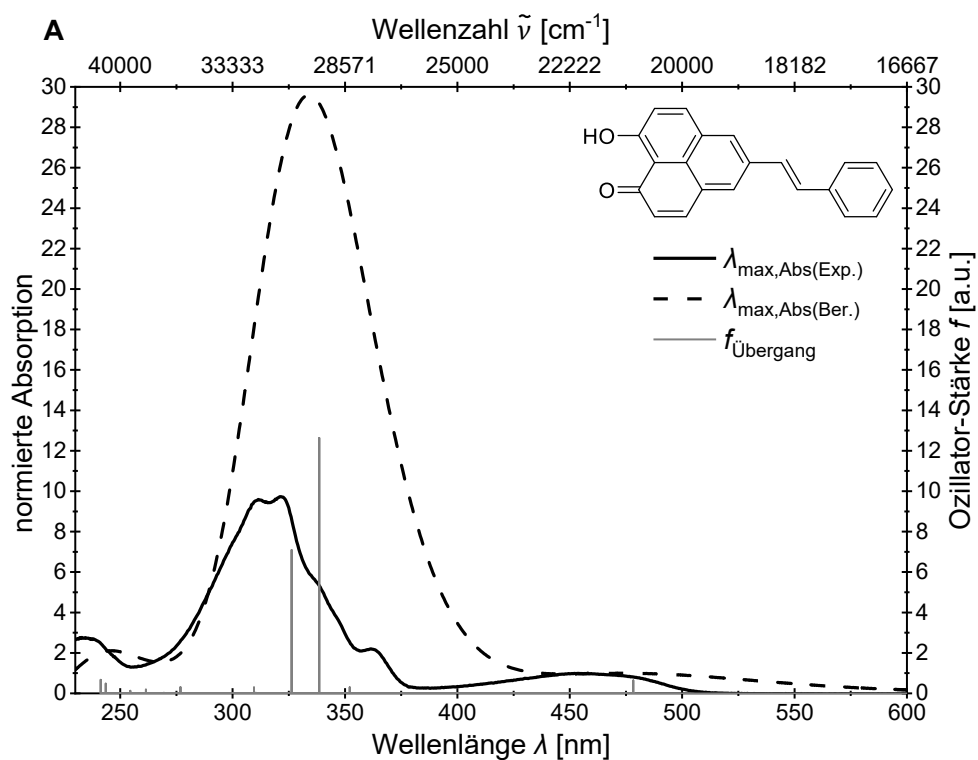


Abb. 3.41: Vergleich des berechneten (Gaussian 16, B3LYP/6-31G*, PCM CH_2Cl_2) und experimentell bestimmten (CH_2Cl_2 $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ m}$) UV/Vis-Spektrums von Verbindung **5d** mit den Oszillatorstärkeren der Übergänge (Multiplikator von 10) als Balken (A). Berechnete Molekülorbitale (Gaussian 16, B3LYP/6-31G*, PCM CH_2Cl_2 , Isoflächenwert bei 0.025 a.u.) von **5d** für die dominanten Energieübergänge (B).

Die Grenz-Orbitale (FMO) der Farbstoffe **5a**, **5d** und **5g** veranschaulichen sehr gut den Einfluss der Substituenten auf die FMO (siehe Abb. 3.42). Die HOMO-Energie sinkt deutlich vom Dimethylamino-Donor (**5a**, -0.179 eV) über den elektroneutralen (**5d**, R = H, -0.204 eV) bis zum Nitro-Akzeptor (**5g**, -0.215 eV). Die LUMO-Energien bleiben jedoch in einem recht engen Bereich zwischen -0.093 eV (**5a**), -0.095 eV (**5d**) und -0.101 eV (**5g**). Die Koeffizientendichten der HOMOs sind fast gleichmäßig über das gesamte Molekül verteilt. Im Gegensatz dazu sind die Koeffizienten der LUMO-Orbitale je nach elektronischer Natur des Substituenten unterschiedlich lokalisiert. Während sich die Koeffizienten bei Donor-substituierten Derivaten (z. B. **5a**) hauptsächlich auf den Phenalenonkern konzentrieren, verschieben sie sich bei stärker Akzeptor-substituierten Verbindungen (wie **5g**) zunehmend zum Phenylsubstituenten. Folglich bewirkt die photonische Anregung (HOMO \rightarrow LUMO) mit zunehmender Donatorstärke der Substituenten einen erhöhten Ladungstransfer (CT) vom Arylsubstituenten zum Phenalenonkern. Die Berechnungen reproduzieren selbstkonsistent die elektronische Umverteilung im angeregten Zustand und bestätigen den ausgeprägten CT-Charakter sowohl der Absorptionsbanden mit der längsten Wellenlänge als auch der Emissionsbanden mit der kürzesten Wellenlänge.

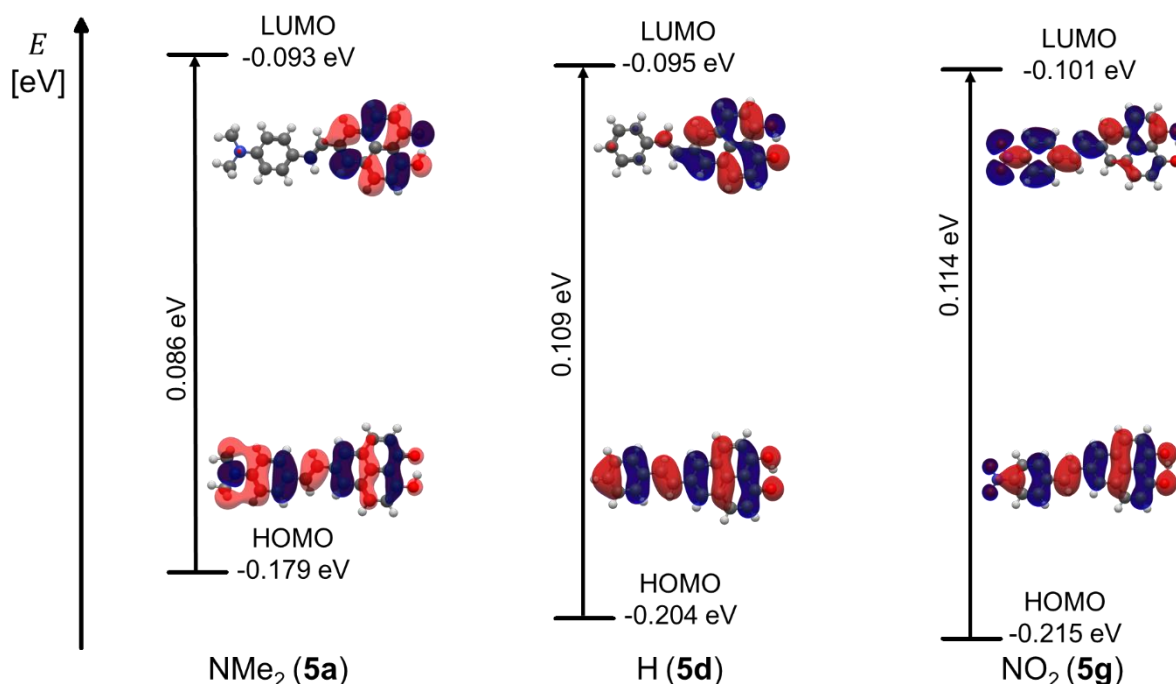
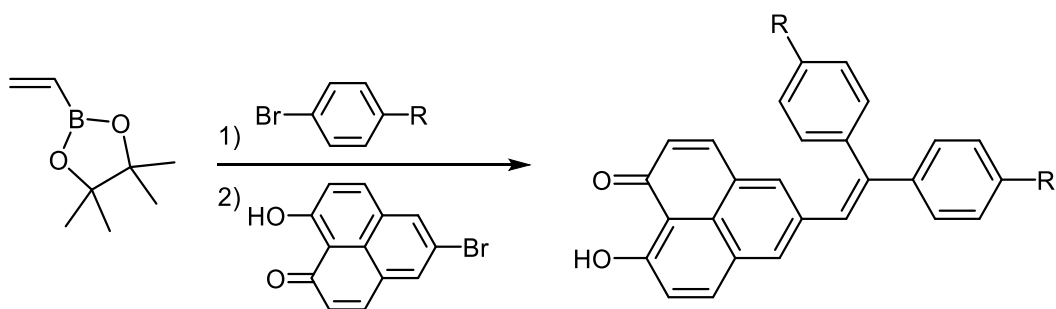


Abb. 3.42: Ausgewählte Kohn-Sham-Grenzmolekülorbitale der Verbindungen **5a**, **5d** und **5g** unter Verwendung des polarisierbaren Kontinuumsmodells (PCM) mit Dichlormethan als Lösungsmittel (Gaussian 16, B3LYP/6-31G*, PCM CH₂Cl₂, Isoflächenwert bei 0.025 a.u.).

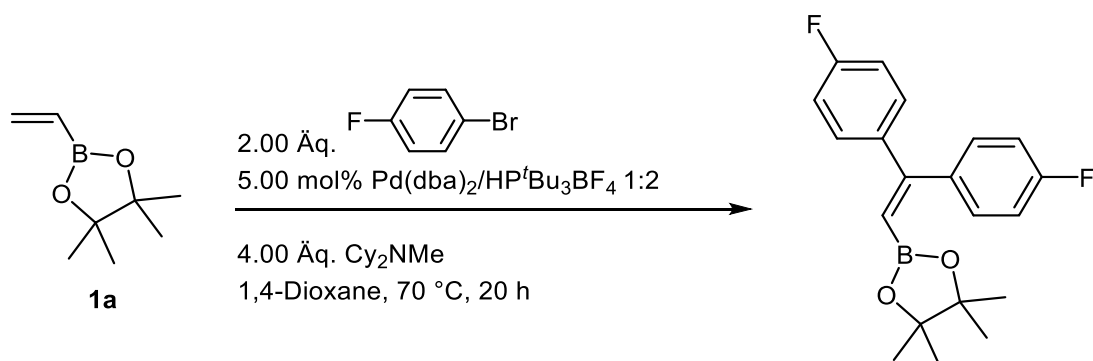
3.3.1.13 Synthese von Di-Vinylen-substituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-onen

Um die zuvor etablierte Ein-Topf-Heck-Suzuki-Sequenz zu erweitern und somit Di-Vinylen-substituierte 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-onen synthetisch zugänglich zu machen, wurde die Reaktionsführung modifiziert (siehe Schema 3.43). Die Modifikation soll die synthetischen Möglichkeiten der Heck-Suzuki-Ein-Topf-Sequenz signifikant erweitern, da sie erstmals Di-Vinylen-substituierte Derivate in einem effizienten und atomökonomischen Verfahren zugänglich machen könnten. Die so erhaltenen Di-Vinylen-substituierte 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-one würden ein hohes Potenzial bieten, um durch weitere gezielte Funktionalisierungen und Strukturvariationen neue Materialien mit definierten elektronischen und photophysikalischen Eigenschaften zu erzeugen.



Schema 3.43: Synthesekonzept von Di-Vinylen-substituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-onen.

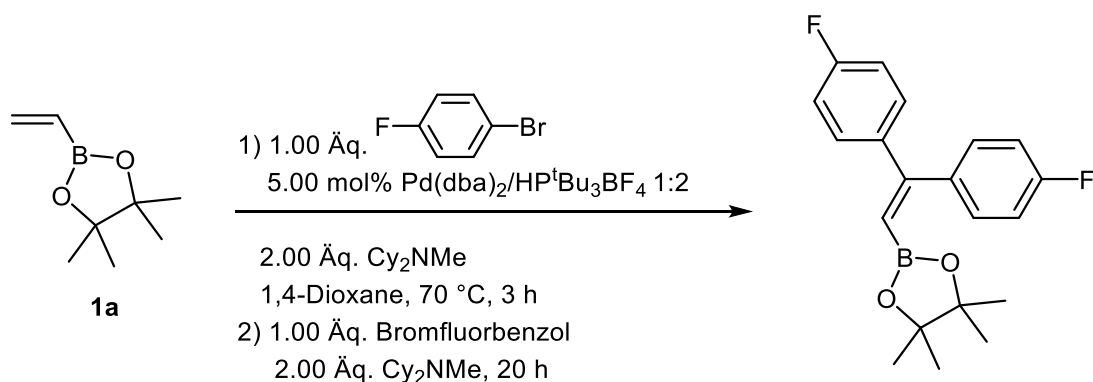
Im ersten Schritt der bereits etablierten Methode wurden hierfür zunächst ein weiteres Äquivalent des eingesetzten Arylhalogenids sowie zwei zusätzliche Äquivalente der Base zugegeben. Durch die gezielte Anpassung der Stöchiometrie können Bedingungen geschaffen werden, welche eine sequenzielle MCR bzw. doppelte Heck-Reaktion ermöglichen und dadurch die Einführung eines zweiten Vinylen-Substituenten in das Zwischenprodukt erlauben (siehe Schema 3.44).



Schema 3.44: Reaktionsbedingungen für eine doppelte Heck-Reaktion gemäß einer sequenzielle MCR.

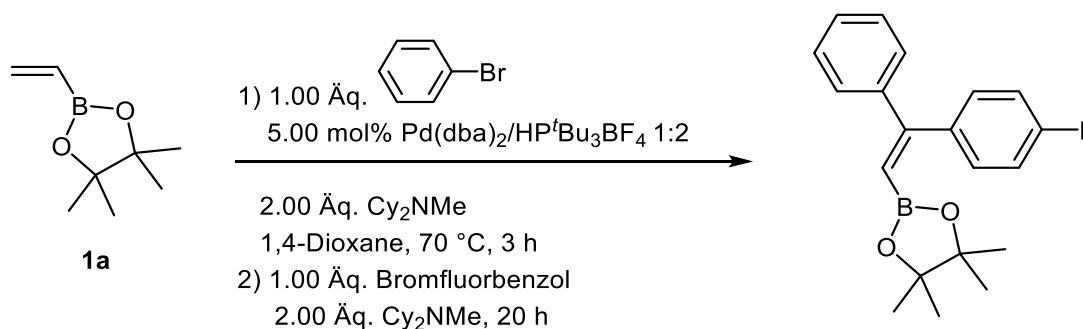
Im Rahmen der Erweiterung der Heck-Suzuki-Ein-Topf-Sequenz konnte zunächst keine isolierbare zweifach substituierte Verbindung erhalten werden. Obwohl die Stöchiometrie an den Mechanismus einer doppelten Heck-Kupplung angepasst wurde, zeigte sich in der Praxis, dass unter diesen Bedingungen keine definierte Di-substituierte Zielverbindung isoliert werden konnte.

Aus diesem Grund wurde die Reaktionsstrategie innerhalb der Ein-Topf-Sequenz auf eine konsekutive MCR umgestellt bzw. in zwei getrennte Stufen unterteilt. Der erste Reaktionsschritt wurde gemäß den optimierten Bedingungen der etablierten Heck-Suzuki-Ein-Topf-Sequenz durchgeführt. Während im zweiten Schritt gezielt Bedingungen für eine zweite Heck-Reaktion implementiert wurden, um die Einführung eines weiteren Substituenten zu ermöglichen (siehe Schema 3.45). Hierfür wurde ein Äquivalent des eingesetzten Arylhalogenids, sowie zwei zusätzliche Äquivalente der Base zugegeben.



Schema 3.45: Reaktionsbedingungen für eine doppelte Heck-Reaktion gemäß einer konsekutive MCR.

Auch unter den Bedingungen einer konsekutiven MCR ließ sich jedoch kein isolierbares Produkt erhalten, was auf eine unzureichende Reaktivität oder auf konkurrierende Nebenprozesse hinweist. In einem weiteren Versuch wurde der zweite Reaktionsschritt modifiziert, indem ein strukturell verändertes, weniger elektronegatives Arylhalogenid zum Einsatz kam, um die Reaktivität gegenüber der Palladiumkatalyse zu verbessern (siehe Schema 3.46).



Schema 3.46: Synthese eines unsymmetrischen Di-substituierten Produkt.

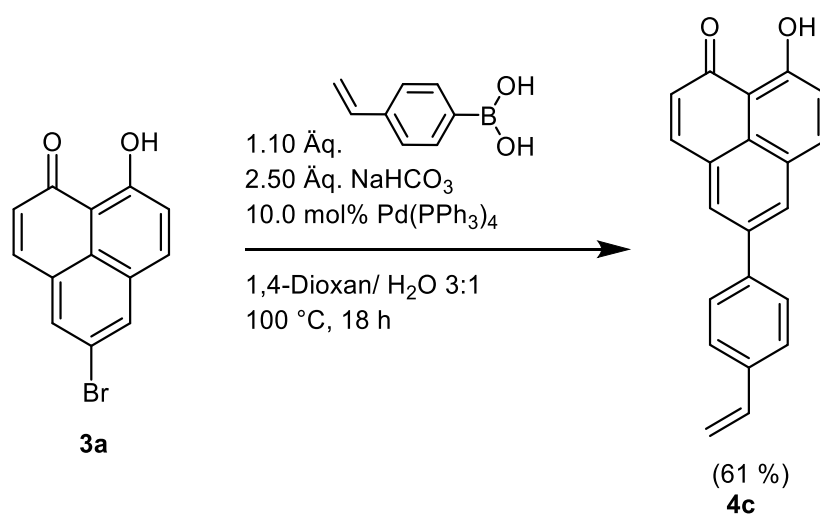
Die Variation führte auch nicht zum gewünschten Ergebnis. Aufgrund der wiederholt negativen Resultate, sowohl unter sequenziellen und konsekutiven Ein-Topf-Bedingungen, als auch in der Variante des zweiten Koppelpartners, wurde die Synthese von Di-Vinyl-substituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-onen nicht weiterverfolgt. Die geringe Umsetzbarkeit, bzw. die nicht Isolierbarkeit der Produkte sprechen dafür, dass die Einführung eines zweiten Vinyl-Substituenten unter den gegebenen Bedingungen für diese Molekülklasse synthetisch nicht realisierbar ist.

3.3.1.14 Synthese von 5-Stilbenylen-substituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-onen (6)

Anstelle des Vinylpinacolboronsäureesters wurde 4-Vinylphenylboronsäure als alternativer Linker eingesetzt, um neuartige, bislang nicht in der Literatur beschriebene 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on-Derivate zu synthetisieren. Ziel war es, durch Verwendung einer strukturell erweiterten Boronsäurekomponente ein größeres π -System zu generieren. Das so generierte 5-Stilben-substituierte 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on soll sowohl die direkte elektronische Kopplung über eine Phenylbrücke als auch über eine zusätzliche funktionelle Vinylgruppe enthalten, welche potenziell für weitere Modifizierungen genutzt werden kann.

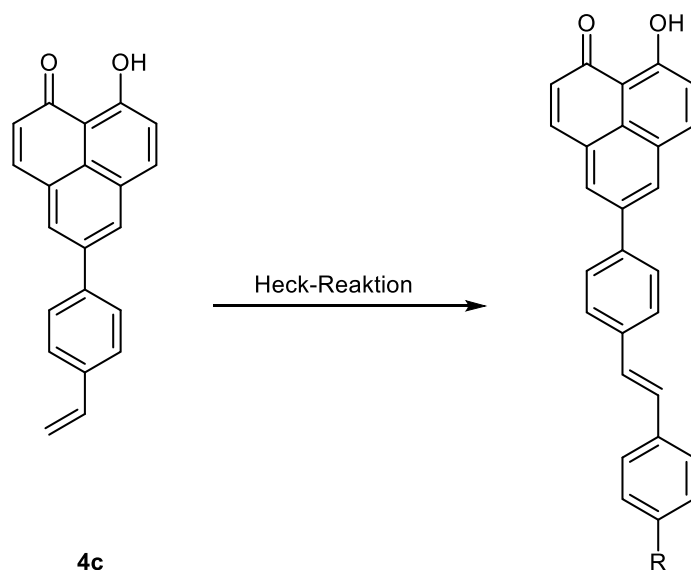
Bereits in vorangegangenen Arbeiten^[158] konnte das Zielerivat 9-Hydroxy-5-(4-vinylphenyl)-1*H*-phenalen-1-on (**4c**) erfolgreich dargestellt und umfassend charakterisiert werden

Die Umsetzung erfolgte zunächst unter Suzuki-Kupplungsbedingungen, wobei auf das etablierte Protokoll von Lisa Bensch zurückgegriffen wurde.^[44] Dieses Syntheseroute hatte sich als zuverlässig erwiesen und diente hier als Ausgangspunkt zur Einführung des 4-Vinylphenyl-Restes an Position 5 des 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on-Grundgerüsts (siehe Schema 3.47). Die Wahl dieses Vinylsubstituenten erfolgte mit dem Ziel, sowohl die Konjugation des Systems zu verlängern als auch eine zusätzliche Reaktivitätsstelle in Form der Vinylgruppe im Molekül bereitzustellen.



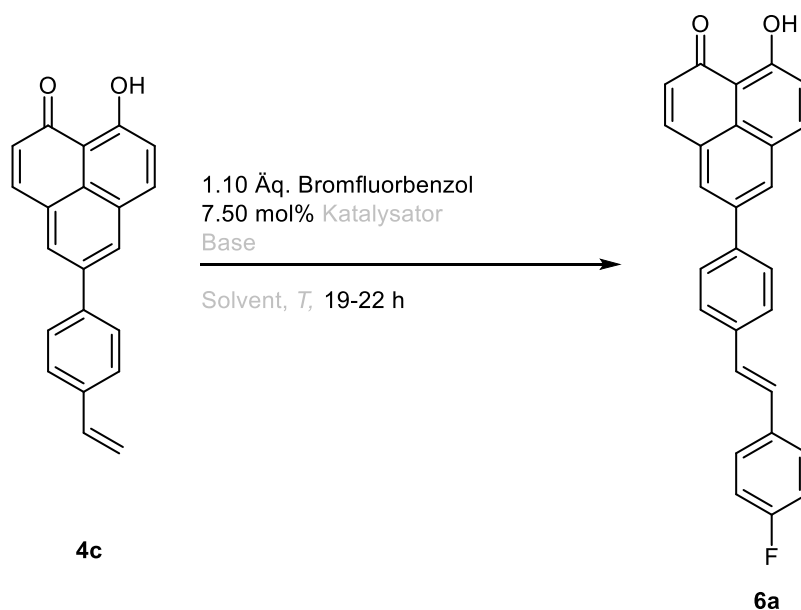
Schema 3.47: Suzuki-Kupplung zur Synthese von 9-Hydroxy-5-(4-vinylphenyl)-1*H*-phenalen-1-on.

Die erfolgreiche Umsetzung der 4-Vinylphenylboronsäure unter den angegebenen Bedingungen bestätigt die generelle Reaktivität des Systems und eröffnet neue Zugänge zu funktionalisierten Derivaten, welche im Vergleich zu einfach vinylsubstituierten Phenalenonen eine deutlich erhöhte strukturelle Komplexität und potenziell erweiterte Anwendungsmöglichkeiten in elektronischen oder optisch aktiven Materialien aufweisen. Das Produkt **4c** konnte mit einer Ausbeute von 61 % isoliert werden und ermöglicht darüber hinaus anhand der vorhandenen Vinyl-Einheit eine weitere Umsetzung mittels der Heck-Reaktion (siehe Schema 3.48).^[158]



Schema 3.48: Derivatisierung von Verbindung **4c** mittels Heck-Reaktion.

Für eine weiterführende Optimierungsstudie der in Schema 3.49 dargestellten Heck-Reaktion wurde zunächst untersucht, welche Palladium-Spezies, Base und Lösungsmittel sich am besten für die Umsetzung der 4-Vinylphenylboronsäure eignet. Die Kupplung von Bromfluorbenzol und dem 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on Derivat **4c** ließ sich hierbei als Modellsystem verwenden. Die Einführung des Fluoratoms durch das Bromfluorbenzol erlaubt die direkte quantitative Auswertung der Reaktion über die ^{19}F -NMR-Spektroskopie, wodurch eine schnelle und verlässliche Bestimmung der Reaktionsausbeute möglich ist.



Schema 3.49: Optimierung der Heck-Reaktion für die Derivatisierung der Verbindung **4c**.

Die in Tabelle 3.18 aufgeführten Ergebnisse dokumentieren die gezielte Variation von Reaktionsparametern zur Optimierung der Heck-Reaktion zwischen 4-Vinylphenylboronsäure und Bromfluorbenzol. Ziel war es, eine leistungsfähige, reproduzierbare Reaktionsbedingung zu etablieren, welches die effiziente Umsetzung des Arylhalogenids in das gewünschte Produkt ermöglicht.

Damit die Base NaHCO_3 unter wasserfreien Bedingungen angewendet werden kann, wurde ein Phasentransferkatalysator verwendet. Hierbei wurden TBAC und TBAB verwendet. Es wurden zusätzlich etablierte Reaktionsbedingungen für die Heck-Reaktion herangezogen und umgesetzt. Zunächst wurde eine Reaktionstemperatur von 100 °C verwendet.

Tabelle 3.18: Optimierungsansätze der Heck-Reaktion für die Derivatisierung der Verbindung **4c**.

Nr.	Lösungsmittel	Katalysatorsystem ^[a]	Base	Ausbeute ^[d]
1	1,4-Dioxan	$\text{Pd}(\text{dba})_2/\text{HP}^t\text{Bu}_3\text{BF}_4$	1.50 Äq. CsF	25 %
2	DMF	$\text{Pd}(\text{dba})_2/\text{HP}^t\text{Bu}_3\text{BF}_4$	2.00 Äq. NEt_3	21 %
3	DMF	$\text{Pd}(\text{dba})_2/\text{XPhos}$	2.00 Äq. NEt_3	30 %
4^[b]	DMF	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{CataCXium}^\circledast\text{ Ptb}$	1.10 Äq. NaHCO_3	27 %
5^[b]	DMF	$\text{Pd}(\text{dba})_2/\text{HP}^t\text{Bu}_3\text{BF}_4$	1.50 Äq. NaHCO_3	30 %
6^[c]	DMF	$\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{XPhos}$	2.00 Äq. NaHCO_3	7 %

[a] Verhältnis von Kat. zu Ligand 1:2.

[b] Zugabe von 1.00 Äq. TBAC.

[c] Zugabe von 20 mol% TBAB.

[d] Ausbeute mittels ^{19}F -NMR bestimmt.

Der Ausgangspunkt der Optimierungsreihe war Eintrag Nr. 1 (siehe Tabelle 3.18), bei dem 1,4-Dioxan als Lösungsmittel, $\text{Pd}(\text{dba})_2/\text{HP}^t\text{Bu}_3\text{BF}_4$ als Katalysatorsystem und CsF als Base verwendet wurden. Die erzielte Ausbeute lag bei 25 % und diente als Referenz. Die moderate Reaktivität des Systems legt nahe, dass CsF als Base in dieser Reaktion nur eingeschränkt geeignet ist und möglicherweise aufgrund unzureichender Deprotonierungsleistung oder unzureichender Koordination der entstehenden Anionen im Reaktionsverlauf.^[76] In den Einträgen Nr. 2-6 (siehe Tabelle 3.18) wurde DMF als Lösungsmittel eingeführt. Während Eintrag Nr. 2 (siehe Tabelle 3.18) mit dem Katalysatorsystem $\text{Pd}(\text{dba})_2/\text{HP}^t\text{Bu}_3\text{BF}_4$ und NEt_3 als Base eine Ausbeute von 21 % lieferte, konnte durch Austausch des Liganden gegen XPhos (siehe Tabelle 3.18, Eintrag Nr. 3) die Ausbeute auf 30 % gesteigert werden.

Der Vergleich verdeutlicht, dass der verwendete Phosphanligand einen direkten Einfluss auf die Reaktivität des Katalysators ausübt. XPhos besitzt eine größere Elektronendichte und höhere sterische Flexibilität, was die Bildung aktiver Palladium(0)-Spezies begünstigen.^[76] Eintrag Nr. 4 und 5 (siehe Tabelle 3.18) zeigen vergleichbare Reaktionen mit NaHCO₃ als Base in Kombination mit verschiedenen Katalysatoren Pd(dba)₂/cataCXium® Ptb (siehe Tabelle 3.18, Eintrag Nr. 4) und Pd(dba)₂/HP^tBu₃BF₄ (siehe Tabelle 3.18, Eintrag Nr. 5). Beide Reaktionen erreichten Ausbeuten von 27 % bzw. 30 %. Die Werte zeigen, dass NaHCO₃ eine geeignete Base darstellt, sofern sie mit einem geeignetem und stabilen Katalysatorsystem kombiniert wird. Die Ergebnisse deuten zudem darauf hin, dass die Kombination Pd(dba)₂/HP^tBu₃BF₄ weiterhin eine der leistungsfähigsten Varianten bleibt, während der CataCXium® Ptb-Ligand keine signifikante Steigerung bringt. Ein deutlicher Rückgang der Ausbeute wurde bei Eintrag 6 (siehe Tabelle 3.18) beobachtet. Hier wurde Pd(OAc)₂/XPhos mit NaHCO₃ in DMF eingesetzt, was nur zu einer Ausbeute von 7 % führte.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass DMF als Lösungsmittel geeigneter, insbesondere in Kombination mit einer milden Base wie NaHCO₃. Besonders vorteilhaft erwies sich das Katalysatorsystem Pd(OAc)₂/XPhos, welche die höchste Ausbeute unter den getesteten Bedingungen ermöglichte.

Zur weiteren Optimierung der Heck-Reaktion zur Derivatisierung der Verbindung **4c** wurde im nächsten Schritt das Pd(OAc)₂/XPhos-System eingehender untersucht. Insbesondere wurden die verwendeten Basen sowie die Reaktionstemperatur variiert, um die Ausbeute gezielt zu steigern (siehe Tabelle 3.19).

Tabelle 3.19: Optimierungsansätze der Heck-Reaktion für die Derivatisierung der Verbindung **4c**.

Nr.	Temperatur	Katalysatorsystem ^[a]	Base	Ausbeute ^[b]
1	120	Pd(OAc) ₂ /XPhos	2.00 Äq. NEt ₃	17 %
2	130	Pd(OAc) ₂ /XPhos	2.00 Äq. NEt ₃	21 %
3	140	Pd(OAc) ₂ /XPhos	2.00 Äq. NEt ₃	48 %
4	120	Pd(OAc) ₂ /XPhos	2.00 Äq. Cy ₂ NMe	21 %
5	130	Pd(OAc) ₂ /XPhos	2.00 Äq. Cy ₂ NMe	18 %
6	140	Pd(OAc) ₂ /XPhos	2.00 Äq. Cy ₂ NMe	28 %
7	140	Pd(dba) ₂ /HP ^t Bu ₃ BF ₄	1.50 Äq. CsF	28 %

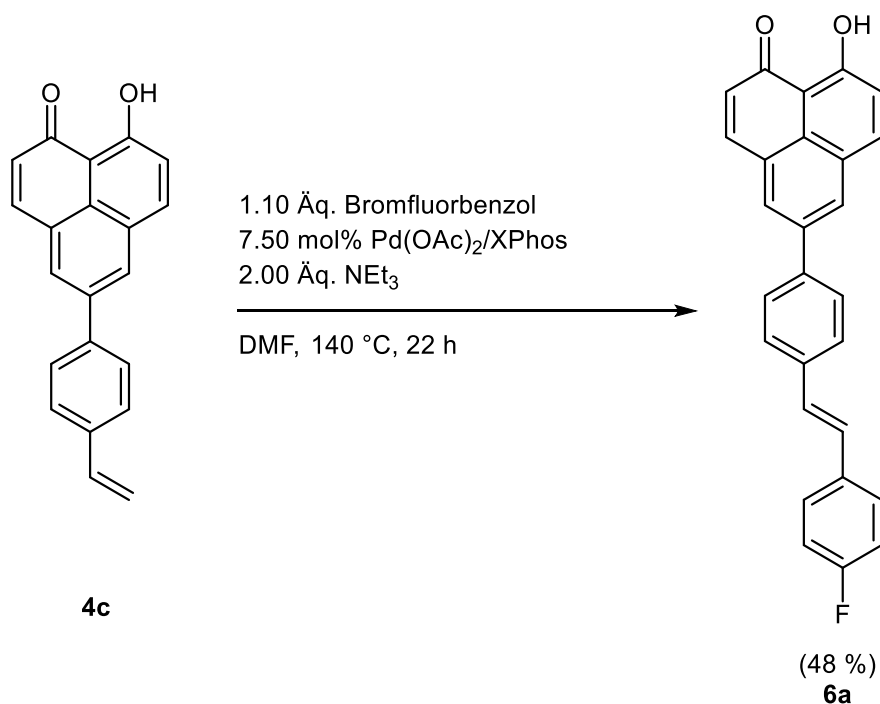
[a] Verhältnis von Kat. zu Ligand 1:2.

[b] Ausbeute mittels ¹⁹F-NMR bestimmt.

In den Einträgen Nr. 1-3 (siehe Tabelle 3.19) wurde zunächst das Katalysatorsystem Pd(OAc)₂/XPhos mit NEt₃ als Base bei ansteigenden Temperaturen untersucht. Während bei 120 °C nur eine geringe Ausbeute von 17 % erreicht wurde (siehe Tabelle 3.19, Eintrag Nr. 1), verbesserte sich diese bei 130 °C leicht auf 21 % (siehe Tabelle 3.19, Eintrag Nr. 2). Bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C konnte schließlich eine signifikante Steigerung auf 48 % erzielt werden (siehe Tabelle 3.19, Eintrag Nr. 3), was auf eine Temperaturabhängigkeit der aktiven Palladiumspezies hinweist. In den Einträgen Nr. 4–6 (siehe Tabelle 3.19) wurde NEt₃ durch Cy₂NMe ersetzt, eine sterisch anspruchsvollere und basischere organische Base. Bei 120 °C ergab sich zunächst eine vergleichbare Ausbeute von 21 % (siehe Tabelle 3.19, Eintrag Nr. 4), bei 130 °C sank die Ausbeute überraschend auf 18 % (siehe Tabelle 3.19, Eintrag Nr. 5). Auch bei 140 °C konnte mit 28 % (siehe Tabelle 3.19, Eintrag Nr. 6) nur eine moderate Steigerung erzielt werden, die jedoch deutlich unter der mit NEt₃ erreichten Maximalwert von 48 % liegt. Die Beobachtung legt nahe, dass Cy₂NMe unter diesen Bedingungen keine vorteilhafte Wirkung zeigt. Möglicherweise wirkt sich die erhöhte sterische Abschirmung negativ auf die Basenfunktion oder auf den Liganden des Katalysators aus. Zum Vergleich wurde im letzten Eintrag (siehe Tabelle 3.19, Eintrag Nr. 7) der Katalysator Pd(dba)₂/HP^tBu₃BF₄ mit CsF als Base bei 140 °C eingesetzt. Die Ausbeute lag bei 28 % und war damit deutlich geringer als das System mit Pd(OAc)₂/XPhos/NEt₃ bei gleicher Temperatur. Obwohl dieses System als effizient eingestuft wurde (siehe Kapitel 3.3.1.4), scheint es unter den Reaktionsbedingungen dieser Reaktion weniger leistungsfähig zu sein als das XPhos-basierte Systeme.

Insgesamt belegt die Tabelle, dass eine gezielte Temperaturerhöhung im Zusammenspiel mit dem Pd(OAc)₂/XPhos-System und einer nicht sterisch gehinderten organischen Base wie NEt₃ einen signifikanten Einfluss auf die Reaktionsausbeute hat. Die Kombination aus XPhos und NEt₃ bei 140 °C erzielt unter den getesteten Bedingungen die höchste Ausbeute.

Nachdem Verbindung **6a** unter optimierten Bedingungen mit einer isolierten Ausbeute von 48 % erhalten werden konnte (siehe Schema 3.50), wurden im nächsten Schritt ihre elektrochemischen sowie photophysikalischen Eigenschaften untersucht.

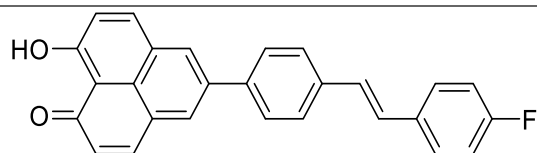


Schema 3.50: Optimierte Reaktionsbedingungen der Heck-Reaktion für die Derivatisierung der Verbindung **4c**.

3.3.1.15 Elektrochemische Eigenschaften von 5-Stilbenylen-substituierten 9-Hydroxy-1H-phenalen-1-onen

Die elektrochemischen Eigenschaften der Verbindung **6a** wurden mittels Cyclovoltammetrie in Dichlormethan untersucht. Sowohl Oxidations- als auch Reduktionsprozesse der neutralen Spezies konnten dabei innerhalb des Messfensters des Lösungsmittels beobachtet werden. (siehe Tabelle 3.20).

Tabelle 3.20: Elektrochemische Eigenschaften von Verbindung **6a**.



Verbindung ^[a]	R	$E_0^{0/-1}$ [V]	$E_0^{0/+1}$ [V]
6a	F	-1.63	0.73, 0.94 ^[b]

[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, Electrolyte: 0.1 M NBu₄PF₆; $\nu = 100$ mV s⁻¹; , Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl- Referenzelektrode, $E_0 = \frac{(E_{pa} + E_{pc})}{2}$ [V] mit [FeCp₂]/[FeCp₂]⁺ ($E_0^{0/+1} = 0.0$ V^[172]) als Standard.

[b] Irreversible maximum, $E_0 = \frac{(E_{p/2} + E_p)}{2}$.^[171]

Die Verbindung **6a** zeigt ein Reduktionspotential $E_0^{0/-1}$ von -1.63 V , welches reversibel gemäß Nernst einzustufen ist (siehe Abb. 3.43). Der elektrochemische Vergleich der beiden fluorsubstituierten Verbindungen **5e** und **6a**, deren struktureller Unterschied in der Position, Planarität und Konjugation des Substituenten zur Phenalenon-Grundstruktur liegt, erlaubt eine differenzierte Betrachtung der elektronischen Effekte in Abhängigkeit der Substituentenanordnung. Beide Verbindungen weisen vergleichbare Reduktionspotentiale auf, wobei das Potential von Verbindung **6a** mit -1.63 V gegenüber Verbindung **5e** mit -1.62 mV leicht kathodisch verschoben ist. Die Differenz von nur 0.01 V deutet darauf hin, dass die Elektronenaufnahme bei beiden Systemen gleich gut erfolgt. Der nahezu identische Reduktionsbereich legt nahe, dass der Fluorsubstituent bzw. das unterschiedlich große π -Systems in beiden Fällen die Reduktion in ähnlichem Maße begünstigt.

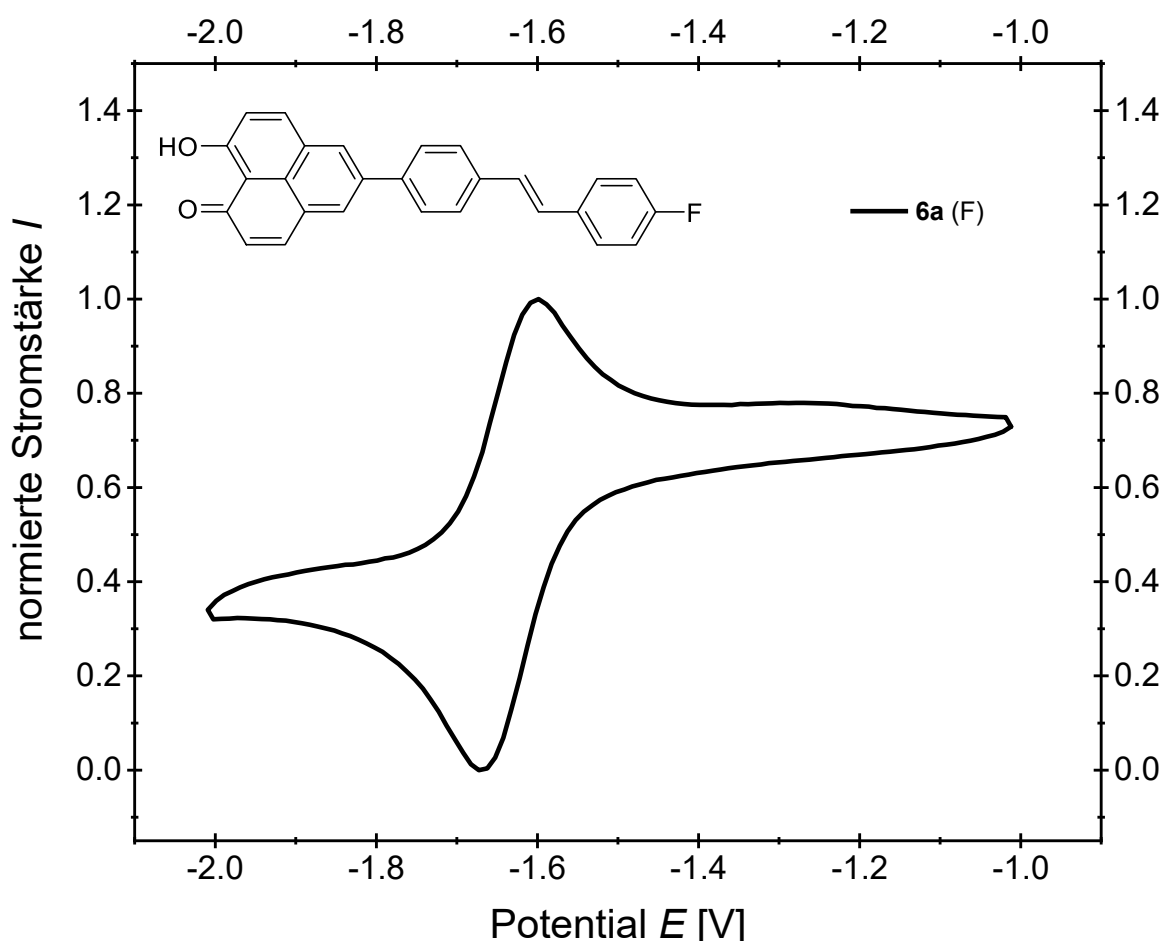


Abb. 3.43: Cyclovoltammogramm von Verbindungen **6a** im kathodischen Bereich. (Aufgenommen in Dichlormethan, $T = 298\text{ K}$, 0.1 m Elektrolyt $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, $\nu = 0.1\text{ V/s}$, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode).

Die Verbindung **6a** zeigt ein erstes Oxidationspotential $E_0^{0/+1}$ von 0.73 V (siehe Abb. 3.44). Im Vergleich zur Verbindung **5e**, für die ein Wert von 0.75 V bestimmt wurde, ist die Oxidation von Verbindung **6a** damit leicht kathodisch verschoben, was auf eine energetisch günstigere Elektronenabgabe und ein etwas stabileres Radikalkation hinweist. Diese Stabilisierung lässt sich auf die größere Ausdehnung des π -Systems bzw. die durch die geänderte Substitutionsposition effektivere konjugative Wechselwirkung mit dem Phenalenon-Gerüst zurückführen. Der elektronenziehende Fluorsubstituent übt aufgrund seiner größeren Entfernung vom Oxidationszentrum einen schwächeren Einfluss aus, sodass das Oxidationspotential von **6a** insgesamt niedriger ausfällt. Im Cyclovoltammogramm von **6a** erscheint zudem ein zweites anodisches Spitzenpotential bei 0.94 V, das kein kathodisches Gegenpotential aufweist.

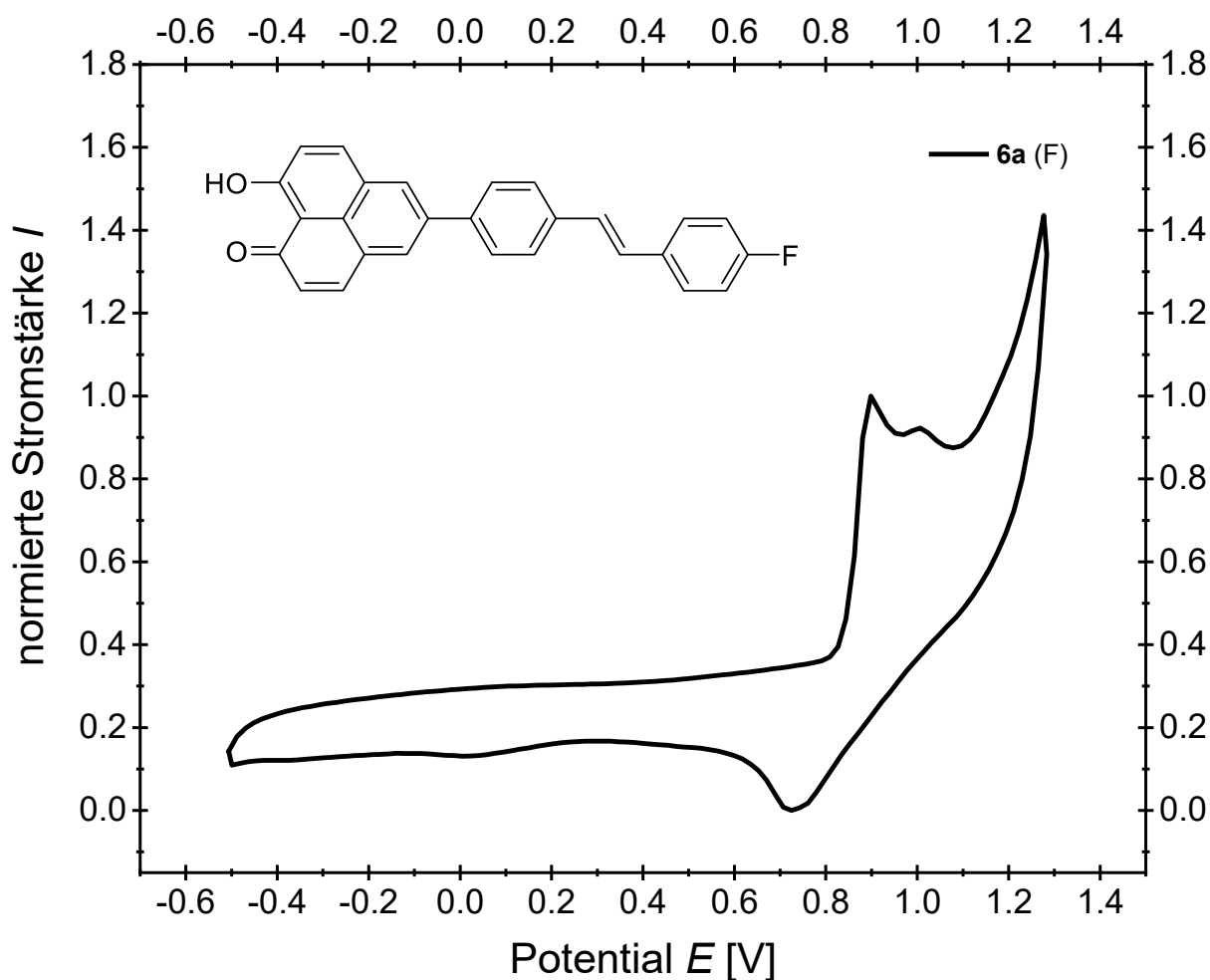


Abb. 3.44: Cyclovoltammogramm von Verbindungen **6a** im anodischen Bereich. (Aufgenommen in Dichlormethan, $T = 298$ K, 0.1 m Elektrolyt [n Bu₄N][PF₆], $\nu = 0.1$ V/s, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode).

3.3.1.16 Photophysikalische Eigenschaften von 5-Stilbenylen-substituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-onen

Neben den elektrochemischen Eigenschaften von Verbindungen **6a** sollten auch die photophysikalischen Eigenschaften charakterisiert (siehe Tabelle 3.21).

Tabelle 3.21: Photophysikalische Eigenschaften von Verbindung **6a**

Produkt	R	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ [nm] ^[a] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{\max, \text{em}}$ [nm] ^[b] (Φ) ^[c]	$\Delta\tilde{\nu}_S$ ^[d] [cm ⁻¹]
6a	F	232 (21800), 329 (46500), 455 (5900)	518 (0.05)	2700

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, 293 K, $c(\mathbf{6a}) = 10^{-5}$ M.

^[b] Aufgenommen in CH₂Cl₂, 293 K, $c(\mathbf{6a}) = 10^{-6}$ M.

^[c] Absolute Fluoreszenzquantenausbeute aufgenommen in CH₂Cl₂, 293 K, $c(\mathbf{6a}) = 10^{-6}$ M.

^[d] $\Delta\tilde{\nu}_S = \frac{1}{\lambda_{\max, \text{abs}}} - \frac{1}{\lambda_{\max, \text{em}}}$ [in cm⁻¹].

Die Verbindung **6a** weist drei charakteristische Absorptionsmaxima auf, die bei 232 nm, 329 nm und 455 nm liegen. Das Maximum bei 329 nm besitzt mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von 46500 M⁻¹cm⁻¹ die höchste Intensität, während das längstwellige Absorptionsmaximum bei 455 nm mit 5900 M⁻¹cm⁻¹ deutlich schwächer ausgeprägt ist. Das Emissionsmaximum liegt bei 518 nm, die absolute Fluoreszenzquantenausbeute beträgt 0.05, und die berechnete Stokes-Verschiebung liegt bei 2700 cm⁻¹ (siehe Abb. 3.45).

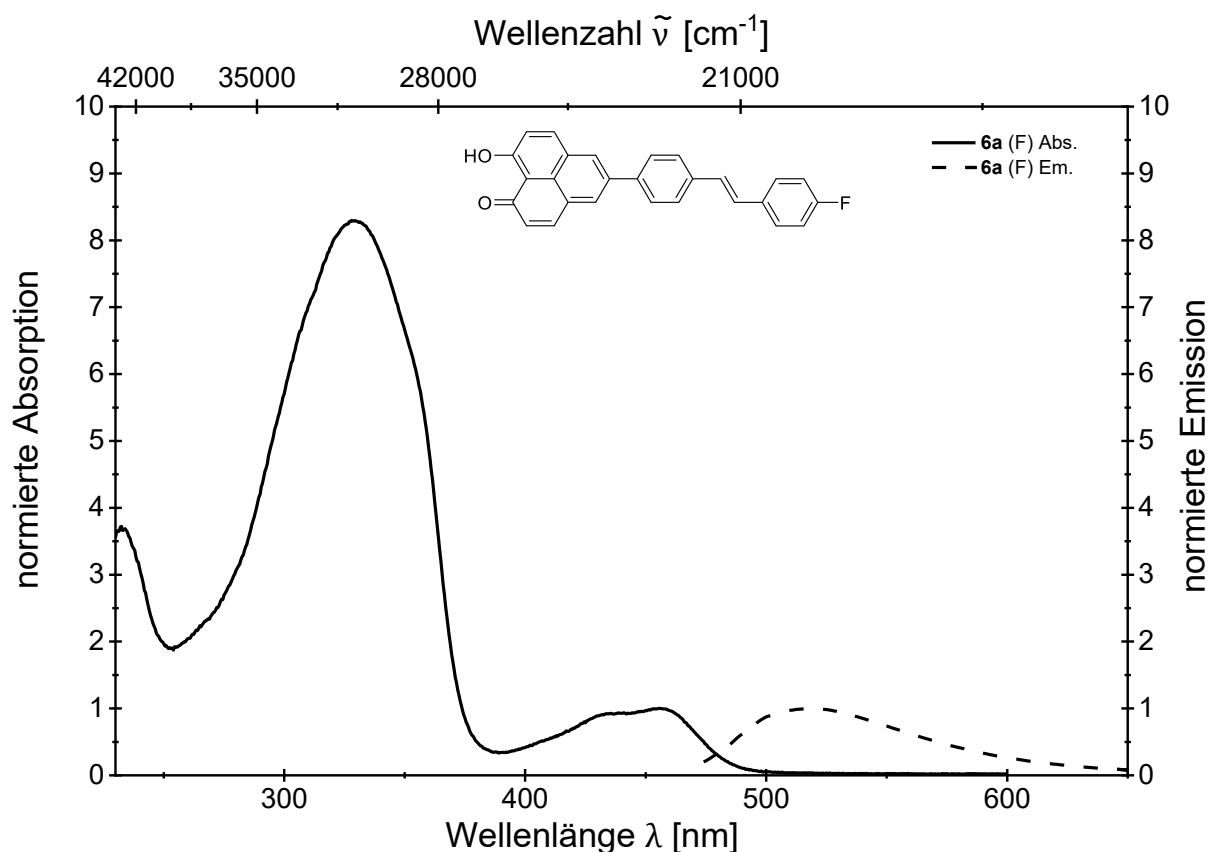


Abb. 3.45: Vergleich des UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektrums der Verbindung **6a** (Absorptionsspektrum aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$ (durchgezogene Linien) und Emissionsspektrum aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$ (gestrichelte Linien)).

Im Vergleich zu Verbindung **5e**, die eine höhere Fluoreszenzquantenausbeute (0.11) und ein bathochrom verschobenes Emissionsmaximum (522 nm) aufweist, zeigt Verbindung **6a** mit einem Emissionsmaximum bei 518 nm und einer Fluoreszenzquantenausbeute von 0.05 eine deutlich geringere Emissionsintensität. Die berechnete Stokes-Verschiebung von 2700 cm^{-1} liegt im ähnlichen Bereich wie bei Verbindung **5e** (2800 cm^{-1}).

3.3.1.17 Aufarbeitung und Isolierung von 9-Hydroxy-1H-phenalen-1-on-Konjugaten

Ein bemerkenswerter Aspekt von 9-Hydroxy-1H-phenalen-1-on ist der Chelat-Effekt, der die Bildung verschiedener Komplexe ermöglicht.^[133] Es ist möglich, sowohl direkt koordinierende Komplexe mit Metallen wie Palladium als auch Bindungen durch Wasserstoffbrückenbindung mittels der Keto-Enol-Tautomerie zu bilden.^[44]

Der Chelat-Effekt, der bei 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on auftritt, kann während der Reinigung zu einem potenziellen Nachteil werden, da es in den meisten Fällen mit der stationären Phase einer Säulen-Chromatographie koordinieren kann. Das führt zu Schwierigkeiten bei der Isolierung von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on-Derivaten, da diese stark an der stationären Phase der Chromatographiesäulen binden können. Diese Herausforderung erfordert innovative Lösungsansätze, um das gewünschte Produkt effizient und selektiv zu isolieren.


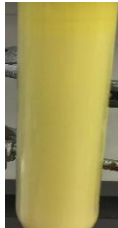

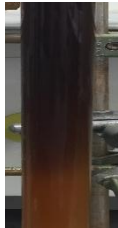
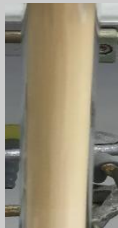

Zur Überwindung der Herausforderungen bei der Isolierung von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on-Derivaten aufgrund des Chelat-Effekts könnten verschiedene Strategien in Betracht gezogen werden. Eine mögliche Vorgehensweise ist die Optimierung der Säulenbedingungen, indem unterschiedliche stationäre Phasen oder Variationen der Aktivitätsstufen der stationären Phasen getestet werden (siehe Tabelle 3.22).^[189-192]

Durch den Einsatz von verschiedenen stationären Phasen mit unterschiedlichen chemischen Eigenschaften könnte versucht werden, eine selektivere Retention des gewünschten Derivats zu erzielen und gleichzeitig die stärkere Koordinationsbindung mit dem Chelat-Effekt zu minimieren.^[189-192] Dies könnte beispielsweise durch die Verwendung von stationären Phasen mit geringerer Affinität zu Chelatbildnern erreicht werden.

Eine weitere mögliche Strategie wäre die Variation der Aktivitätsstufen der stationären Phasen.^[189-192] Hierbei könnten Säulen unterschiedlicher Aktivität eingesetzt werden, um die Retentionszeit des Zielmoleküls gezielt zu beeinflussen und die Selektivität zu verbessern. Unter Aktivitätsstufe versteht man den Grad der Oberflächenreaktivität, der zum Bsp. bei Silicagel durch den Anteil freier Silanolgruppen definiert wird.^[191] Aktivitätsstufe I beschreibt ein vollständig aktiviertes, trockenes und hochreaktives Adsorbens mit starker Wechselwirkung zu polaren Gruppen.^[192] Durch gezielte Zugabe kleiner Mengen polarer Modifikatoren wie Wasser oder Glykol kann die Aktivität schrittweise reduziert werden, wodurch bei Aktivitätsstufe V eine deutlich mildere und weniger polare Oberfläche vorliegt. Eine solche Absenkung der Aktivität kann zu kürzeren Retentionszeiten und einer verbesserten Trennung strukturell ähnlicher Verbindungen.

Darüber hinaus könnten spezielle Additive in der mobilen Phase eingesetzt werden, um die Chelat-Bindung während der Chromatographie zu schwächen und somit die Elution des Zielmoleküls zu erleichtern.^[192]

Tabelle 3.22: Optimierung der Säulenbedingungen

Nr.	Stationäre Phase	Aktivitätsstufe	Additive im Solvent	Abbildung
1	Aluminiumoxid basisch, neutral, sauer	1 bis 5	bis 5 % NEt_3 bis 5% H_2SO_4 bis 5% $\text{C}_2\text{HF}_3\text{O}_2$	
2	Kieselgel 60 0.04 - 0.07 mm	1 bis 5	-	
3	Kieselgel 60 0.04 - 0.07 mm	1 bis 5	bis 5% NEt_3	
4	Kieselgel 60 0.04 - 0.07 mm	1 bis 5	bis 5% H_2SO_4 bis 5% $\text{C}_2\text{HF}_3\text{O}_2$	
5	Kieselgel 60 0.07 - 0.2 mm	1 bis 5	-	
6	Kieselgel C_{18}	-	-	

7	Celite® 545	-	-	
8	Celite® 545 15 % Kieselgel 60	-	-	
9	Polyamid	-	-	

Im Rahmen der Untersuchung zur erfolgreichen Isolierung von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on-Derivaten wurden in Tabelle 3.22 die durchgeführten Versuche dargestellt. Zunächst wurde nur Verbindung **3a** auf die stationäre Phase aufgetragen und anschließend mittels Säulenchromatographie erneut isoliert. In diesem Prozess wurden verschiedene Lösungsmittel als mobile Phase ausprobiert, darunter Hexan/Ethylacetat, Chloroform, Aceton und Toluol.

Eintrag Nr. 1 in Tabelle 3.22 zeigte, dass die Verwendung von Aluminiumoxid als stationäre Phase keinen gewünschten Effekt erzielte. Dies lag daran, dass 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on sich innerhalb weniger Sekunden in Lösung direkt mit dem Aluminiumoxid koordinierte und anschließend keine Möglichkeit mehr bestand, diese Koordination rückgängig zu machen. Die beabsichtigte Strategie, diese Eigenschaft auszunutzen, indem das 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on gezielt an das Aluminiumoxid gebunden und dann durch die Verwendung eines anderen Lösungsmittels oder einer Säure von der stationären Phase gelöst wird, blieb ebenfalls erfolglos.

Der Eintrag Nr. 2 aus Tabelle 3.22 zeigt, dass Kieselgel 60 mit einer Korngröße von 0.04 - 0.07 mm im Vergleich zu Aluminiumoxid eine deutlich verbesserte stationäre Phase ist. Unter Verwendung von Kieselgel 60 konnte die Verbindung **3a** durchaus erfolgreich zurückgewonnen werden. Allerdings ist bei dieser Methode mit einem Ausbeuteverlust zu rechnen, da das Kieselgel auch eine Affinität zum 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on aufweist und daher Koordinations- oder Wasserstoffbrückenbindungen bilden kann. Der Effekt manifestiert sich auch optisch, da das Kieselgel nach dem Gebrauch gelblich gefärbt ist, und die Verfärbung nicht mehr durch die Verwendung verschiedener Lösungsmittel rückgängig gemacht werden konnte. Das deutet darauf hin, dass das 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on eine Wechselwirkung mit dem Kieselgel eingeht, die nur schwer zu lösen ist. Ein weiterer Nachteil des Kieselgels liegt darin, dass das 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on nicht mit hoher Trennschärfe isoliert werden kann. Das ist darauf zurückzuführen, dass das 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on sich über die gesamte stationäre Phase verteilt und somit auch mit Verunreinigungen isoliert wird. Dadurch wird die Trennschärfe verringert, und es ist schwieriger, das gewünschte Zielmolekül mit hoher Reinheit zu isolieren. Auch Additive wie zum Beispiel NEt_3 , H_2SO_4 oder $\text{C}_2\text{HF}_3\text{O}_2$ (siehe Tabelle 3.22, Eintrag Nr. 3 - 4) verhindern nicht die Koordinations- bzw. Wasserstoffbrückenbindungen.

Kieselgel 60 mit einer größeren Korngröße von 0.07 - 0.2 mm (siehe Tabelle 3.22, Eintrag Nr. 5) besitzt im Vergleich zur kleineren Korngrößen (siehe Tabelle 3.22, Eintrag Nr. 2 - 4) eine verbesserte Trennschärfe auf der stationären Phase. Die größere Korngröße reduziert die Oberfläche und schwächt damit die Wechselwirkungen zwischen dem 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on und dem Kieselgel, was die Retention verkürzt und in diesem Fall zu einer besseren Trennung führt.^[191] Optisch kann eine schwächere Gelbfärbung der stationären Phase im Vergleich zu kleineren Korngrößen beobachtet werden, was auf eine geringere Koordination von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-onen hinweist. Die Anpassung kann die Selektivität und Effizienz der Säulenchromatographie verbessern.

Kieselgel C_{18} (siehe Tabelle 3.22, Eintrag Nr. 6) wurde als weitere alternative stationäre Phase getestet. Die Säule bzw. die stationäre Phase blieb trotz langer Elutionszeit gelblich, was darauf hindeutet, dass das Kieselgel C_{18} auch mit 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on koordiniert. Um das sicherzustellen, hätte eine größere Säule verwendet werden können, aber aufgrund der höheren Kosten und weniger überzeugender Ergebnisse im Vergleich zu Kieselgel 60 mit Korngröße von 0.07 - 0.2 mm wurde darauf verzichtet.

Celite® 545 kann als stationäre Phase verwendet werden, aber es besitzt keine hohe Trennleistung, da es hauptsächlich aus Kieselgur bzw. Diatomeenerde besteht, die aus den Skeletten fossiler Kieselalgen gewonnen wird.^[193] Es ähnelt eher einer Filtrierung als einer Chromatographie.

Wenn die Säule jedoch eine ausreichende Länge aufweist, können Substanzen getrennt werden und irreversible Koordinationen, wie im Fall von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on, können unterbunden werden. Das ist optisch anhand der nicht vorhandenen gelblichen Färbung der stationären Phase zu erkennen. Dennoch scheitert Celite® 545 an der erforderlichen Trennleistung und ist daher nicht für die Isolierung von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on-Derivaten geeignet. Obwohl es in der Lage sein könnte, bestimmte Koordinationsreaktionen zu verhindern, ist seine begrenzte chromatographische Leistung ein entscheidender Faktor, der es weniger geeignet macht, komplexe Trennungen durchzuführen.

Die Kombination aus Celite® 545 und 15 % Kieselgel 60 mit einer Korngröße von 0.04 - 0.07 mm könnte tatsächlich eine verbesserte stationäre Phase im Vergleich zum reinen Celite® 545 darstellen. Die Zugabe von Kieselgel 60 führt zu einer deutlich verbesserten Trennleistung, und die Säule kann besser gepackt werden. Im Vergleich zu reinem Celite® 545, das schlecht komprimiert werden kann und bei Druckabfall das Volumen der Säule direkt wieder erhöht, ermöglicht die Zugabe von Kieselgel 60 eine bessere Stabilität der Säule und eine effizientere Nutzung der Säulenkapazität. Der geringe Anteil von Kieselgel 60 führt nur zu einem geringfügigen Ausbeuteverlust, der akzeptabel ist, um die verbesserte Trennleistung zu erzielen. Dieser Ausbeuteverlust kann erneut optisch durch die leicht gelbliche Färbung der stationären Phase (siehe Tabelle 3.22, Eintrag Nr. 8) erkannt werden.

Die Kombination aus Celite® 545 und 15 % Kieselgel 60 könnte somit eine vielversprechende und kostengünstige Lösung sein, um eine optimierte stationäre Phase für die erfolgreiche Trennung und Isolierung von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on-Derivaten zu schaffen.

Der Eintrag Nr. 9 aus Tabelle 3.22, zeigt, dass Polyamid als Reverse Phase für die Trennung von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on-Derivaten eingesetzt wurde. Als Reverse Phase wird Polyamid hauptsächlich mit Methanol als mobile Phase verwendet, im Gegensatz zur Verwendung von Hexan/Ethylacetat-Gemischen, die bei klassischen stationären Phasen wie Kieselgel üblich sind.^[194] Obwohl die Auflösung der stationären Phase immer noch nicht perfekt ist, weist Polyamid dennoch eine geringere Affinität zu den Derivaten auf, als Kieselgel. Dadurch werden die Koordinationen der Derivate an Polyamid reduziert. Die stationäre Phase aus Polyamid kann anschließend gut gereinigt werden, sodass sie nur noch einen leichten gelblichen Farbstich aufweist und erneut verwendet werden kann. Diese Wiederverwendbarkeit ist ein weiterer Vorteil von Polyamid als stationäre Phase im Vergleich zu anderen Materialien wie Kieselgel.

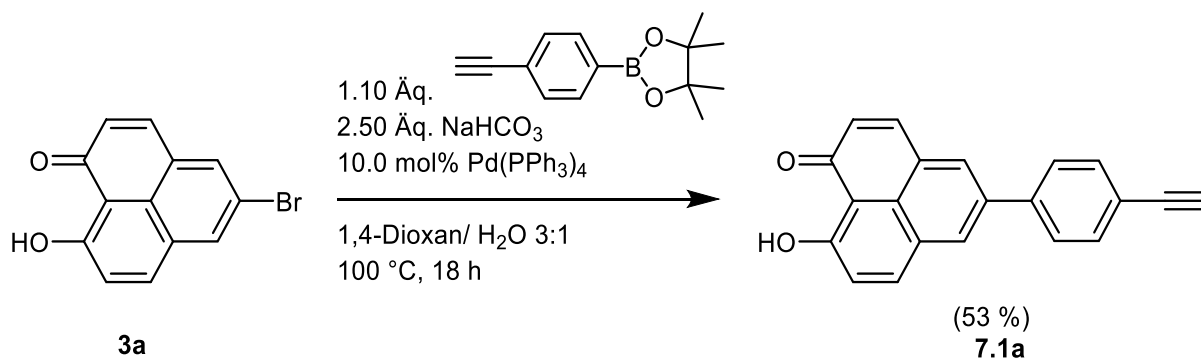
Insgesamt bietet Polyamid als Reverse Phase eine vielversprechende Option für die Trennung von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on-Derivaten, da es eine gute Aufarbeitungsmöglichkeit, eine geringere Koordinationsneigung und eine kostengünstige Wiederverwendbarkeit der stationären Phase bietet.

3.3.2 Polymerisation von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on

3.3.2.1 Polymerisation von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on-Konjugaten (7)

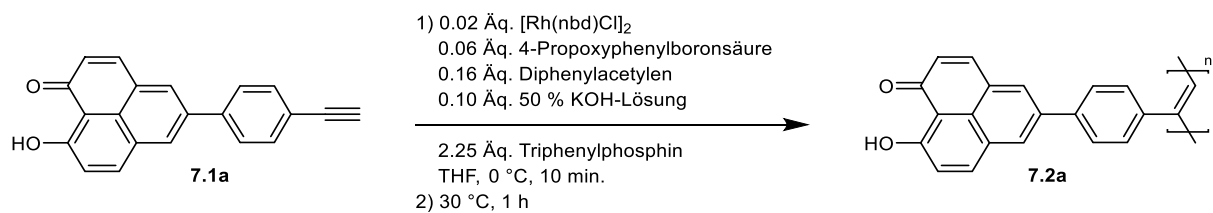
Da unter anderem 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on stabile Radikale, Anionen und Kationen bildet, sind Methoden wie die radikalische, RAFT- oder ionische Polymerisation nicht geeignet, sodass alternative Polymerisationsverfahren herangezogen werden müssen.^[138-139, 158]

Als Alternative wurde eine Polymerisation gewählt, um Polyacetylene zu synthetisieren, da dieser Ansatz ohne radikalische oder ionische Zwischenstufen auskommt.^[195] Hierfür werden freistehende Alkine benötigt, die später mithilfe eines Rhodium-Komplex polymerisiert werden können. Aus diesem Grund wurde zunächst 4-Ethynylphenylboronsäurepinakolester mittels einer Suzuki-Kupplung mit 5-Brom-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (**3a**) umgesetzt, um das benötigte Monomer herzustellen (Schema 3.51).



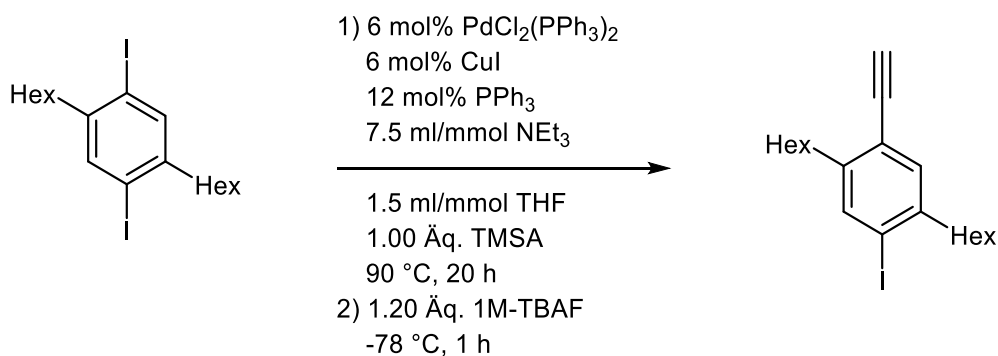
Schema 3.51: Synthese von Verbindung **7.1a**

Die Verbindung **7.1a** konnte in einer Ausbeute in Höhe von 53 % isoliert werden und ist ein gelber Feststoff. Das so erhaltene Monomer **7.1a** konnte anschließend mithilfe eines Rhodium-Komplexes polymerisiert werden (Schema 3.52).^[195]



Schema 3.52: Polymerisation von Verbindung **7.1a**

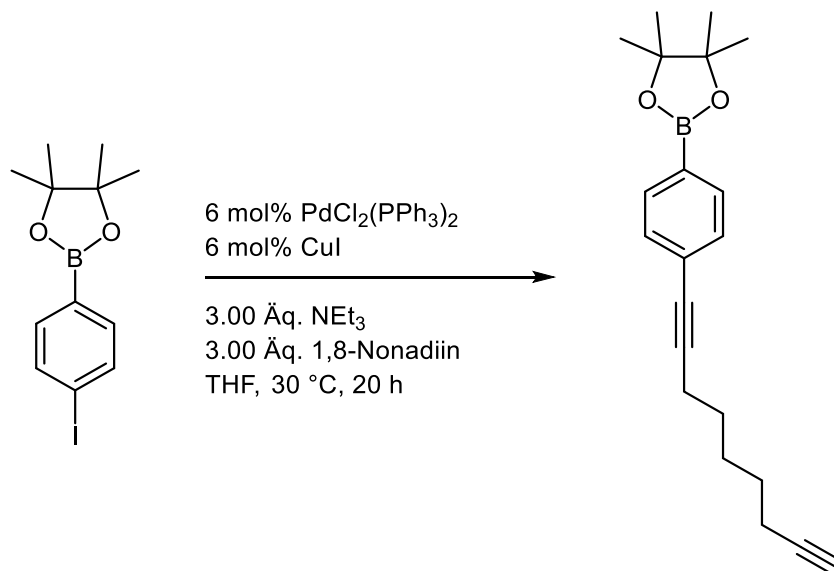
Nach Abschluss der Polymerisation wurde ein dunkler orange Feststoff isoliert, der keine Löslichkeit in üblichen organischen Lösungsmitteln aufwies. Die unzureichende Löslichkeit konnte eine weiterführende Charakterisierung in Lösung, insbesondere mittels Gelpermeationschromatographie (GPC), nicht ermöglichen. Die Löslichkeit sollte im Folgenden durch Einführung langkettiger Alkyl- oder Alkoxy-Substituenten erhöht werden.^[196-197] Diese Substituenten verbessern nicht nur die Wechselwirkungen mit organischen Lösungsmitteln, sondern unterbrechen zugleich die dichte π - π Packung des Polymers, wodurch die Aggregation abgeschwächt und die Löslichkeit deutlich gesteigert werden kann.^[196-197] Dazu wird 1,1'-(2,5-diiodo-1,4-phenylene)bis(hexan-1-on) mittels einer Sonogashira-Kupplung eines der beiden Iod-Atome durch ein Alkin substituiert (Schema 3.53).



Schema 3.53: Umsetzung von 1,1'-(2,5-diiodo-1,4-phenylene)bis(hexan-1-on) mittels Sonogashira-Kupplung.

Bei der Durchführung der Dünnschichtchromatographie (DC) nach einer Reaktionszeit von 20 h konnte kein Reaktionsprodukt nachgewiesen werden. Sichtbar waren ausschließlich die Ausgangsstoffe. Aufgrund dieser fehlenden Produktbildung wurde ein alternativer Ansatz zur Verbesserung der Löslichkeit des Zielmonomers gewählt. Hierbei erfolgte die Umsetzung von 4-Iodphenylboronsäurepinakolester in einer Sonogashira-Kupplung mit 1,8-Nonadiin.

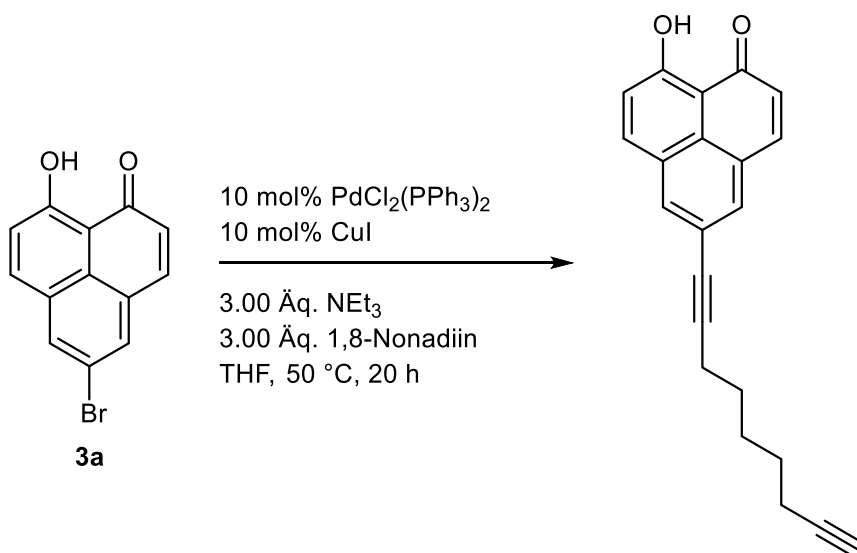
Die Einführung der langkettigen Kohlenstoffbrücke durch das Nonadiin kann zu einem Produkt mit deutlich verbessertem amorphem Charakter führen, basierten auf die erhöhte Flexibilität der Kette und die damit verbundene Störung der geordneten π - π Packung (Schema 3.54).^[196-197]



Schema 3.54: Umsetzung von 4-Iodphenylboronsäurepinakolester mittels Sonogashira-Kupplung.

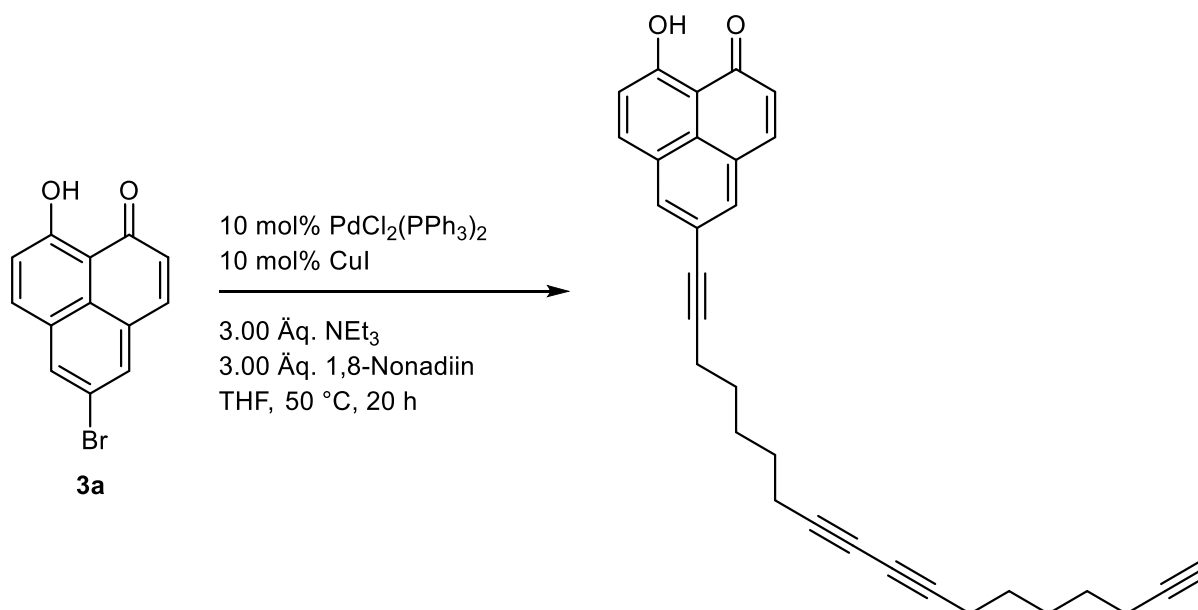
Trotz Anpassung der Reaktionsführung ließ sich auch in diesem Ansatz kein isolierbares Zielprodukt gewinnen. In der DC erschien zwar ein neuer, vom Edukt getrennter Spot, die Aufarbeitung ergab jedoch lediglich geringe Mengen, die weder in zufriedenstellender Ausbeute noch in analytisch reiner Form zugänglich waren. Die Informationen sprechen für eine unzureichende Umsetzung oder konkurrierende Nebenprozesse, die eine saubere Abtrennung erschweren und die stoffliche Reinheit kompromittieren.

Als Konsequenz wurde die Syntheseroute verändert und 1,8-Nonadiin direkt mit 5-Brom-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-ons (**3a**) mittels Sonogashira-Kupplung umgesetzt (siehe Schema 3.55). Dieser Schritt sollte die Zahl potenzieller Nebenreaktionen in der Reaktion reduzieren, die Zwischenreinigungen minimieren und die phenalenonische Akzeptoreinheit in einem einzigen Kopplungsschritt mit der langkettigen Alkyl-/Alkinbrücke direkt verknüpfen.



Schema 3.55: Umsetzung von 5-Brom-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (**3a**) mittels Sonogashira-Kupplung.

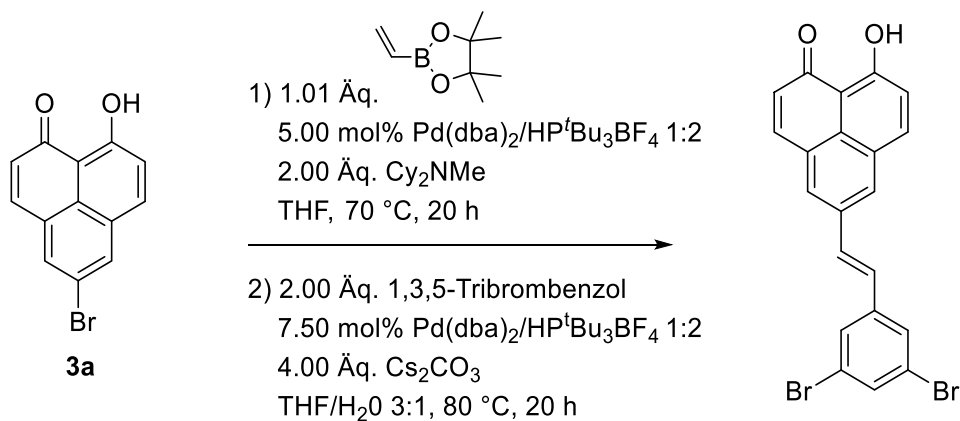
Auf der DC konnte ein neues Produkt detektiert und anschließend isoliert werden. Die ¹H-NMR-Analytik zeigte jedoch, dass nicht die erwartete Zielverbindung, sondern ein Nebenprodukt vorliegt. Die Signale vom 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on Grundgerüst im ¹H-NMR blieben unverändert, allerdings waren die Integrale im aliphatischen Bereich doppelt so groß wie erwartet und das charakteristische Signal des terminalen Alkinprotons war weiterhin erkennbar. Diese Beobachtungen sprechen dafür, dass nach der primären Sonogashira-Kupplung zusätzlich eine Glaser-Homokupplung stattfand, bei der zwei Alkinfragmente dimerisierten. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen begünstigen besonders Kupfer(I) und Luftsauerstoff diesen Prozess, sodass das isolierte Produkt nicht der geplanten Struktur entspricht (siehe Schema 3.56).



Schema 3.56: Glaser-Kupplung nach erfolgreicher Sonogashira-Kupplung.

Neben den Versuchen, 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on-Derivate durch rhodiumkatalysierte Polymerisation zugänglich zu machen, wurde auch die Anwendung der Suzuki-Kupplung als alternative Polymerisationsstrategie untersucht. Für die Umsetzung dieser Methode ist die Verwendung zweier komplementärer Monomertypen erforderlich. Zum einen ein bifunktionelles Monomer, das über zwei Halogenidsubstituenten verfügt, und zum anderen ein Monomer, das zwei Boronsäure- oder Boronsäureesterfunktionen trägt.^[198] Erst die Kombination dieser beiden Monomere ermöglicht die Ausbildung eines linearen, durch Suzuki-Kreuzkupplung gebildeten Polymerrückgrats.

Zunächst wurde das 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on-Derivat als erstes Monomer synthetisiert. Hierfür diente das bromierte 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (**3a**) als Ausgangsverbindung, das in mittels der entwickelten Ein-Topf-Heck-Suzuki-Sequenz mit Tribrombenzol zur Reaktion gebracht wurde. Auf diese Weise konnte ein bifunktionelles Monomer erhalten werden, das durch die zwei verbleibenden Bromsubstituenten das in der anschließenden Polymerisation eingesetzt werden kann. (Schema 3.57).

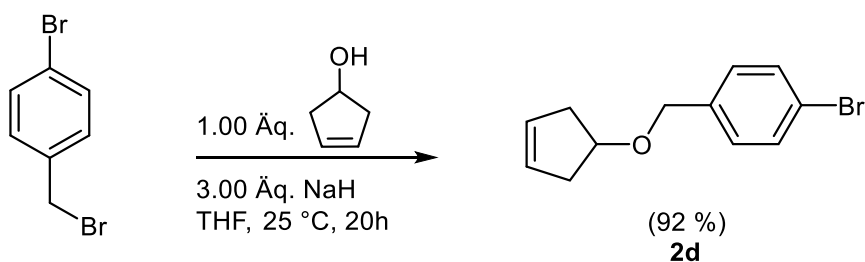


Schema 3.57: Synthese eines Monomers mittels Ein-Topf-Heck-Suzuki-Sequenz.

Unter den gewählten Reaktionsbedingungen konnte kein Umsatz festgestellt werden. Stattdessen fiel ein unlöslicher Feststoff an, der abfiltriert wurde. Allerdings war aufgrund der geringen Löslichkeit keine weiterführende Analytik möglich. Die beiden Bromsubstituenten begünstigen möglicherweise die Kristallinität und die Aggregationsneigung, wodurch die Zielverbindung unlöslich wird.

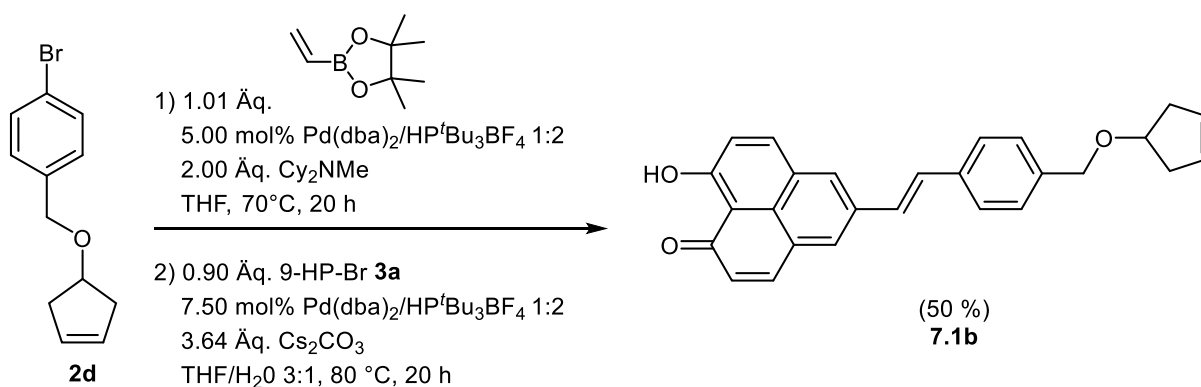
Die ROMP stellt eine effiziente Methode der Kettenpolymerisation dar, die insbesondere durch den Einsatz von Grubbs-I-Katalysatoren ermöglicht wird.^[93] Dieses Verfahren könnte auch für 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on-Derivate einen potenziellen Zugang zu funktionalisierten Polymeren bieten. Voraussetzung ist jedoch die Verfügbarkeit eines geeigneten Monomers, das die Ringöffnung und damit die fortlaufende Kettenverlängerung erlaubt.^[93] Als mögliches Edukt eignet sich beispielsweise ein cyclisches Olefin wie Cyclopenten, das aufgrund seiner Ringspannung besonders reaktiv gegenüber einer metathetischen Öffnung ist und damit als Ausgangspunkt für die Umsetzung im Rahmen der ROMP dienen kann.^[199]

Das in Schema 3.58 dargestellte Reaktionsprinzip folgt der Williamson-Ethersynthese, bei der Cyclopent-3-en-1-ol mit 1-Brom-4-(brommethyl)benzen zur Umsetzung gebracht wurde. Auf diese Weise konnte das gewünschte Produkt **2d** in einer hohen Ausbeute von 92 % isoliert werden. Mit dieser Verbindung liegt nun ein geeignetes Edukt vor, das sich aufgrund seiner strukturellen Merkmale für die anschließende ROMP besonders gut eignet und somit den Zugang zu funktionalisierten Polymeren auf Basis von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on eröffnet.



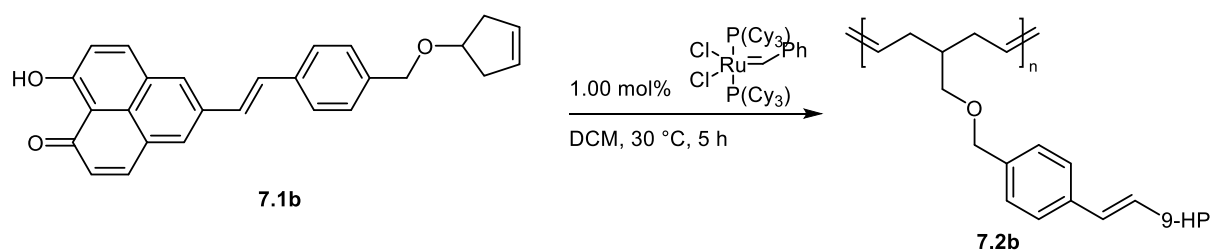
Schema 3.58: Synthese von Verbindung **2d** mittels Willinghamson-Ethersynthese.

Bevor die ROMP durchgeführt werden kann, wurde das zuvor erhaltene Produkt **2d** zunächst in der Ein-Topf-Heck-Suzuki-Sequenz mit 5-Brom-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-ons (**3a**) umgesetzt. Auf diese Weise ließ sich das benötigte Monomer **5i** gezielt synthetisieren, das durch die Kombination des Cyclopentenfragments mit dem elektronenziehenden Phenalenon-Gerüst die erforderlichen strukturellen Voraussetzungen für die nachfolgende ROMP erfüllt (Schema 3.59).



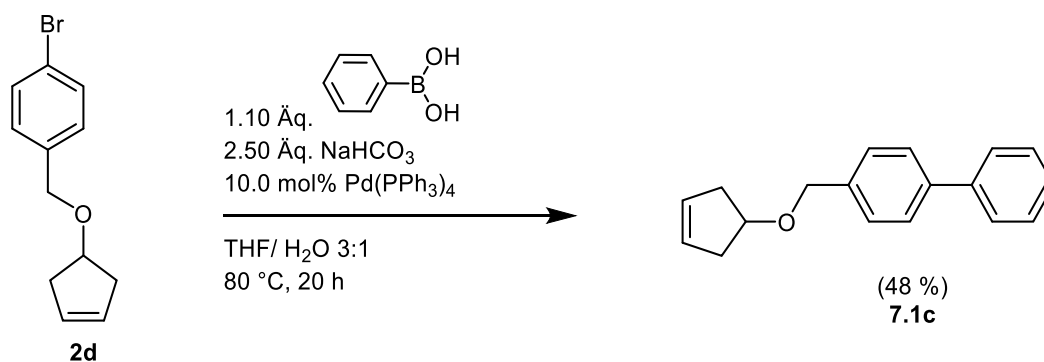
Schema 3.59: Synthese des Monomers **7.1b** mittels Ein-Topf-Heck-Suzuki-Sequenz.

Die Verbindung **7.1b** wurde als orangener Feststoff in einer Ausbeute von 50 % erhalten. Trotz dieses zunächst zufriedenstellenden Ausbeute gelang es jedoch nicht, das Produkt in analytisch reiner Form zu isolieren. Mehrfache Umkristallisationsversuche sowie eine erneute säulenchromatographische Reinigung über Polyamid mit Methanol als Eluent führten zwar zu einer teilweisen Verbesserung der Reinheit, beseitigten die Verunreinigungen jedoch nicht vollständig. Aufgrund der unzureichenden Reinheit war eine Weiterverwendung des Monomers für die geplanten ROMP-Versuche nur eingeschränkt möglich (siehe Schema 3.60). Infolgedessen konnte unter den gewählten Bedingungen keine Polymerisation beobachtet und somit kein Polymer erhalten werden.



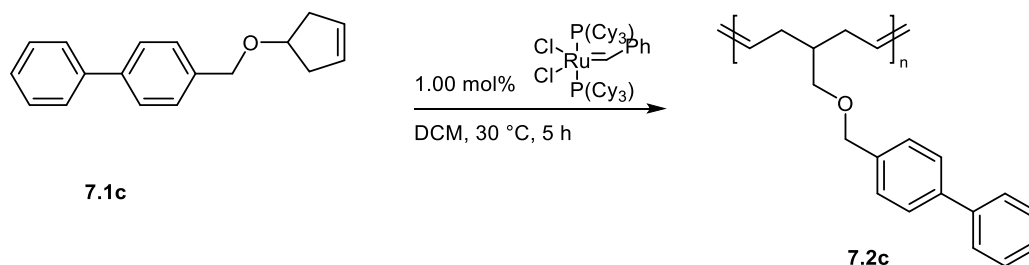
Schema 3.60: Polymerisation von Verbindung **7.1b**.

Um die Methode dennoch etablieren zu können, wurde auf ein vereinfachtes Modellsystem zurückgegriffen. Hierzu wurde die Verbindung **2d** mittels Suzuki-Kupplung mit Benzolboronsäure umgesetzt, wodurch das Monomer 4-((cyclopent-3-en-1-yloxy)methyl)-1,1'-biphenyl (**7.1c**) mit einer Ausbeute von 48 % isoliert werden konnte (siehe Schema 3.61).



Schema 3.61: Synthese des Monomers **7.1c** mittels Suzuki-Kupplung.

Anschließend wurde die Verbindung **7.1c** unter identischen Bedingungen mithilfe eines Grubbs-Katalysators der ROMP unterzogen (siehe Schema 3.62).



Schema 3.62: Polymerisation von Verbindung **7.1c**.

Mittels des vereinfachten Modellsystem konnte ein Polymer isoliert werden. Die Analyse mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) ergab einen M_n von ~ 60500 Da und M_w von ~ 72400 Da, sowie eine Dispersität von $D = \sim 1.2$. Die niedrige Dispersität weist auf eine gut kontrollierte Polymerisation hin, was die Eignung der ROMP unter den gewählten Bedingungen für die Herstellung definierter Polymerstrukturen eindrucksvoll bestätigt.

3.3.2.2 Synthese von Bis(9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on)-Derivate

Eine mögliche Alternative zu den Polymeren stellen Bis(9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on)-Derivate dar. Solche Verbindungen könnten ähnlich wie Polymere als molekulare Linker zwischen Metallzentren, wie etwa Palladium, fungieren und dadurch eine Vernetzung erzeugen, die für weiterführende Untersuchungen im Bereich der organischen Elektronik von besonderem Interesse ist (siehe Abb. 3.46).^[36-39, 44] Im Vergleich zu hochmolekularen Polymeren besitzen diese diskreten Bis-Derivate den Vorteil einer klar definierten Struktur und einer reproduzierbaren Synthese, was ihre Charakterisierung erheblich erleichtert. Darüber hinaus lassen sich Löslichkeit und elektronische Eigenschaften gezielter variieren, indem unterschiedliche Brückeneinheiten oder Substituenten eingeführt werden. Bis(9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on)-Derivate könnte daher ebenfalls als strukturpräzise, gut modifizierbare Modelle dienen, die ähnliche elektronische Eigenschaften wie Polymere aufweisen, gleichzeitig aber eine größere Kontrolle über molekulare Architektur und Funktionalität ermöglichen.^[36-39, 44]

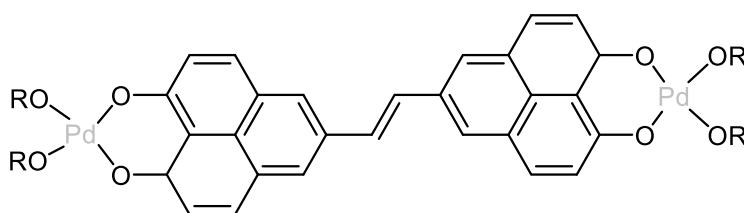
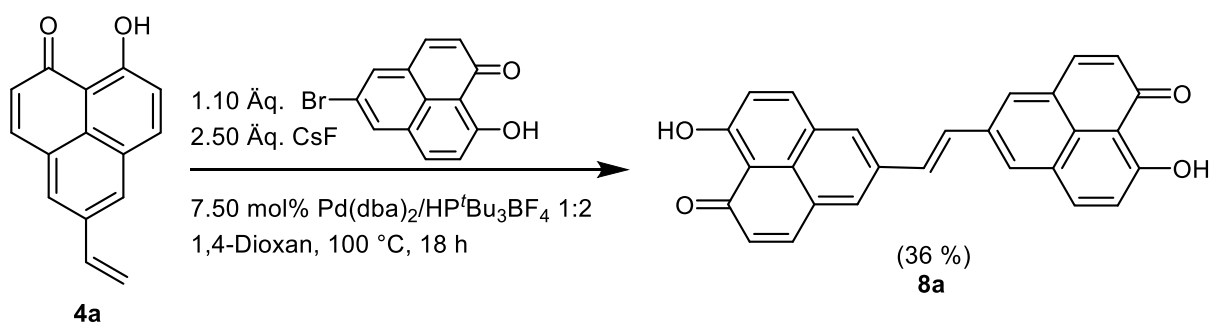


Abb. 3.46: Beispiel eines Bis(9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on)-Derivats.

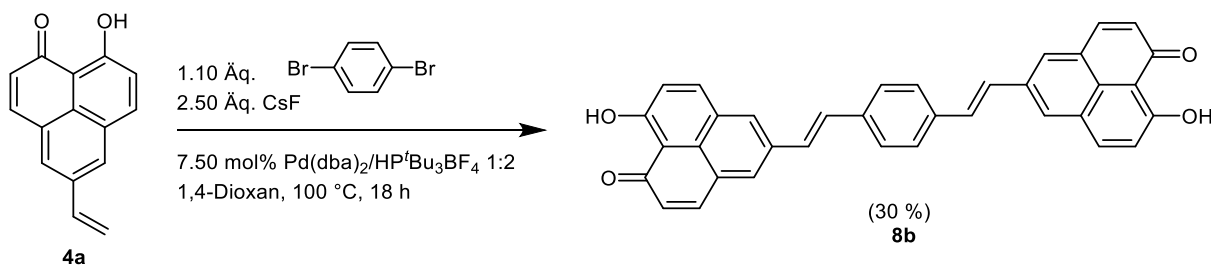
Für eine erste Synthese derart neuartiger Konjugate wurde zunächst der Ansatz verfolgt, eine möglichst einfache Modellverbindung herzustellen. Hierzu wurden die Verbindungen **3a** und **4a** in einer Heck-Reaktion zu Verbindung **8a** umgesetzt (siehe Schema 3.63).



Schema 3.63: Synthese von Verbindung **8a** mittels Heck-Reaktion.

Obwohl das Produkt **8a** vollständig unlöslich in den gängigen organischen Lösungsmitteln ist konnte es mit einer Ausbeute von 36 % isoliert werden. Aufgrund der eingeschränkten Löslichkeit ist nicht auszuschließen, dass das Material noch katalytische Rückstände enthält. Eine zweifelsfreie Zuordnung gelang daher ausschließlich über die Massenspektrometrie. Die beobachtete Unlöslichkeit von Verbindung **8a** wird auf das starre und planare Linker-System zwischen den beiden 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on-Einheiten zurückgeführt.^[159-161, 164-165]

Um diese Einschränkung zu überwinden, erschien es naheliegend, ein ausgedehnteres π -konjugiertes Brückensystem zwischen den Akzeptoren einzuführen. Zu diesem Zweck wurde 1,6-Dibrombenzol als Linker in Kombination mit Verbindung **4a** ausgewählt und unter Bedingungen einer Heck-Reaktion umgesetzt. (Schema 3.64).



Schema 3.64: Synthese von Verbindung **8b** mittels Heck-Reaktion.

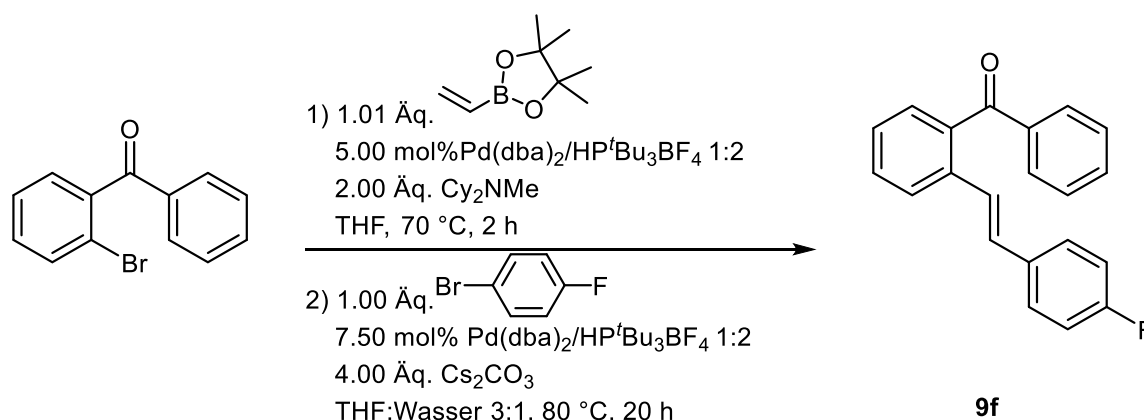
Auch bei der Umsetzung zu Verbindung **8b** stellte die eingeschränkte Löslichkeit ein zentrales Problem bei der Aufarbeitung dar, sodass die Identifizierung erneut ausschließlich mithilfe der Massenspektrometrie erfolgte. Im Gegensatz zu Verbindung **8a** ließ sich jedoch in DMSO eine geringe, wenn auch unzureichende Löslichkeit nachweisen, die allerdings für eine Aufnahme aussagekräftiger ¹H-NMR-Spektren nicht ausreichte.

3.3.3 Benzophenon

3.3.3.1 Anpassung der Heck-Vinylierung-Suzuki-Arylierung-Ein-Topf-Synthese für Synthese von Benzophenon-Derivaten

Nach der erfolgreichen Etablierung der Ein-Topf-Heck-Vinylierung-Suzuki-Arylierung-Sequenz wurde die Methodik gezielt auf *ortho*-Benzophenon-Derivate übertragen und speziell für die Substanzklasse weiter optimiert.

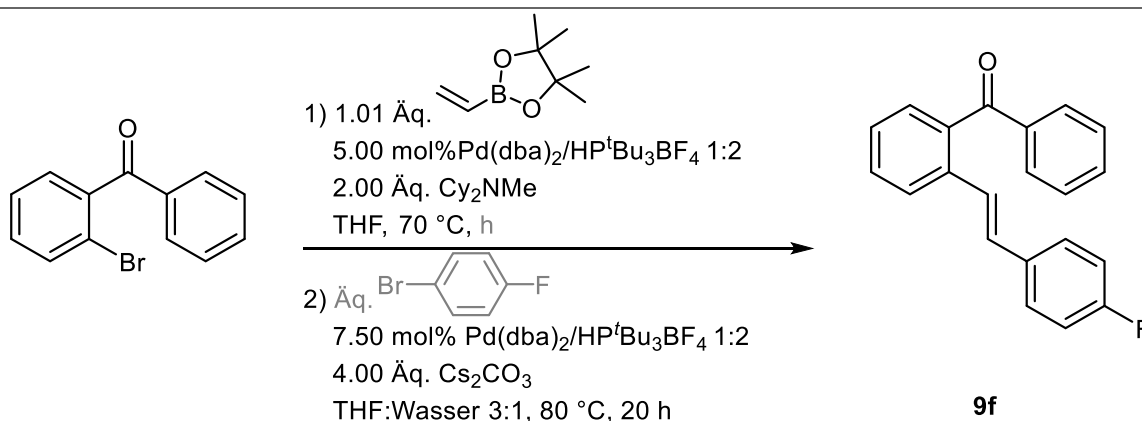
Zur gezielten Optimierung der Ein-Topf-Heck-Vinylierung-Suzuki-Arylierung-Sequenz wurde 2-Brombenzophenon als Arylhalogenidkomponente für die Heck-Reaktion und 4-Bromfluorbenzol als Arylhalogenidkomponente für die nachfolgende Suzuki-Kupplung ausgewählt. Die Wahl von 4-Bromfluorbenzol erfolgte dabei aufgrund der analytischen Vorteile, da der Reaktionsfortschritt und der Umsatz des Produkts **9f** mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie präzise und reproduzierbar verfolgt werden konnte (siehe Schema 3.65).



Schema 3.65: Synthese von *ortho*-Vinylen-substituierten Benzophenon **9f** mittels der Heck-Vinylierung–Suzuki-Arylierung-Ein-Topf-Sequenz.

Als ersten Schritt der Optimierungsstudie erfolgte eine Anpassung der Reaktionszeiten der Heck-Reaktion und die eingesetzten Äquivalente der Arylhalogenidkomponente für die Suzuki-Kupplung, um eine möglichst effiziente Umsetzung des 2-Brombenzophenons zu erreichen (siehe Tabelle 3.23).

Tabelle 3.23: Optimierungsstudie (Reaktionszeit, Äq. 4-Bromfluorbenzol) der Ein-Topf-Sequenz.



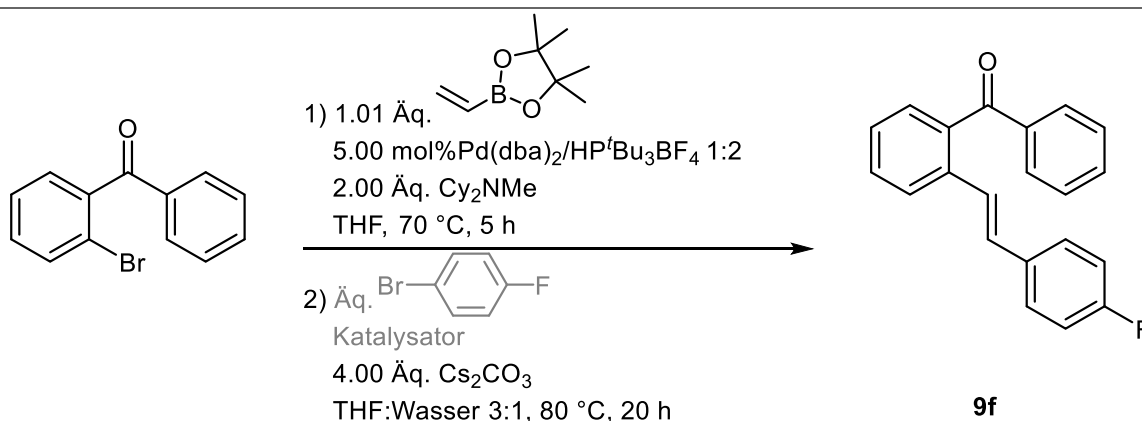
Nr.	4-Bromfluorbenzol	Dauer	Ausbeute ^[a]
1	2.00 Äq.	6 h	72 %
2	1.00 Äq.	5 h	85 %
3	1.00 Äq.	4 h	78 %
4	1.00 Äq.	2 h	35 %

^[a] Ausbeute mittels ¹⁹F-NMR-Spektroskopie bestimmt.

Aus den in Tabelle 3.23 dargestellten Ergebnissen geht hervor, dass Ansatz Nr. 2 unter den geprüften Bedingungen die höchste Effizienz aufwies und daher, als optimale Reaktionsführung identifiziert wurde. Eine Verkürzung der Heck-Reaktion erwies sich dagegen als ungünstig. So führte eine Reaktionszeit von 4 Stunden (siehe Tabelle 3.23, Ansatz Nr. 3) lediglich zu einer Ausbeute von 78 %, während eine drastische Verkürzung auf 2 Stunden (siehe Tabelle 3.23, Ansatz Nr. 4) die Produktbildung auf 35 % reduzierte. Während Ansatz Nr. 1 mit einer Ausbeute von 72 % lediglich moderate Ergebnisse lieferte, konnte durch die gezielte Reduktion der eingesetzten Äquivalente von 4-Bromfluorbenzol sowie eine moderat verkürzte Reaktionszeit der Heck-Reaktion in Ansatz Nr. 2 (siehe Tabelle 3.23) eine signifikante Steigerung der Produktbildung auf 85 % erreicht werden.

Darauf aufbauend wurden die Optimierungsparameter für der Suzuki-Kupplung gezielter modifiziert. Dabei erfolgte insbesondere eine Variation der Katalysatormenge sowie erneut der eingesetzten Äquivalente von 4-Bromfluorbenzol, um die Effizienz des Kupplungsschrittes weiter zu verbessern und die Bildung unerwünschter Nebenprodukte zu minimieren (siehe Tabelle 3.24).

Tabelle 3.24: Optimierungsansätze von der Suzuki-Kupplung in der Ein-Topf-Sequenz.



Nr.	4-Bromfluorbenzol	Katalysator ^[a] (mol%)	Ausbeute ^[b]
1	1.00 Äq.	7.50	92 %
2	2.00 Äq.	5.00	53 %
3	1.00 Äq.	0.00	85 %

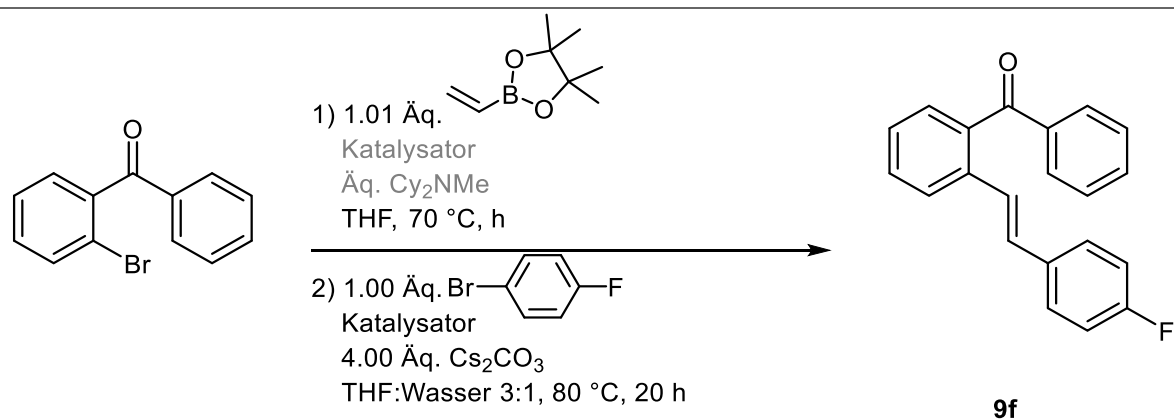
^[a] Pd(dba)₂/HP^tBu₃BF₄ 1:2

^[b] Ausbeute mittels ¹⁹F-NMR-Spektroskopie bestimmt.

Eine zusätzliche Zugabe des Katalysators im zweiten Schritt führte zwar zu einer leichten Steigerung der Ausbeute um etwa 7 % (siehe Tabelle 3.24, vgl. Eintrag Nr.1 und Nr. 2). Der geringe Unterschied liegt innerhalb der begrenzten Genauigkeit der ¹⁹F-NMR-basierten Ausbeutebestimmung und ist daher als vernachlässigbar einzustufen. Aus ökonomischer und ökologischer Perspektive ist daher der Verzicht auf eine erneute Katalysatorzugabe gerechtfertigt, da der geringe Zugewinn in keinem angemessenen Verhältnis zum erhöhten Ressourcenverbrauch steht.

Vor diesem Hintergrund wurde geprüft, ob eine Anpassung der Katalysatormenge im initialen Reaktionsschritt eine signifikante Beeinflussung der Gesamtreaktion ermöglicht und damit eine effizientere Nutzung der Palladiumspezies bewirken könnte (siehe Tabelle 3.25).

Tabelle 3.25: Optimierungsansätze von der Heck-Reaktion in der Ein-Topf-Sequenz.



Nr.	Base	Katalysator ^[a] (mol%)	Ausbeute ^[b]
1	2.00 Äq.	10.00	71 %
2	2.00 Äq.	7.50	79 %
3	2.00 Äq.	5.00	85 %
4	1.50 Äq.	5.00	77 %

^[a] Pd(dba)₂/HP^tBu₃BF₄ 1:2

^[b] Ausbeute mittels ¹⁹F-NMR-Spektroskopie bestimmt.

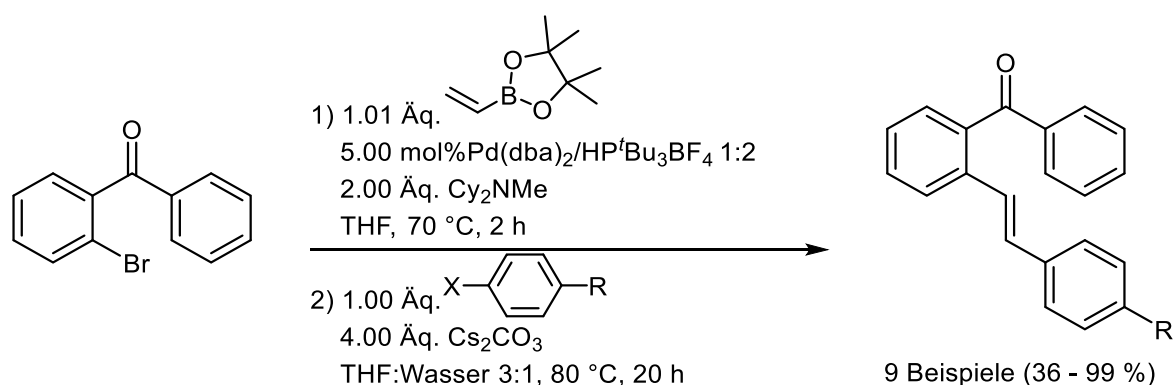
Die in Tabelle 3.25 dargestellten Ergebnisse verdeutlichen den signifikanten Einfluss der Katalysatorkonzentration und der Äquivalente an Base auf die Effizienz der Kupplungsreaktion. Bei 2.00 Basenäquivalent resultierte eine Katalysatorbeladung von 10.00 mol% (siehe Tabelle 3.25, Eintrag Nr. 1) in einer moderaten Ausbeute von 71 %. Eine Reduktion der Katalysatormenge auf 7.50 mol% (siehe Tabelle 3.25, Eintrag Nr. 2) führte unter sonst identischen Bedingungen zu einer gesteigerten Ausbeute von 79 %. Die höchste Effizienz wurde bei einer Katalysatorkonzentration von 5.00 mol% beobachtet (siehe Tabelle 3.25, Eintrag Nr.3). Unter den gewählten Bedingungen wurde eine Ausbeute von 85 % erzielt, was als optimal einzustufen ist.

Eine weitere Reduktion der Menge an Base auf 1.50 Äquivalente bei gleichbleibender Katalysatormenge von 5.00 mol% (siehe Tabelle 3.25, Eintrag Nr. 4) führte hingegen zu einem Rückgang der Ausbeute auf 77 %. Die Daten belegen, dass eine Katalysatorbeladung von 5.00 mol% bei 2.00 Äquivalenten Base die optimalen Reaktionsbedingungen darstellen, um eine hohe Ausbeute bei gleichzeitig reduziertem Katalysatoreinsatz zu gewährleisten.

3.3.3.2 Synthese von *ortho*-Vinylen-substituierten Benzophenonen (9)

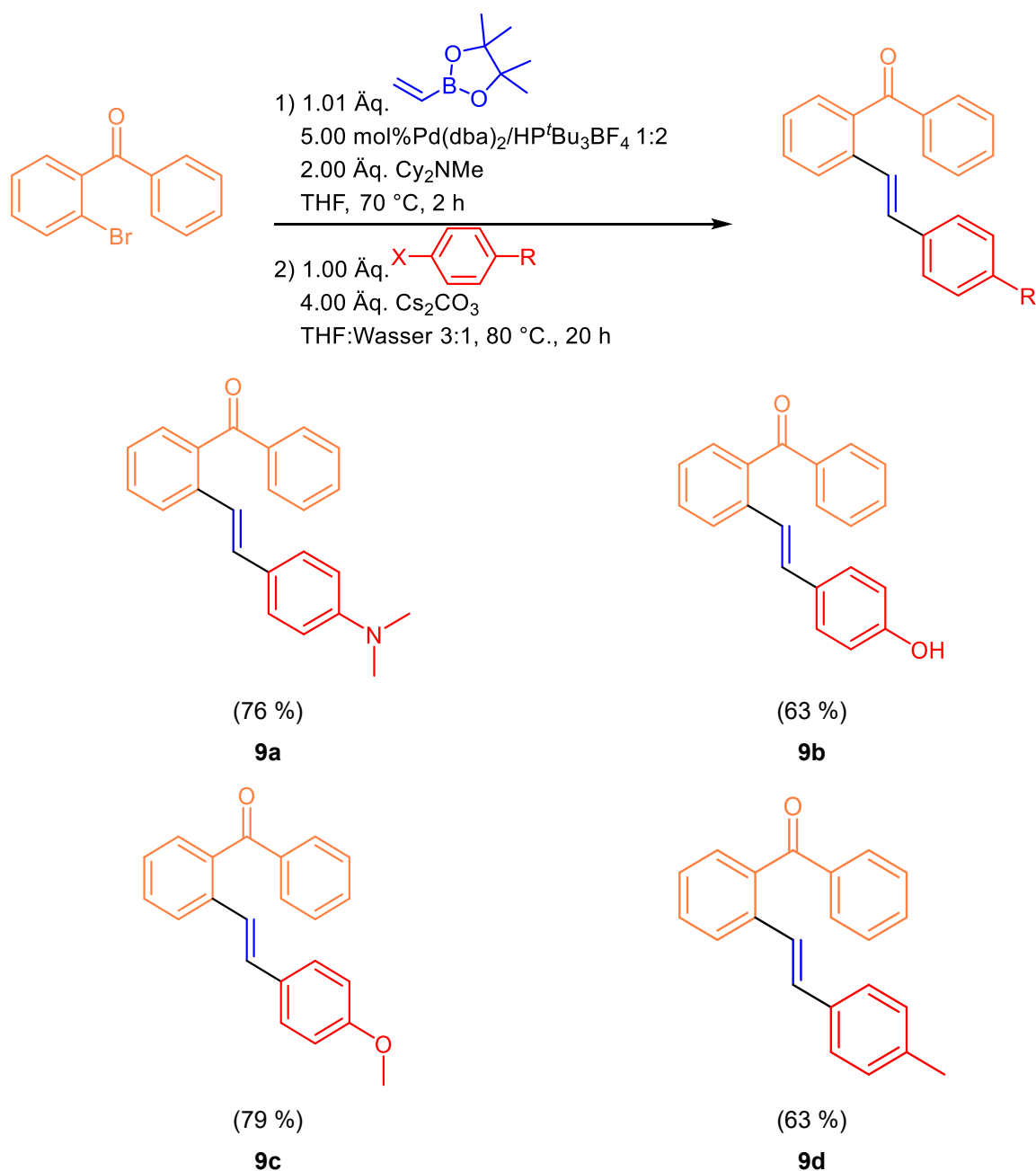
Nach erneuter Optimierung der Ein-Topf-Heck-Vinylierung-Suzuki-Arylierung-Sequenz, welche gezielt auf *ortho*-Benzophenon-Derivate angepasst wurde, sollte die Ein-Topf-Sequenz für die Darstellung weiterer Derivate eingesetzt werden, um die Methode zu etablieren und eine vielseitige Substanzbibliotheken aufzubauen. Im Mittelpunkt stand hierbei die Synthese verschiedener *ortho*-Vinylen-substituierter Benzophenon-Derivate (Schema 3.66), da die Verbindungsklasse nicht nur durch ihre strukturelle Diversität bedeutsam ist, sondern vor allem aufgrund ihrer ausgeprägten photophysikalischen Eigenschaften von besonderem Interesse ist.^[48] Benzophenone zeichnen sich durch eine starke Absorption im ultravioletten Bereich und eine hohe Effizienz bei der Bildung langlebiger Triplett-Zustände aus, wodurch sie in einer Vielzahl von Anwendungen wie zum Beispiel als Photoinitiatoren, UV-Absorber oder Sensibilisatoren eingesetzt werden können.^[48-49, 147]

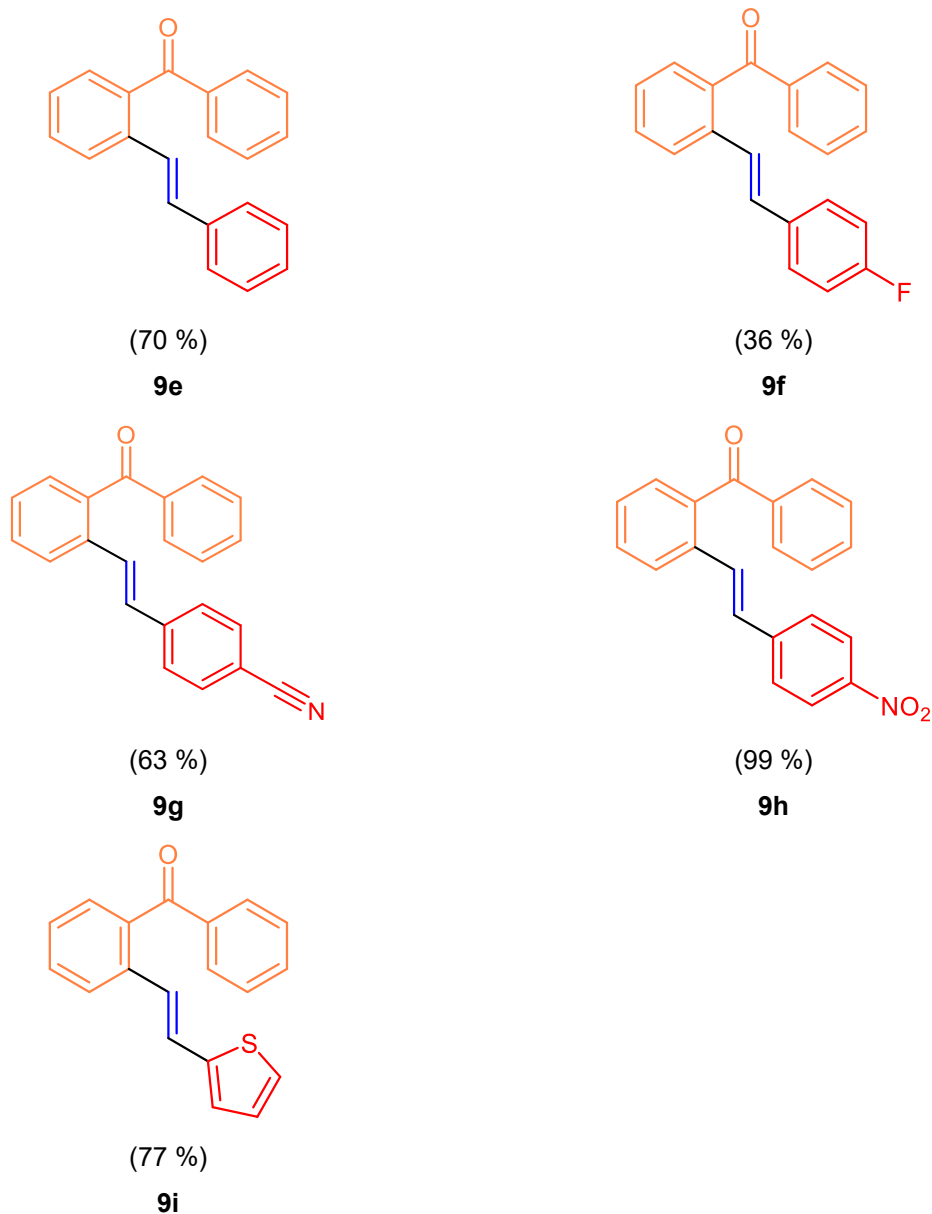
Durch das Einbringen von Vinylen-Brücken in *ortho*-Position wird das π -konjugierte System des Benzophenons erweitert und die Planarität erhöht, was zu einer verstärkten elektronischen Kopplung zwischen den aromatischen Fragmenten führen kann.^[159-161, 164-165] Die strukturelle Modifikation eröffnet den Zugang zu neuen Donor-Akzeptor-Systemen, deren Absorptions- und Emissionseigenschaften gezielt durch elektronische Substituenteneffekte variiert werden können. Das ermöglicht eine detaillierte Untersuchung substituentenabhängiger Struktur-Eigenschafts-Beziehungen innerhalb der Stoffklasse.



Schema 3.66: Synthese von *ortho*-Vinylen-substituierten Benzophenonen mittels Ein-Topf-Heck-Vinylierung-Suzuki-Arylierung-Sequenz.

Insgesamt konnten neun neue, nicht literaturbekannte Verbindungen erfolgreich synthetisiert werden (siehe Schema 3.67). Die isolierten Ausbeuten der einzelnen Verbindungen liegen im Bereich von 36 % bis 99 %. Im Gegensatz zur Synthese der 5-Vinylen-substituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-one (**5**) (siehe Kapitel 3.3.1.5) zeigt sich im Hinblick der Ausbeuten, keine signifikanten substratspezifischen Unterschiede, was auf eine hohe Reproduzierbarkeit hinweist.





Schema 3.67 Literaturunbekannte *ortho*-Vinylene-substituierte Benzophenone (**9**) die mittels Ein-Topf-Heck-Vinylierung-Suzuki-Arylierung-Sequenz synthetisiert wurden.

Die Strukturen von *ortho*-Vinylene-substituierten Benzophenonen (**9**) wurden durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie Massenspektroskopie eindeutig charakterisiert. Die Methyl-, Methylen- und Methin-Gruppen sowie die quartären Kohlenstoffkerne im ^{13}C -NMR-Spektrum konnten mithilfe von DEPT-135-Spektren zugeordnet werden. Darüber hinaus wurden für die Verbindungen, die in der Literatur noch nicht beschrieben waren, auch IR-Spektren und Elementaranalysen aufgenommen.

3.3.3.3 Strukturaufklärung von *ortho*-Vinylen-substituierten Benzophenonen (9)

Als repräsentatives Beispiel zur strukturellen Charakterisierung von *ortho*-Vinylen-substituierten Benzophenonen (9) wurde die Verbindung **9g** herangezogen. Das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung zeigt die für die Stoffklasse typischen Signalbereiche und Kopplungsmuster, die eine eindeutige Zuordnung der Protonen ermöglichen (siehe Abb. 3.47).

Das Proton (1) erscheint stark tieffeldverschoben bei einer chemischen Verschiebung von δ 7.98 und zeigt infolge einer ³J_{HH}-Kopplung mit dem benachbarten Proton (2) ein charakteristisches Dublett mit einer Kopplungskonstante von ³J_{HH} = ~ 7.0 Hz. Das Multiplett im Bereich von δ 7.85–7.75 kann den aromatischen Protonen (9) und (13) zugeordnet werden. Weitere aromatische Signale bzw. ein weiteres Multiplett befinden sich im Bereich von δ 7.72–7.56, die den Protonen (2, 3, 4, 10, 11 und 12) entsprechen. Das Multiplett bei δ 7.54 - 7.45 wird den Protonen (18, 19, 21 und 22) zugeordnet, die sich in *para*- und *meta*-Positionen zu elektronenziehenden Substituenten befinden. Besonders charakteristisch für die Vinylensubstitution sind die beiden Dubletts bei δ 7.34 und δ 7.35, die den Protonen (15) und (16) der Vinylen-Einheit zugeordnet werden. Die beobachteten Kopplungskonstanten von ³J_{HH} = ~ 20.0 Hz weisen auf eine ausgeprägte *trans*-Konfiguration der C-C-Doppelbindung hin, die mit einer effizienten Konjugation zwischen der Vinylen-Brücke und dem aromatischen System des Benzophenons einhergeht. Das Signalmuster bestätigen die erfolgreiche Einbringung der Vinylgruppe in *ortho*-Position des Benzophenon-Grundgerüsts und stehen exemplarisch für die gesamte Klasse der dargestellten vinylsubstituierten Derivate.

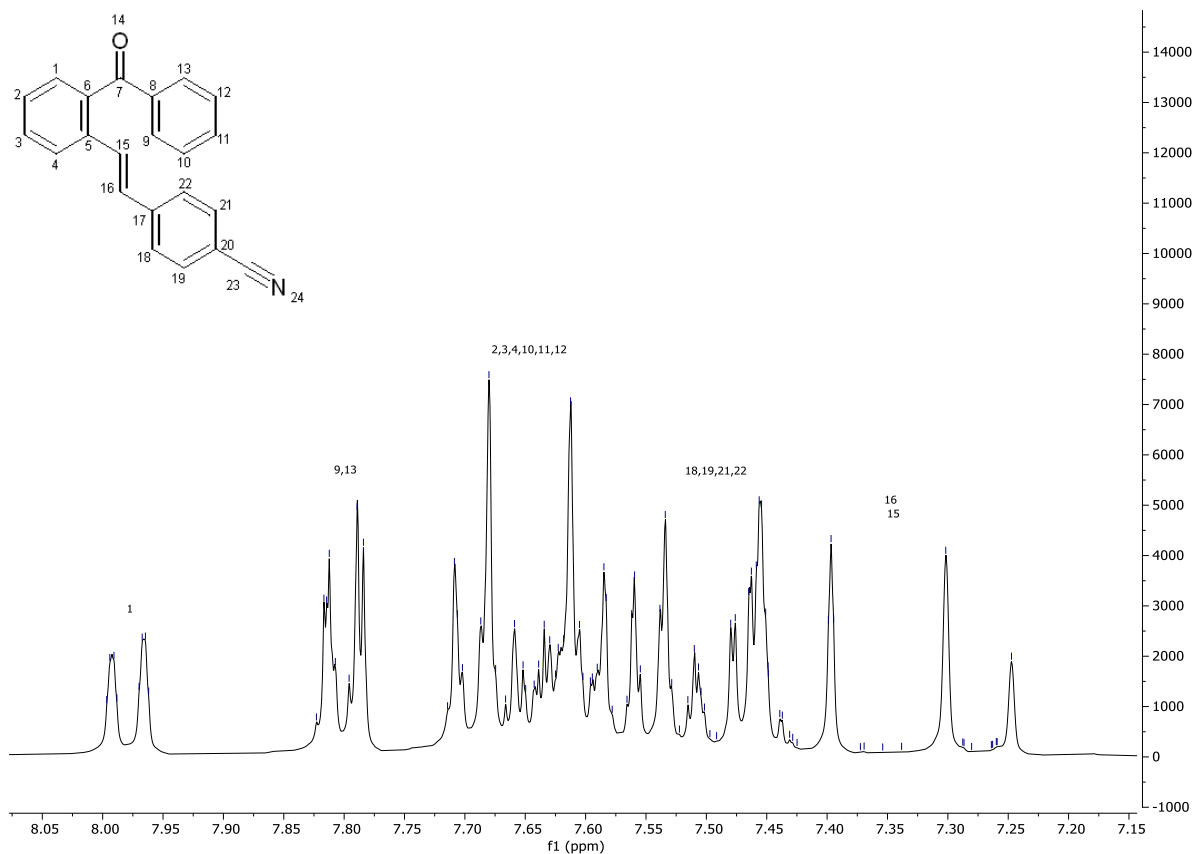


Abb. 3.47: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **9g** (300 MHz, Aceton-d₆, 298 K)

Im ¹³C-NMR-Spektrum von *ortho*-Vinylen-substituierten Benzophenonen (**9g**) lassen sich charakteristische Signale identifizieren, die den strukturell relevanten Kohlenstoffzentren eindeutig zugeordnet werden können (siehe Abb. 3.48).

Der stark ins tieffeldverschobene quartäre Kohlenstoffkern (7) bei δ 198.02 ppm bestätigt die Zuordnung der Carbonylgruppe und repräsentiert das typische Signal des Ketokohlenstoffkern. Weitere quartäre Kohlenstoffsignale sind bei δ 142.63 ppm (6) und δ 139.44 ppm (8) zu beobachten, deren Entschirmung durch die elektronenziehende Wirkung der benachbarten Carbonylgruppe verursacht wird. Auch der Kohlenstoffkern (5) mit einer chemischen Verschiebung von δ 138.75 ppm sowie (17) mit δ 136.56 ppm zeigen eine vergleichbare Tieffeldverschiebung, das auf eine erweiterte Konjugation innerhalb des aromatischen Systems hinweist.

Ein weiteres quartäres Signal tritt bei δ 119.36 ppm (23) auf, während der am stärksten hochfeldverschobene quartäre Kohlenstoffkern bei δ 111.64 ppm (20) erscheint. Im Bereich von δ 125–135 ppm befinden sich zahlreiche CH-Signale, die den aromatischen Protonen benachbarten Kohlenstoffkern zugeordnet werden können.

Aufgrund der Signalüberlagerung in diesem Bereich ist eine eindeutige Differenzierung einzelner Positionen jedoch erschwert. Besonders aussagekräftig für die Strukturaufklärung sind die Signale bei δ 133.32 ppm (9 und 13), δ 130.83 ppm (10 und 12), δ 129.52 ppm (19 und 21) sowie δ 128.10 ppm (18 und 22), da es sich hierbei jeweils um symmetrisch äquivalente CH-Kohlenstoffkerne handelt. Das beobachtete chemische Verschiebungsmuster steht im Einklang mit der erwarteten elektronischen Struktur von *ortho*-Vinylen-substituierten Benzophenonen (**9g**). Insbesondere die deutliche Tieffeldverschiebung des Carbonylkohlenstoffs sowie der benachbarten aromatischen Kohlenstoffkern spiegelt die starke Konjugation zwischen der Carbonylgruppe und der Vinylen-Einheit wider, wodurch die charakteristische Delokalisierung innerhalb des π -Systems der Verbindung bestätigt wird.

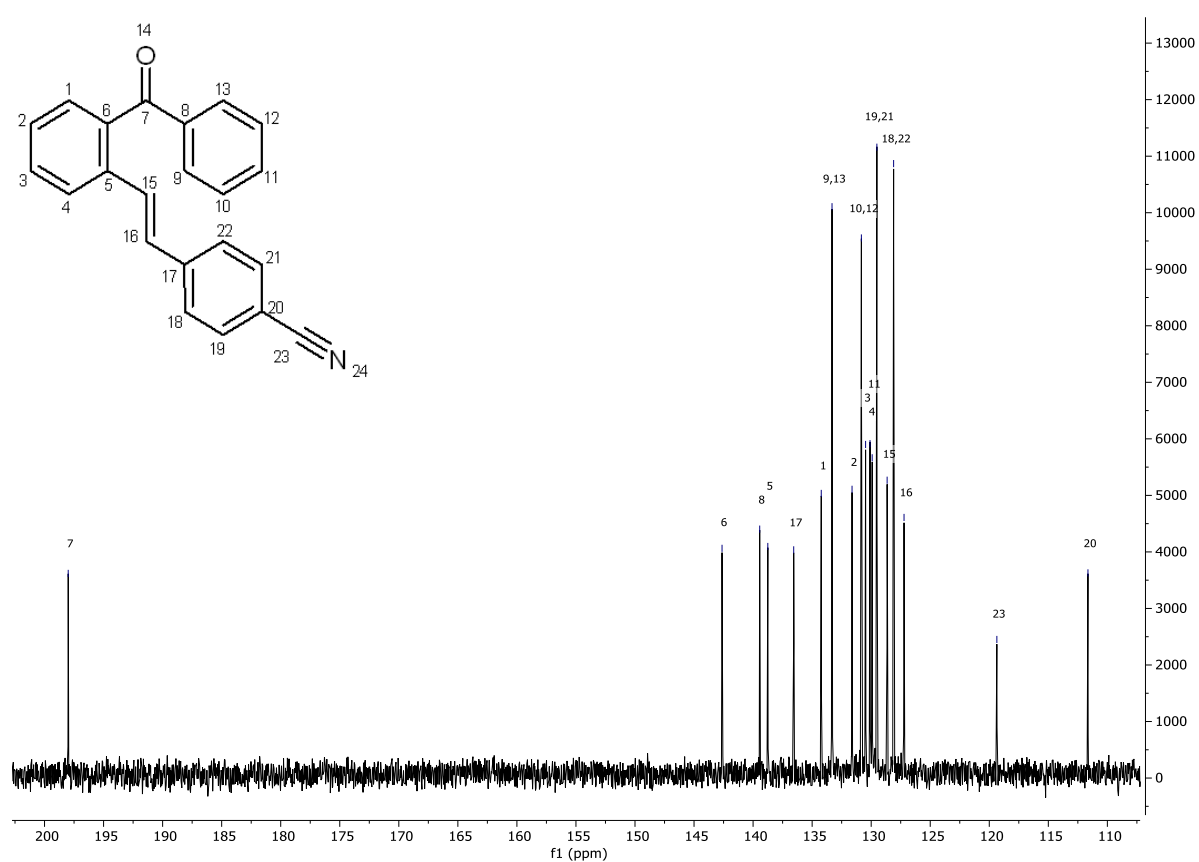
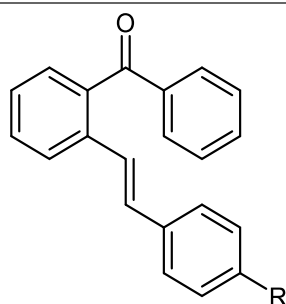


Abb. 3.48: ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **9g** (75 MHz, Aceton- d_6 , 298 K)

3.3.3.4 Photophysikalische Eigenschaften von *ortho*-Vinylen-substituierten Benzophenonen

Ortho-Vinylen-substituierte Benzophenone **9** erscheinen in Lösung überwiegend farblos bis blassgelb und zeigen unter UV-Bestrahlung nur eine schwache, teils keine erkennbare Fluoreszenz. Vor diesem Hintergrund wurden die elektronischen Eigenschaften systematisch mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht, um sowohl den elektronischen Grundzustand als auch die angeregten Zustände quantitativ zu charakterisieren. Im Mittelpunkt standen die Lage der Absorptions- und Emissionsmaxima, die Bestimmung der molaren Extinktionskoeffizienten, sowie der Stokes-Verschiebungen und absoluten Fluoreszenzquantenausbeuten (siehe Tabelle 3.26). Die Emissionsspektren wurden in Dichlormethan bei Raumtemperatur aufgenommen, wobei die Anregung jeweils im Bereich des längstwelligen Absorptionsmaximums erfolgte. Die Untersuchung erlaubt eine präzise Bewertung der Substituenteneinflüsse entlang der *ortho*-Vinylen-Achse und liefert Struktur–Eigenschafts-Beziehungen innerhalb der Derivate.

Tabelle 3.26: Photophysikalische Eigenschaften von *ortho*-Vinylen-substituierte Benzophenonen **9**.



Produkt	R	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ [nm] ^[a] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{\max, \text{em}}$ [nm] ^[b] (Φ) ^[c]	$\Delta\tilde{\nu}_s$ ^[d] [cm ⁻¹]
9a	NMe ₂	248 (22200), 360 (20800)	614 (0.00)	11500
9b	OH	249 (17000), 325 (17300)	485 (0.00)	10200
9c	OMe	248 (18400), 319 (18850)	500 (0.00)	11300
9d	CH ₃	253 (21400), 303 (21400)	460 (0.00)	11200
9e	H	253 (16900), 290 (12200)	450 (0.00)	12200
9f	F	256 (26400), 285 (25000)	– (0.00) ^[e]	–
9g	CN	240 (22200), 318 (32100)	– (0.00) ^[e]	–
9h	NO ₂	247 (22200), 350 (22200)	– (0.00) ^[e]	–
9i	Thiophen	251 (17300), 324 (17500)	476 (0.00)	9700

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, 293 K, $c(\mathbf{9}) = 10^{-5}$ M.

^[b] Aufgenommen in CH₂Cl₂, 293 K, $c(\mathbf{9}) = 10^{-6}$ M.

^[c] Absolute Fluoreszenzquantenausbeute aufgenommen in CH₂Cl₂, 293 K, $c(\mathbf{9}) = 10^{-6}$ M.

^[d] $\Delta\tilde{\nu}_s = \frac{1}{\lambda_{\max, \text{abs}}} - \frac{1}{\lambda_{\max, \text{em}}}$ [in cm⁻¹].

^[e] Keine Emission detektierbar.

Die *ortho*-Vinylen-substituierten Benzophenone **9** weisen in den optimierten S_0 -Strukturen (siehe Kapitel 3.3.3.6) entlang der Substituent-Vinylen-Carbonyl-Achse eine weitgehend planare Geometrie auf (siehe Abb. 3.49). Der kleine Torsionswinkel von $\theta = 1.3^\circ$ zwischen dem substituierten Phenylring, der Vinylenbrücke und dem carbonyltragenden Arylfragment ermöglichen eine effiziente Konjugation der beteiligten π -Systeme.^[159-161, 164-165] Die *ortho*-Vinylen-Verknüpfung fördert somit eine wirksame konjugative Delokalisierung und vermittelt eine ausgedehnte Delokalisierung über das Stilben-Gerüst. Die geometrische Anordnung schafft die strukturelle Grundlage für die intramolekulare Ladungstransfereigenschaften.^{[159-161,}

164-165]

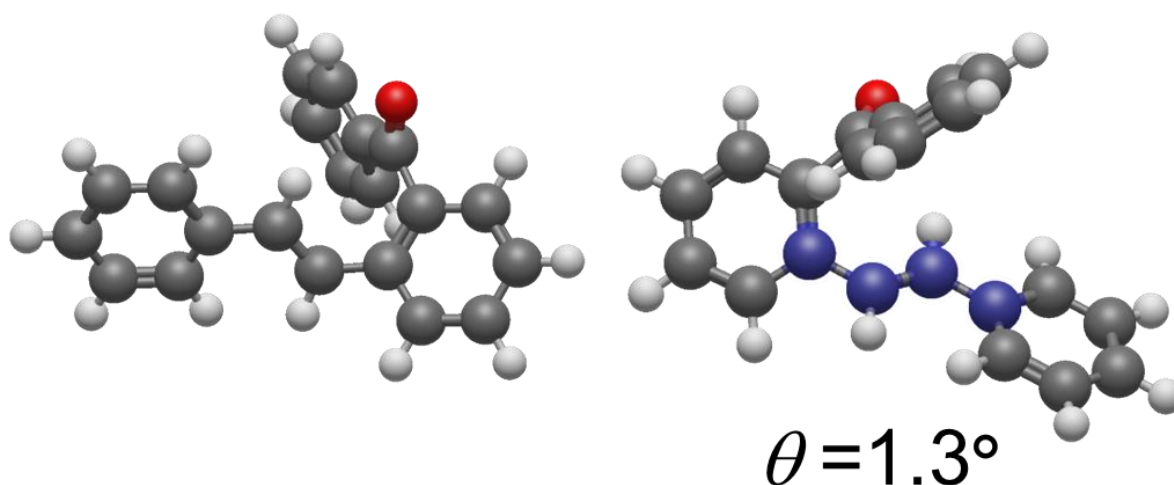


Abb. 3.49: Optimierter Grundzustand und Torsionswinkel θ (blaue markierte Kohlenstoff-Atome) der Verbindung **9e** unter Verwendung des PCM mit Dichlormethan als Lösungsmittel (Gaussian 16, CAM-B3LYP/6-31G*, PCM CH₂Cl₂).

Die Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften der *ortho*-Vinylen-substituierten Benzophenone **9** (siehe Abb. 3.50) zeigt ein konsistentes Absorptionsverhalten mit jeweils zwei Banden. Alle Verbindungen besitzen eine kurzwellige, Substituenten unspezifische Bande bei etwa 248 - 256 nm mit moderaten molaren Extinktionskoeffizienten und eine zweite, deutlich substituentenabhängige Bande im Bereich von ca. 285 - 360 nm. Letztere weist molare Extinktionskoeffizienten zwischen etwa 12200 und 32100 $M^{-1}cm^{-1}$ auf, die intensitäts- wie lagenmäßig dem erlaubten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Zugang des Benzophenon-Chromophors zuzuordnen ist.^[48] Die unsubstituierte Referenz **9e** (R = H) dient hierbei als Vergleichsmaßstab und zeigt die längerwellige Bande bei 290 nm ($12200 M^{-1}cm^{-1}$), was die Grundcharakteristik des Systems ohne zusätzliche elektronische Substituenteneffekte widerspiegelt.

Starke Donoren führen zu ausgeprägten bathochromen Verschiebungen der Absorptionsmaxima bei Betrachtung der zweiten Bande, wie Verbindung **9a** (R = NMe₂, 360 nm) verglichen mit Verbindung **9e** (R = H 290 nm) eindrücklich belegt. Schwächere Donoren verschieben die zweite Bande moderater bathochrom, erkennbar an Verbindung **9b** (R = OH, 325 nm), Verbindung **9c** (R = OMe, 319 nm) und Verbindung **9d** (R = CH₃, 303 nm). Elektronenziehende Gruppen zeigen ein differenziertes Verhalten. Die zweite Bande der Verbindung **9f** (R = F, 285 nm) ist hypsochrom verschoben, wohingegen Verbindung **9g** (R = CN, 318 nm) und **9h** (R = NO₂, 350 nm) trotz höheren Akzeptorcharakters bathochrom verschoben vorliegen. Das heteroarylsubstituierte Verbindung **9i** (R = Thiophen, 324 nm) liegt bathochrom verschoben vor.

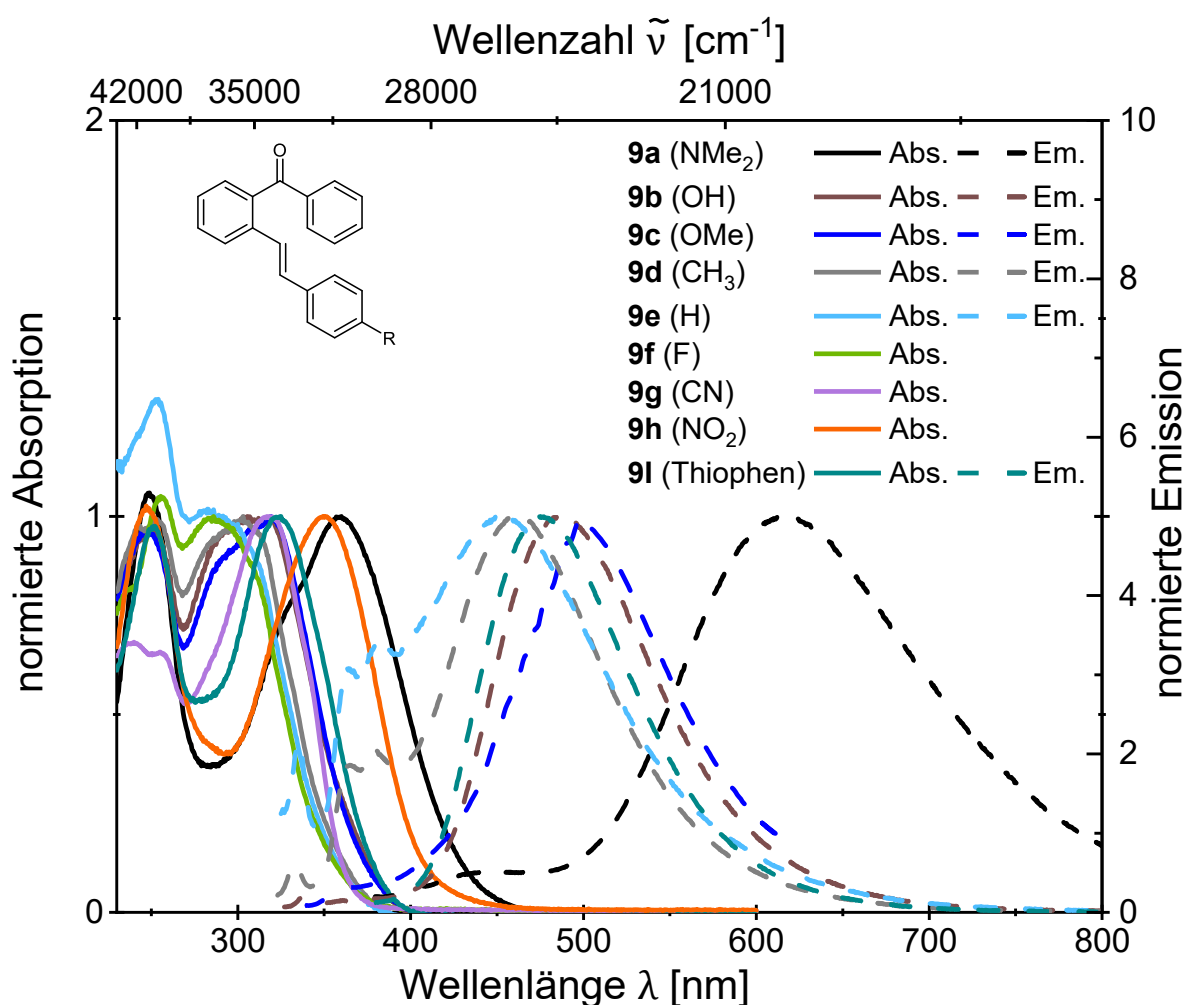


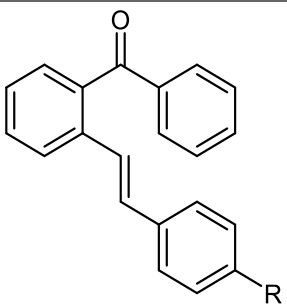
Abb. 3.50: Vergleich der UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektren der *ortho*-Vinylen-substituierte Benzophenon-Konjugate (Absorptionsspektren aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, c (**9**) = 10⁻⁵ M (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, c (**9**) = 10⁻⁶ M (gestrichelte Linien)).

Für die fluoreszierenden Vertreter werden Fluoreszenzmaxima bei 450 nm (**9e**), 460 nm (**9d**), 476 nm (**9i**), 485 nm (**9b**), 500 nm (**9c**) und 614 nm (**9a**) beobachtet, wobei starke Donoren zu hypsochromer Verschiebung tendieren. Die Fluoreszenzquantenausbeuten liegen jedoch durchgängig unterhalb der Nachweisgrenze ($\Phi_f = 0.00$). Bei Verbindungen **9f** - **9h** kann unter den verwendeten Messbedingungen keine Emission detektiert werden.

3.3.3.5 Hammett-Korrelation von *ortho*-Vinylen-substituierte Benzophenonen

Für die *ortho*-Vinylen-substituierte Benzophenone **9a** - **9f** wurde Hammett-Korrelationen durchgeführt, wobei jeweils die Wellenzahlen der längstwelligen Absorptionsmaxima in Beziehung zu verschiedenen σ -Parametern gesetzt wurden (siehe Tabelle 3.27).^[173-174] Die Verbindungen **9g** - **9i** wurden aufgrund von abweichendem Absorptionsverhalten bzw. struktureller Sonderstellung von der Auswertung ausgeschlossen.

Tabelle 3.27: r^2 -Werte der linearen Regression von den längstwelligsten Absorptionsmaxima mit σ -Werten

				
$r_{\sigma_R}^2$	$r_{\sigma_I}^2$	$r_{\sigma_p}^2$	$r_{\sigma_p^+}^2$	$r_{\sigma_p^-}^2$
0.76	0.00	0.97	0.98	0.24

Die Hammett-Auswertung der *ortho*-Vinylen-substituierten Benzophenone **9** zeigt, dass die Lage der längstwelligen Absorptionsmaxima primär durch mesomere Substituenteneffekte gesteuert wird (siehe Abb. 3.51), weil die lineare Regression die höchste Korrelation für den erweiterten Parameter σ_{p^+} mit $r^2 = 0.98$, dicht gefolgt von σ_p mit $r^2 = 0.97$ liefert. Das Ergebnis belegt, dass die positive Resonanzkomponente elektronenschiebender Substituenten die energetische Position des niedrigsten erlaubten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs maßgeblich bestimmt.

Die sehr hohe σ_{p+} Korrelation ist konsistent mit einer Franck–Condon-Anregung, in dem bereits aus dem Grundzustandsminimum heraus eine deutliche Polarisierung des HOMO→LUMO-Übergangs vorliegt und die Konjugation über die *ortho*-Vinylen Brücke eine effiziente Donor-zu-Carbonyl-Kopplung vermittelt. Der klassische σ_p -Parameter, der induktive und resonante Beiträge gemeinsam erfasst, bildet die Daten zwar ebenfalls nahezu perfekt ab, jedoch aber minimal niedriger als der σ_{p+} -Parameter.

Die alleinige Betrachtung der Resonanzkomponente über σ_R mit $r^2 = 0.76$ spiegelt den hohen, aber nicht exklusiven Anteil mesomerer Kopplung wider. Der reine induktive σ_I -Parameter praktisch ohne Aussagekraft ($r^2 = 0.00$). Der schwache Zusammenhang mit σ_p^- ($r^2 = 0.24$) belegt zudem, dass negative mesomere Einflüsse elektronenziehender Substituenten die Lage der längstwelligen Absorption deutlich weniger konsistent steuern als elektronenschiebenden Substituenten.

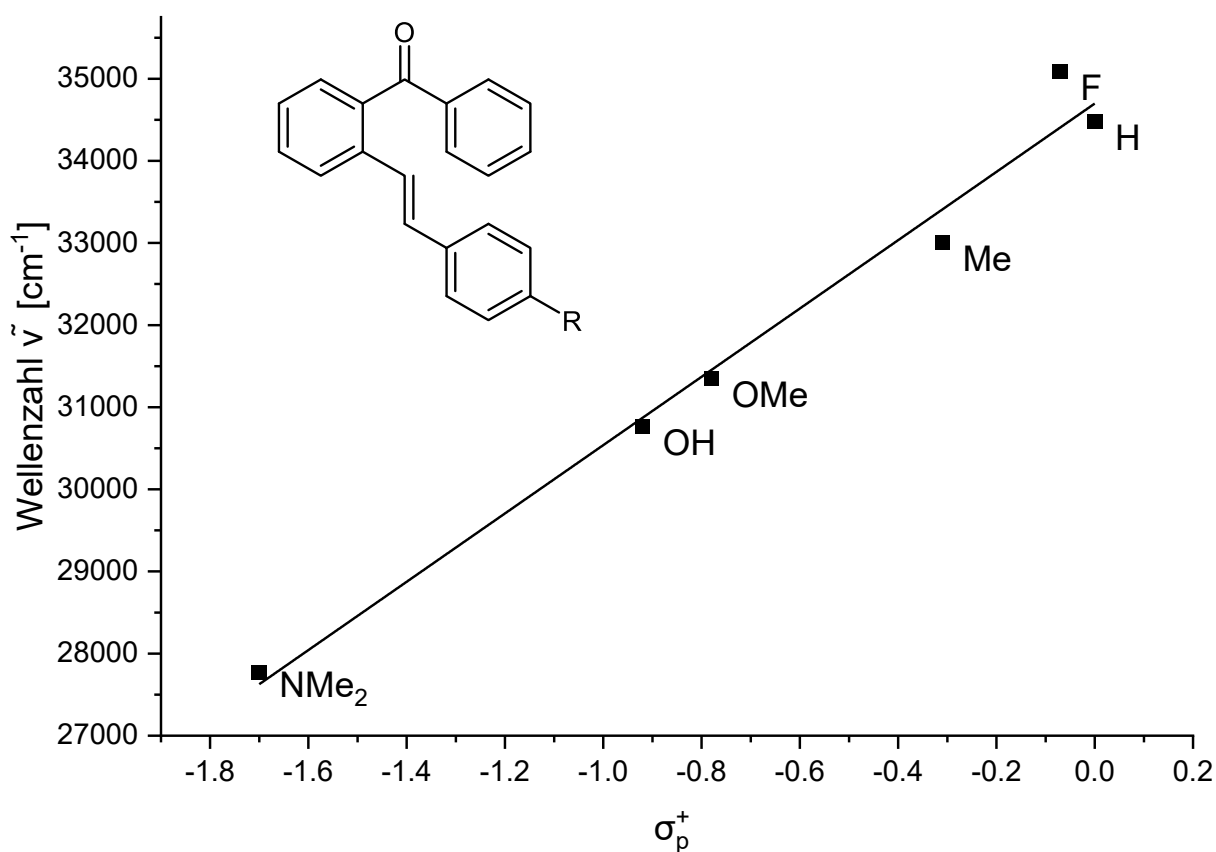


Abb. 3.51: Korrelation der längstwelligsten Absorptionsmaxima mit dem Substituentenparameter σ_{p+} .

3.3.3.6 Quantenchemische Betrachtung von *ortho*-Vinylen-substituierten Benzophenonen

Zur quantenchemischen Beschreibung der elektronischen Eigenschaften von *ortho*-Vinylen-substituierten Benzophenonen **9** erfolgte zunächst eine umfassende Optimierung der verwendeten Funktionale und Basissätze (siehe Kapitel 9.2.1). Als Referenzsystem wurde die unsubstituierte Verbindung **9e** herangezogen, da in diesem Fall weder sterische noch elektronische Substituenteneffekte das Ergebnis verfälschen können. Dadurch konnte die Genauigkeit der Berechnungsmethode gezielt für das Grundgerüst optimiert und gleichzeitig der Rechenaufwand auf ein effizientes Maß reduziert werden. Die durchgeführte Methodevaluierung zeigte, dass mit dem CAM-B3LYP-Funktional^[183-186] in Kombination mit dem Pople-Basissatz 6-31G*^[187-188] eine besonders gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentell bestimmten Werten erzielt werden konnte (siehe Kapitel 8.1.2, Tabelle 8.2.2, Eintrag Nr. 2). Das Modell wurde daher für alle weiteren quantenchemischen Untersuchungen der *ortho*-Vinylen-substituierten Benzophenonen **9** herangezogen (siehe Tabelle 3.28).

Tabelle 3.28: Quantenchemische Berechnungsdaten von *ortho*-Vinylen-substituierten Benzophenonen (CAM-B3LYP/6-31G*).

Produkt	R	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ [nm] ^[a] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{\max, \text{abs(cal.)}}$ [nm] (Ozillatorstärke) Dominanter Beitrag	$\lambda_{\max, \text{em}}$ [nm] ^[b]	$\lambda_{\max, \text{em(cal.)}}$ [nm] ^[b] (Ozillatorstärke) Dominanter Beitrag
9a	NMe ₂	248 (22200)	264 (0.0669) HOMO → LUMO+4 (80 %)	614	549 (0.1245) HOMO → LUMO (95 %)
		360 (17300)	331 (0.6518) HOMO → LUMO (63 %)		
9b	OH	249 (17000)	278 (0.3813) HOMO-2 → LUMO (81 %)	485	462 (0.2944) HOMO → LUMO (95 %)
		325 (17300)	316 (0.0716) HOMO-6 → LUMO (29 %)		

9c	OMe	248 (18400)	279 (0.3530) HOMO → LUMO+1 (71 %)	500	461 (0.3346) HOMO → LUMO (94 %)
		319 (18850)	301 (0.6246) HOMO → LUMO (49 %)		
9d	CH ₃	253 (21400)	272 (0.3949) HOMO → LUMO+1 (79 %)	460	441 (0.6162) HOMO → LUMO (96 %)
		303 (21400)	294 (0.6535) HOMO → LUMO (66 %)		
9e	H	253 (16900)	268 (0.3697) HOMO → LUMO+1 (82 %)	460	435 (0.2703) HOMO → LUMO (95 %)
		290 (12200)	290 (0.5994) HOMO → LUMO (73 %)		
9f	F	256 (26400)	269 (0.3644) HOMO → LUMO+1 (81 %)	-[c]	438 (0.2737) HOMO → LUMO (95 %)
		285 (25000)	290 (0.5969) HOMO → LUMO (71 %)		
9g	CN	240 (22200)	264 (0.1606) HOMO → LUMO+1 (83 %)	-[c]	401 (0.6606) HOMO → LUMO (94 %)
		318 (32100)	300 (0.9938) HOMO → LUMO (83 %)		
9h	NO ₂	247 (22200)	264 (0.0778) HOMO → LUMO+1 (79 %)	-[c]	331 (0.9033) HOMO → LUMO (88 %)
		350 (22200)	322 (0.8458) HOMO → LUMO (78 %)		

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, 293 K, c(**9**) = 10⁻⁵ M.

^[b] Aufgenommen in CH₂Cl₂, 293 K, c(**9**) = 10⁻⁶ M.

^[c] Keine Emission detektierbar.

Zwischen den experimentell ermittelten und den mittels CAM-B3LYP/6-31G* berechneten Anregungs- und Emissionswellenlängen besteht insgesamt eine sehr gute Übereinstimmung, wobei insbesondere die kurzwelligen, intensiven $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge des Benzophenon-Grundgerüsts präzise reproduziert werden. Exemplarisch zeigt die unsubstituierte Verbindung **9e** (R = H) eine nahezu perfekte Übereinstimmung der Absorptionsmaxima bei 290 nm, während für die anderen Verbindungen **9** unmittelbarer Nähe zu den experimentellen Maxima liegen. Deutlichere Abweichungen treten bei den längstwelligen Absorptionsbanden auf, die überwiegend dem HOMO \rightarrow LUMO-Übergang zugeordnet werden. In diesen Fällen werden für die theoretisch berechneten Maxima systematisch kürzere Wellenlängen (Blaubverschiebung) vorhergesagt, was einer Überschätzung der elektronischen Übergangsenergie entspricht (z.B. **9a**: 331 vs. 360 nm; **9h**: 322 vs. 350 nm; **9c**: 301 vs. 319 nm).

Hinsichtlich der Fluoreszenzemission ergibt sich insgesamt eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Wellenlängen, auch wenn die Abweichungen gegenüber der Absorption etwas größer ausfallen. Exemplarisch zeigt die elektroneutrale Referenz **9e** (R = H) experimentell ein Emissionsmaximum bei 460 nm, während die Rechnung 435 nm vorhersagt. Ein analoges Bild ergibt sich für donorsubstituierte Derivate wie **9a** (R = NMe₂) und **9c** (R = OMe) mit 614 bzw. 500 nm experimentell gegenüber 549 bzw. 461 nm berechnet. Die tendenzielle theoretische Blauverschiebung spiegelt eine systematische Überschätzung der Emissionsenergie wider. Eine Ausnahme bildet **9d** (R = Me), für das rechnerisch eine zu bathochrom verschobene Emission erhalten wird. Theoretisch wird in allen fluoreszierenden Vertretern ein dominanter HOMO \rightarrow LUMO-Übergang berechnet, der die Emission bestimmt. Mit zunehmender Donorstärke nimmt der Ladungstransferanteil im angeregten Zustand zu, was sich in vergrößerter Stokes-Verschiebung und stärker bathochrom verschobenen Emissionswellenlängen manifestiert. Für stark akzeptorsubstituierte Systeme wie **9f** - **9h** sagt die Theorie zwar formale erlaubte S₁ \rightarrow S₀-Übergänge voraus, experimentell bleibt Fluoreszenz jedoch aus.

Die berechneten Absorptionsspektren spiegeln die experimentellen Spektren der *ortho*-Vinyl-substituierten Benzophenonen **9** in ihrer Grundstruktur zuverlässig wider und reproduzieren insbesondere das Muster der niedrigsten elektronischen Übergänge über die Reihe hinweg. Exemplarisch wird die unsubstituierte Referenz **9e** (R = H) diskutiert. In Abb. 3.52 (A) sind das normierte experimentelle Spektrum und das berechnete Spektrum gemeinsam mit den Oszillatorstärken dargestellt. Die längstwellige Bande, die dem Franck-Condon-Zugang zum S₂-Zustand entspricht, wird eindeutig von einem HOMO \rightarrow LUMO-Übergang dominiert. Zusätzlich trägt HOMO \rightarrow LUMO+1 (S₃-Zustand) zu höherliegender $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung zu den kurzwelligen Banden bei und beschreibt stärker lokal angeregte Komponente des aromatischen Gerüsts.

Das Schema spiegelt die Überlagerung der experimentellen UV-Banden und die berechneten Oszillatorstärken konsistent wider und erklärt die gemessene Intensitätsverteilung. Die zugehörige Orbitalanalyse (siehe Abb. 3.52 (B)) visualisiert die an den Übergängen beteiligten Grenz-molekülorbitale. Das HOMO erstreckt sich über das konjugierte System bzw. vermehrt an die *ortho*-Position von Benzophenon und knüpft die *ortho*-gekoppelte Seitenkette effektiv an das Benzophenon-Gerüst an, während das LUMO bevorzugt überall am konjugierten π -System lokalisiert ist.

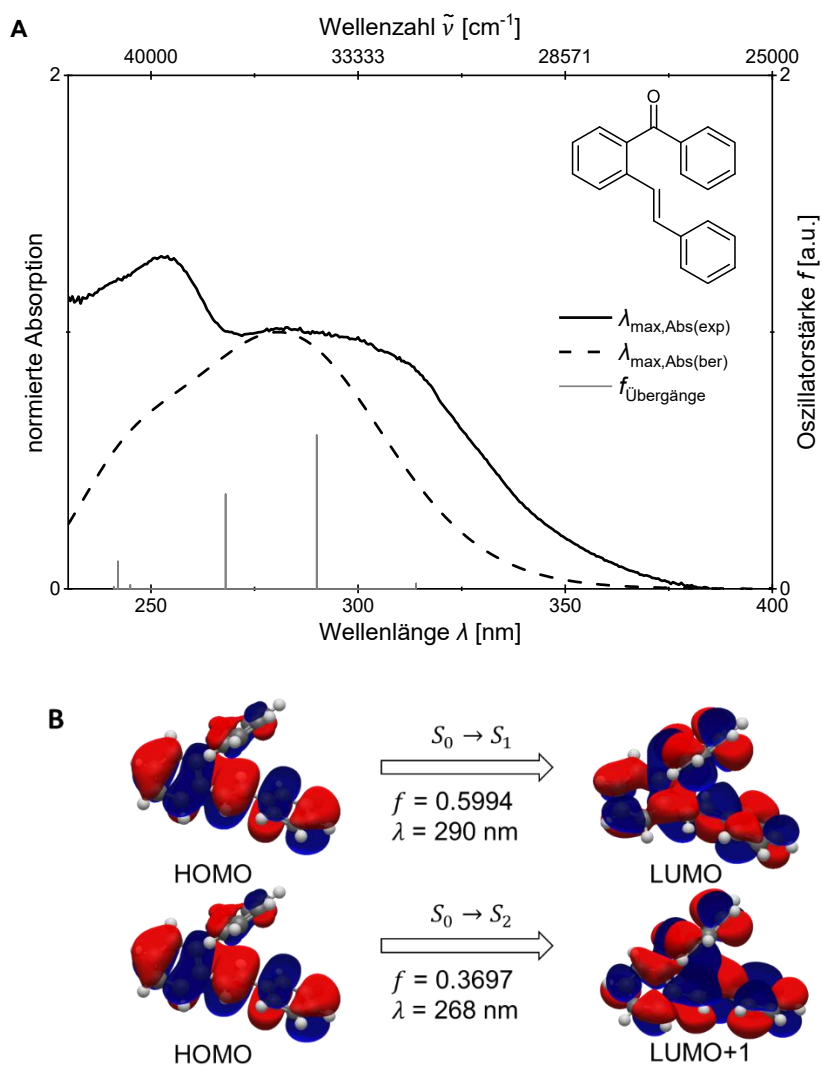


Abb. 3.52: Vergleich des berechneten (Gaussian 16, CAM-B3LYP/6-31G*, PCM CH_2Cl_2) und experimentell bestimmten (CH_2Cl_2 $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$) UV/Vis-Spektrums von Verbindung **9e** mit den Oszillatorstärkeren der Übergänge als Balken (A). Berechnete Molekülorbitale (Gaussian 16, CAM-B3LYP/6-31G*, PCM CH_2Cl_2 , Isoflächenwert bei 0.025 a.u.) von **9e** für die dominanten Energieübergänge (B).

Die FMO der Benzophenon-Derivate **9a**, **9e** und **9h** veranschaulichen den Substituenteneinfluss auf die Eigenschaften der Orbitale (siehe Abb. 3.53). Entlang der Reihe vom Donor-Derivat **9a** (R = NMe₂) über die elektroneutrale Referenz **9e** (R = H) bis zum starken Akzeptor-Derivat **9h** (R = NO₂) nimmt die HOMO- bzw. LUMO-Energie deutlich ab. Der Verlauf weist darauf hin, dass Donoren primär das Energieniveau des HOMO anheben, während starke Akzeptoren überwiegend das LUMO moderat stabilisieren. Die resultierende Modulation der HOMO–LUMO-Lücke veranschaulicht die substituentenabhängigen Verschiebungen der niedrigste energetischen Übergänge.

Die Koeffizientendichten der HOMOs erstrecken sich über das gesamte π -System und umfassen sowohl das aromatische Benzophenon-Gerüst als auch die *ortho*-gekoppelte Seitenkette, was eine effiziente elektronische Kopplung zwischen Carbonylkern und Substituent belegt. Demgegenüber zeigt das LUMO eine ausgeprägte Substituentenabhängigkeit der Lokalisation. Bei Donor-substituierten Derivaten (z. B. **9a**) konzentrieren sich die LUMO-Koeffizienten überwiegend auf der Carbonyl-/Benzophenon-Akzeptoreinheit, wohingegen sie bei stark akzeptorsubstituierten Systemen (z. B. **9h**) zunehmend in Richtung des substituierten Arylfragments verschoben sind. Aus der daraus resultierenden Überlappung folgt, dass die photoneninduzierte HOMO→LUMO-Anregung mit zunehmender Donorstärke einen verstärkten intramolekularen CT vom Substituenten zum Benzophenon-Kern begünstigt. Die längstwellige Absorptionsbande bei Verbindungen **9a** und **9e** besitzen ausgeprägten HOMO→LUMO-Charakter mit CT-Eigenschaften während bei Verbindung **9h** eine Lokale Anregung (Locally-Excited) vorliegt. Des weiteren gehen höherliegenden, kurzwelligen Banden aus lokalisierteren $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungen (HOMO→LUMO+n) des Grundgerüsts hervor.

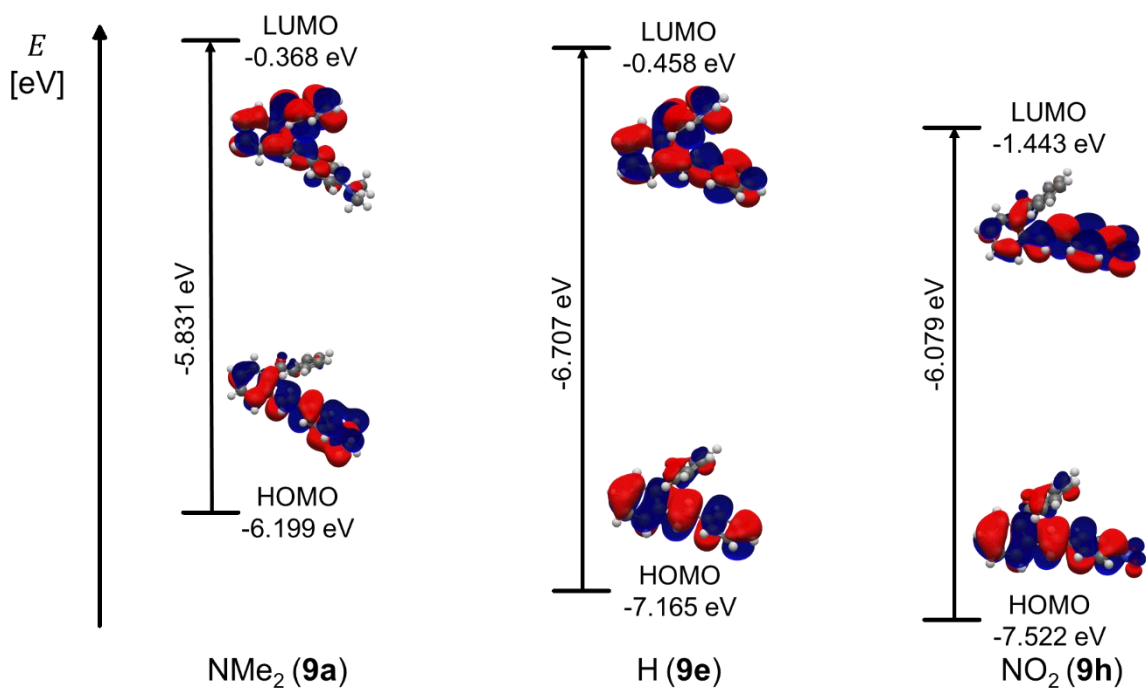
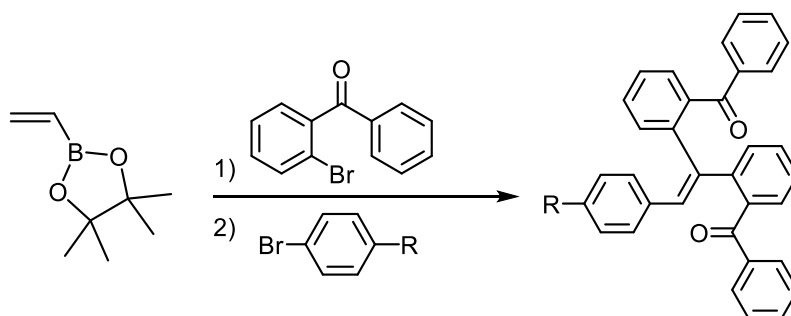


Abb. 3.53: Ausgewählte Kohn-Sham-Grenzmolekülorbitale der Verbindungen **9a**, **9d** und **9g** unter Verwendung des PCM mit Dichlormethan als Lösungsmittel (Gaussian 16, CAM-B3LYP/6-31G*, PCM CH₂Cl₂, Isoflächenwert bei 0.025 a.u.).

3.3.3.7 Synthese von *ortho*-Di-Vinylen-substituierten Benzophenonen

Wie bereits in Kapitel 3.3.1.13 beschrieben, wurde zuvor versucht, ein Di-Vinylen-substituiertes Derivat darzustellen, wobei der Ansatz jedoch unter den damals gewählten Bedingungen nicht zum gewünschten Ergebnis führte. Aufbauend auf diesen Erfahrungen wurde ein neuer Syntheseweg verfolgt, bei dem die Reaktionsreihenfolge gezielt verändert wurde. Anstelle von 4-Bromfluorbenzol im ersten Schritt der Ein-Topf-Heck-Suzuki-Sequenz wurde in diesem Fall 2-Brombenzophenon als Erster Reaktionspartner eingesetzt (siehe Schema 3.68), um eine verbesserte Kontrolle über die Abfolge der Kupplungsschritte zu erzielen und die Bildung des gewünschten Di-Vinylen-substituierte Derivat zu begünstigen.



Schema 3.68: Synthesekonzept von *ortho*-Di-Vinylen-substituierten Benzophenonen.

Zur Darstellung der gewünschten *ortho*-Di-Vinyl-substituierten Benzophenone wurde zunächst ein Reaktionsansatz unter den etablierten Bedingungen der Ein-Topf-Heck-Suzuki-Sequenz durchgeführt und die Darstellung der Verbindung ((2-(4-Fluorphenyl)ethen-1,1-diyl)bis(2,1-phenylen))bis(phenylmethanon) angestrebt (siehe Abb. 3.54).

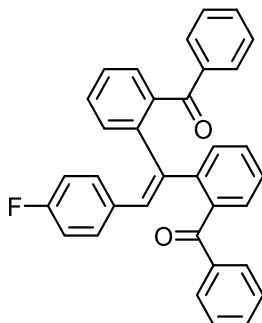
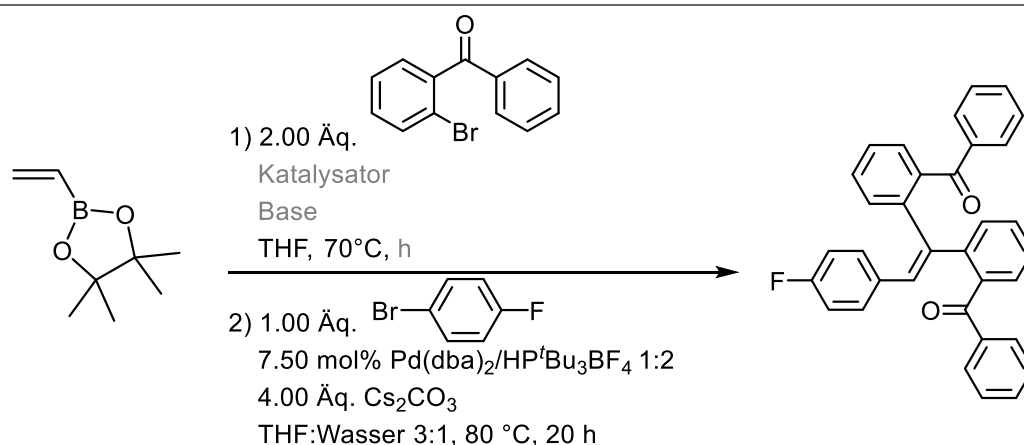


Abb. 3.54: ((2-(4-Fluorphenyl)ethen-1,1-diyl)bis(2,1-phenylen))bis(phenylmethanon).

In der Dünnschichtchromatographie konnte dabei ein neuer Spot beobachtet werden, begleitet von einem zusätzlichen Signal im ^{19}F -NMR-Spektrum, was auf die mögliche Bildung des Zielprodukts hinwies. Ein Produkt konnte nicht isoliert werden. Auf Grundlage der Beobachtungen wurden anschließend die Reaktionsbedingungen gezielt optimiert, um die doppelte Heck-Reaktion effizienter zu gestalten und die Ausbeute des gewünschten Produktes zu verbessern (siehe Tabelle 3.29).

Tabelle 3.29: Optimierung der doppelten Heck-Reaktion.



Nr.	Base ^[a]	Katalysator ^[b] (mol%)	Dauer
1	2.00 Äq.	5.00	5 h
2	4.00 Äq.	5.00	5 h
3	3.00 Äq.	5.00	22 h
4	3.00 Äq.	7.50	4 h
5	3.00 Äq.	10.0	4 h

^[a] Cy₂NMe

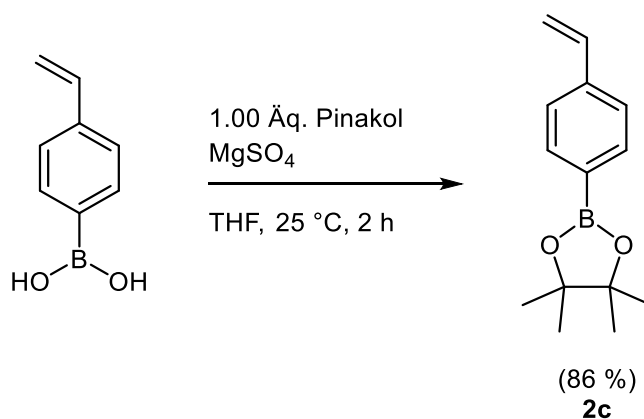
^[b] Pd(dba)₂/HP^tBu₃BF₄ 1:2

Im Rahmen der durchgeführten Optimierungsversuche konnte das gewünschte Derivat in keinem der Ansätze mit zufriedenstellender Ausbeute erhalten werden. Weder die Variation der Basenäquivalente noch die Anpassung der Katalysatormenge führte zur Bildung der angestrebten Zielverbindungen. Die Reaktionszeiten wurden dabei in einem breiten Bereich zwischen 4 und 22 Stunden variiert, ohne dass ein signifikanter Fortschritt in der Produktbildung beobachtet werden konnte. Eine erfolgreiche Synthese blieb somit aus. Die ausbleibende Produktbildung könnte auf sterische Hinderungen innerhalb der Molekülstruktur zurückzuführen sein.

3.3.3.8 Synthese von *ortho*-Styryl-substituierten Benzophenonen (10)

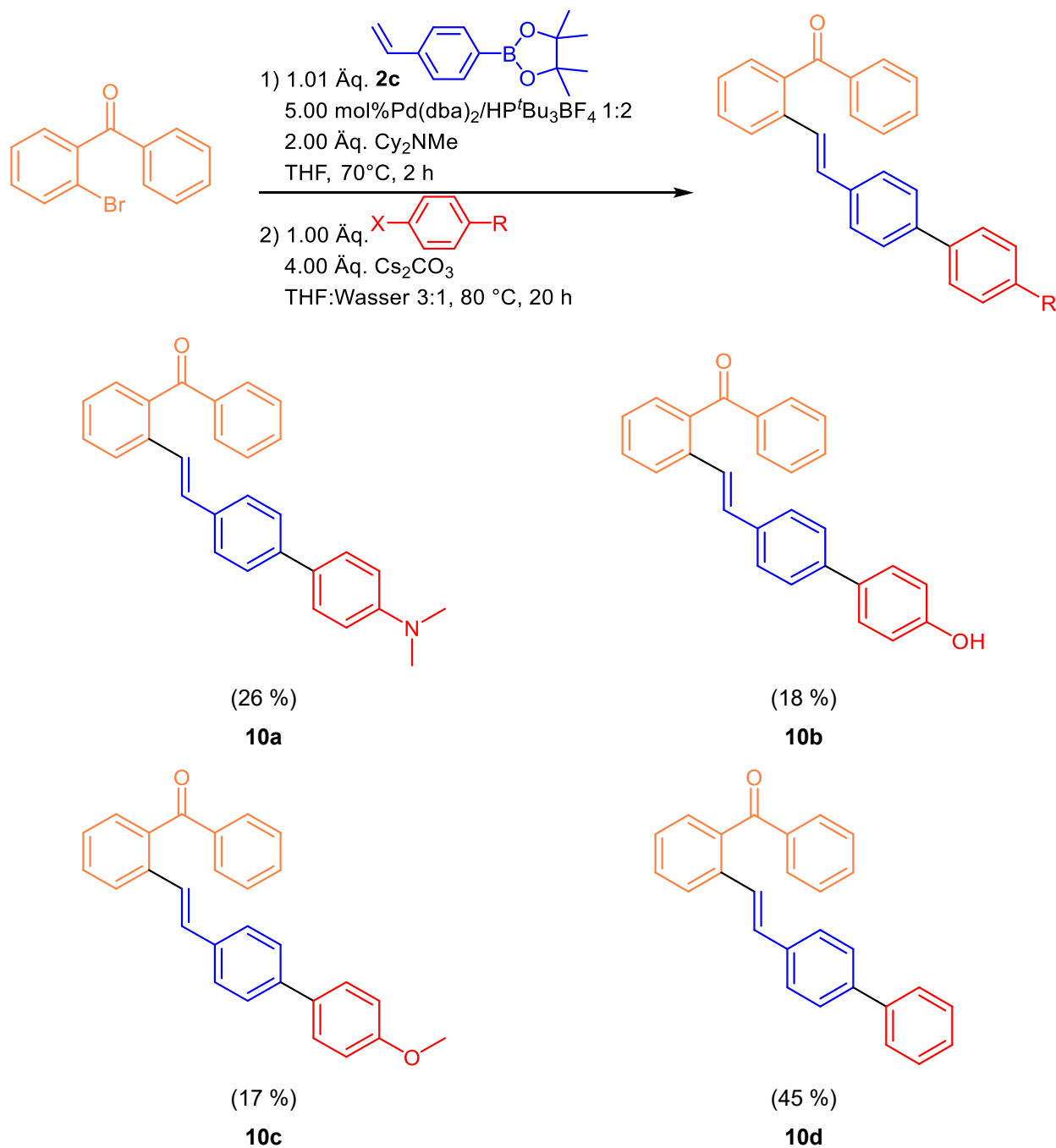
Die Synthese *ortho*-Styryl-substituierter Benzophenone (10) stellt die konsequente Weiterentwicklung der zuvor etablierten *ortho*-Vinyl-substituierter Benzophenone (9) dar. Während die Vinyl-Anbindung bereits eine effektive Kopplung zwischen Carbonylfunktion und Substituent herstellt, erweitert die Styryl-Einheit das π -System um einen zweiten aromatischen Ring. Zugleich bietet die eingeführte arylische Teilstruktur zusätzliche Freiheitsgrade für feinelektronische Steuerung über Substituentenvariation am Styrylphenyl, wodurch sich Donor–Akzeptor-Kontraste gezielt einstellen lassen.^[159-161, 164-165] Aus photophysikalischer Sicht eröffnet dies die Möglichkeit, die spektralen Eigenschaften dieser Chromophore für Anwendungen in UV-Absorption, Sensibilisierung und optischer Sensorik rational zu justieren.^[159-161, 164-165]

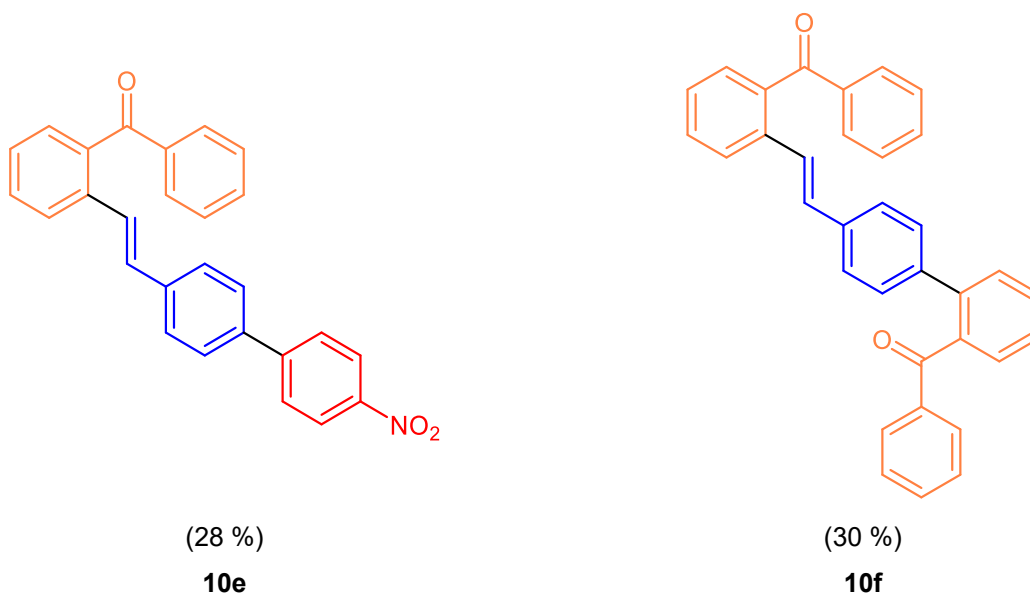
Durch die Einführung eines styrylischen Substituenten wird die Reaktion um ein weiteres aromatisches Fragment erweitert, wodurch sich der Einfluss erhöhter sterischer und elektronischer Anforderungen auf den Reaktionsverlauf untersuchen lässt. Allerdings ist für die erfolgreiche Durchführung der Ein-Topf-Sequenz der Einsatz des reaktiveren Pinakolboronsäureesters anstelle der freien Boronsäure erforderlich (siehe Schema 3.69).^[200] Die Boronsäure neigt unter den gegebenen Reaktionsbedingungen dazu, bereits im ersten Schritt der Sequenz bevorzugt das Suzuki-Produkt zu bilden, wodurch die gewünschte Heck-Kupplung beeinträchtigt wird. Durch die Verwendung des stabileren Pinakolboronsäureesters kann die Reaktivität gezielter gesteuert werden, sodass zunächst die Heck-Vinylierung abläuft, bevor die nachfolgende Suzuki-Arylierung erfolgt. Die Anpassung stellt somit eine entscheidende Voraussetzung dar, um die selektive und sequenzielle Umsetzung beider Kupplungsschritte im Ein-Topf-Verfahren zu gewährleisten.



Schema 3.69: Veresterung von 4-Vinylphenylborsäure.

Methodisch fügt sich die Umstellung von Vinyl- auf Styryl-Bausteine nahtlos in die bereits etablierte Heck–Suzuki-Ein-Topf-Sequenz ein und dient zugleich als Härtestest für deren Allgemeingültigkeit (siehe Schema 3.70). Die isolierten Ausbeuten der hergestellten Verbindungen (**10**) liegen im Bereich von 9 % bis 45 % und sind damit insgesamt als gering bis mäßig einzustufen.





Schema 3.70: Literaturunbekannte *ortho*-Styryl-substituierten Benzophenone (**10**) die mittels Ein-Topf-Sequenz synthetisiert wurden.

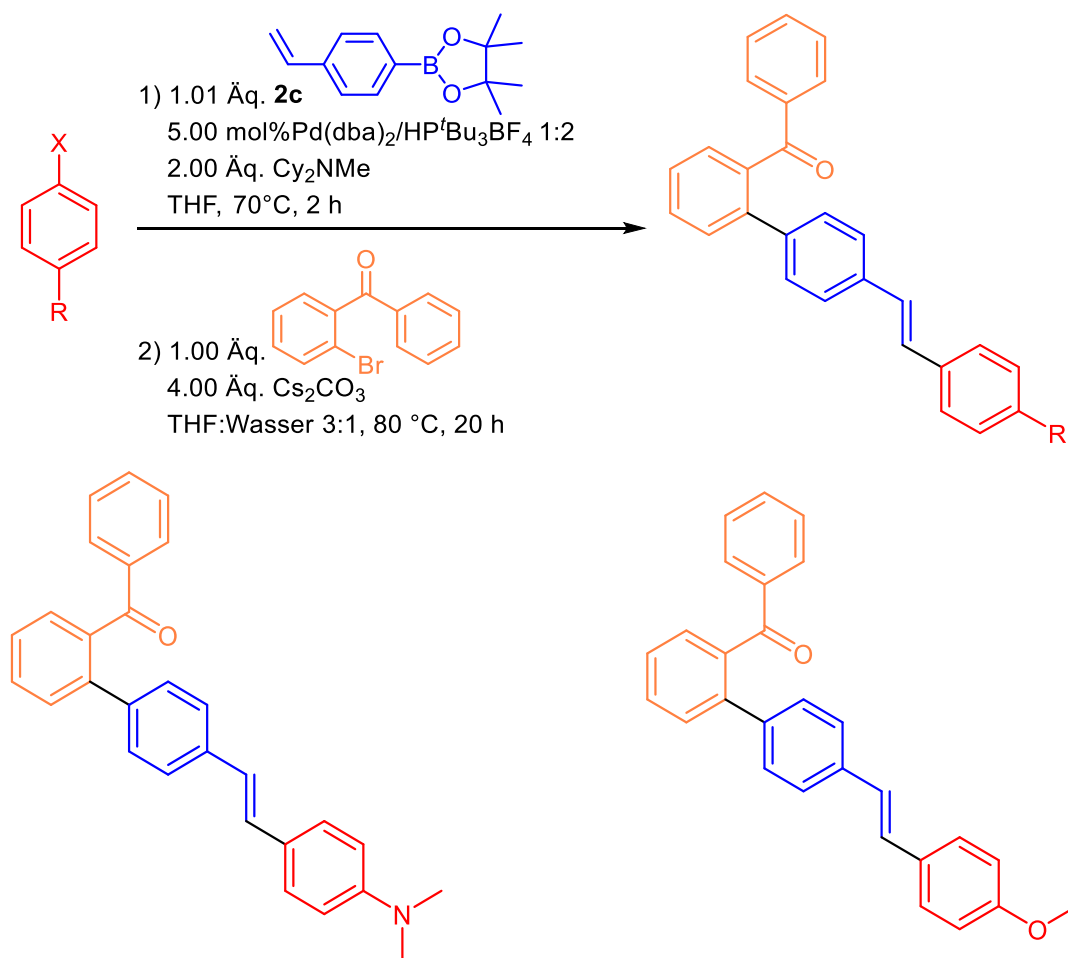
Trotz mehrfacher Aufarbeitung der Rohprodukte (**10**) durch Säulenchromatographie an Kieselgel, sowie anschließender Umkristallisationsversuche konnten keine vollständigen reine Produkte erhalten werden. Aufgrund der unzureichenden Reinheit war eine weiterführende analytische Charakterisierung nicht möglich, sodass lediglich $^1\text{H-NMR}$ - und massenspektrometrische Untersuchungen durchgeführt werden konnten. Die stark viskose bzw. harzige Konsistenz die durch die zusätzlichen Freiheitsgrade der arylische Teilstruktur der *ortho*-Styryl-substituierte Benzophenonen (**10**) entsteht, erschwerte die Trennung und Aufarbeitung zusätzlich und trug wesentlich zur eingeschränkten Isolierbarkeit der reinen Verbindungen bei.

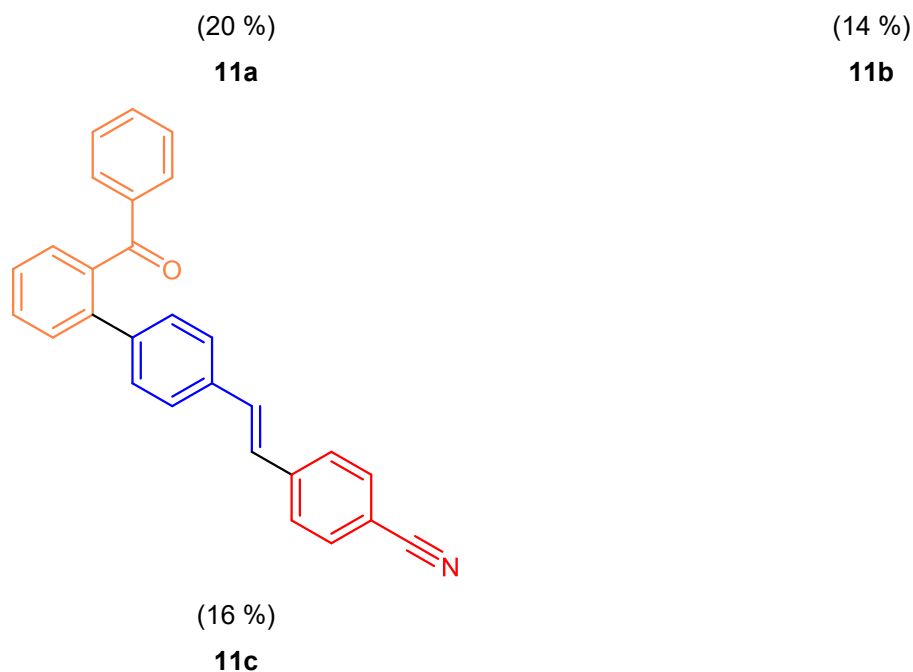
Auf diese Weise dient die Synthese der *ortho*-Styryl-substituierte Benzophenonen (**10**) in erster Linie der methodischen Weiterentwicklung und Validierung der etablierten Ein-Topf-Strategie. Sie stellt einen wichtigen Schritt dar, um die Vielseitigkeit der Reaktionssequenz über einfache Vinylverknüpfungen hinaus zu belegen und deren Einsatzpotenzial für komplexere Aryl- und Heteroarylbausteine zu bewerten.

3.3.3.9 Synthese von *ortho*-Stilbenylen-substituierten Benzophenonen (11)

Im Anschluss an die Synthesen der *ortho*-Vinyl- und *ortho*-Styryl-substituierten Benzophenon-Derivate (9) und (10) zeigte sich in orientierenden Messungen, dass die Styryl substituierten Derivate eine deutlich intensivere Emission als die Vinylen Analoga aufweisen. Da die Verbindungen jedoch trotz wiederholter chromatographischer Aufarbeitung und Umkristallisationsversuchen nicht in analytischer Reinheit isoliert werden konnten, wurde die Synthese von den strukturell eng verwandten *ortho*-Stilbenylen-substituierte Benzophenonen (11) umgesetzt.

Um die Ein-Topf-Sequenz methodisch zu verbreitern und die Reaktivitätsbalance günstiger zu steuern, wurde die Reaktionsführung invertiert. Im ersten Schritt diente ein Arylhalogenid als Edukt für die Heck-Reaktion, während 2-Brombenzophenon anschließenden Suzuki-Schritt als Edukt eingeführt wurde (siehe Schema 3.71). Die isolierten Ausbeuten der hergestellten Verbindungen (11) liegen im Bereich von 14 % bis 20 % und sind somit insgesamt als gering einzustufen.





Schema 3.71: Literaturunbekannte *ortho*-Stilbenylen-substituierten Benzophenone (**11**) die mittels Ein-Topf-Sequenz synthetisiert wurden.

Die niedrigen Produktmengen lassen sich vermutlich auf sterische Hinderung innerhalb des Reaktionszentrums zurückführen. Insbesondere die ausgedehnte π -Konjugation und die Stilbenylen-Zwischenprodukte können die Annäherung der Reaktanden an das katalytisch aktive Zentrum behindern und dadurch die Effizienz der Kupplung verringern. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits bei den zuvor synthetisierten Verbindungen (**10**) beobachtet, deren Ausbeuten ebenfalls in einem vergleichbar niedrigen Bereich lagen. Das Ergebnis deutet darauf hin, dass die Ausbeute nicht primär von der Art des eingesetzten Substituenten, sondern vielmehr von sterisch bedingten Einschränkungen während des Kupplungsschritts bestimmt wird. Allerdings evaluiert die Umstellung der Ein-Topf-Sequenz das Potenzial der Methode, welche durch Variation der Reaktionsreihenfolge und Substratwahl eine breitere Anwendbarkeit erreicht. Dadurch wird ein modularer Zugang zu Stilben-Derivaten geschaffen, der die hohe Flexibilität und Erweiterbarkeit der entwickelten Sequenz eindrucksvoll bestätigt.

Die Strukturen von *ortho*-Stilbenylen-substituierte Benzophenonen (**11**) wurden durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie Massenspektroskopie eindeutig charakterisiert. Die Methyl-, Methylen- und Methin-Gruppen sowie die quartären Kohlenstoffkerne im ^{13}C -NMR-Spektrum konnten mithilfe von DEPT-135-Spektren zugeordnet werden. Darüber hinaus wurden für die Verbindungen, die in der Literatur noch nicht beschrieben waren, auch IR-Spektren und Elementaranalysen aufgenommen.

3.3.3.10 Photophysikalische Eigenschaften *ortho*-Stilbenylen-substituierter Benzophenonen

Die *ortho*-Stilbenylen-substituierten Benzophenone **11** zeigen eine schwach bis moderat ausgeprägte blaue Farbe in Lösung ($\lambda_{exc} = 385$ nm) und insbesondere bei donorsubstituierten Vertretern (**11a** und **11b**) eine messbare Fluoreszenz, während das Akzeptor substituierte Derivat **11c** keine detektierbare Emission aufweist. Vor diesem Hintergrund wurden ihre elektronischen Eigenschaften systematisch mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie in Dichlormethan bei Raumtemperatur erfasst, um sowohl den elektronischen Grundzustand als auch die niedrig angeregten Zustände quantitativ zu charakterisieren. Im Mittelpunkt standen die Bestimmung der Wellenlängen der Absorptions- und Emissionsmaxima, der molaren Extinktionskoeffizienten, der Stokes-Verschiebungen sowie der absoluten Fluoreszenzquantenausbeuten (siehe Tabelle 3.30). Die Anregung erfolgte jeweils im Bereich des längstwelligen Absorptionsmaximum. Die Datengrundlage ermöglicht eine präzise Bewertung der Substituenteneinflüsse entlang der *ortho*-Stilbenylen-Achse und liefert Struktur–Eigenschafts-Beziehungen innerhalb Verbindungen **11**.

Tabelle 3.30: Photophysikalische Eigenschaften von *ortho*-Stilbenylen-substituierten Benzophenone **11**.

Produkt	R	$\lambda_{\text{max,abs}}$ [nm] ^[a] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{\text{max,em}}$ [nm] ^[b] (Φ) ^[c]	$\Delta\tilde{\nu}_s$ ^[d] [cm ⁻¹]
11a	NMe ₂	248 (27200), 372 (42900)	455 (0.05)	4900
11b	OMe	243 (25400), 334 (36700)	498 (0.04)	9900
11c	CN	243 (26600), 337 (50900)	— ^[e]	—

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, 293 K, $c(\mathbf{9}) = 10^{-5}$ M.

^[b] Aufgenommen in CH₂Cl₂, 293 K, $c(\mathbf{9}) = 10^{-6}$ M.

^[c] Absolute Fluoreszenzquantenausbeute aufgenommen in CH₂Cl₂, 20 °C, $c(\mathbf{5}) = 10^{-6}$ M.

^[d] $\Delta\tilde{\nu}_s = \frac{1}{\lambda_{\text{max,abs}}} - \frac{1}{\lambda_{\text{max,em}}}$ [in cm⁻¹].

^[e] Keine Emission detektierbar.

Die photophysikalische Charakterisierung der *ortho*-Stilbenylen-substituierten Benzophenone **11a** - **11c** zeigt zwei Absorptionsbanden. Die Erste substituentenunempfindlichen Bande liegt im Bereich von 243 - 248 nm. Die Zweite deutlich substituentenabhängigen Bande im Bereich von 334 - 372 nm (siehe Abb. 3.55). Der starke Donor NMe₂ in **11a** verschiebt die zweite Bande ausgeprägt bathochrom auf 372 nm und liefert mit einen molaren Extinktionskoeffizienten von 42900 M⁻¹cm⁻¹ eine hohe Intensität. Die methoxysubstituierte Verbindung **11b** zeigt mit 334 nm eine moderat rotverschobene Lage (36700 M⁻¹cm⁻¹), während die akzeptorsubstituierte Verbindung **11c** trotz vergleichbarer Wellenlänge (337 nm) den höchsten molaren Extinktionskoeffizienten der Verbindungen erreicht (50900 M⁻¹cm⁻¹).

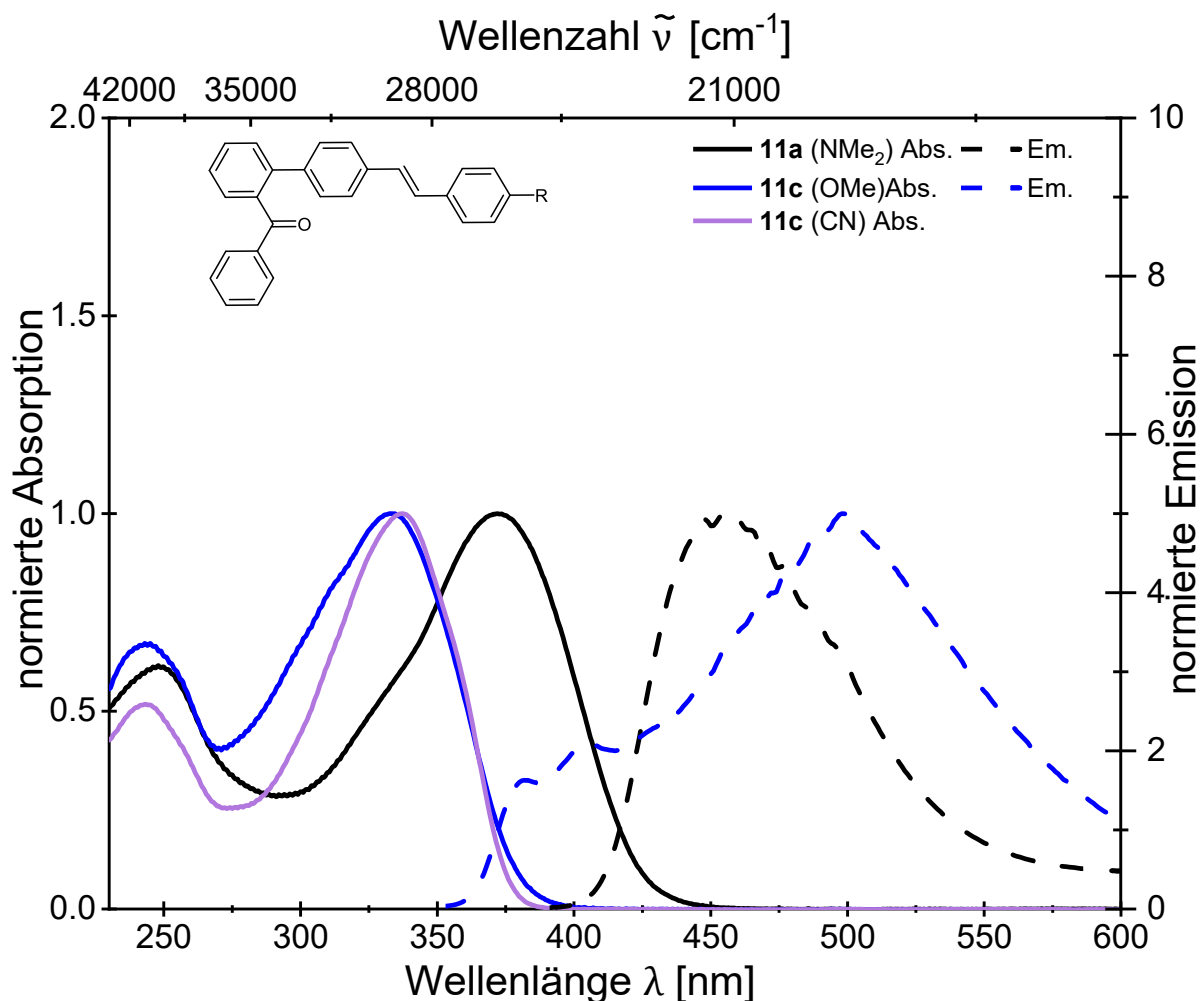


Abb. 3.55: Vergleich der UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektren der ortho-Stilbenylen-substituierten Benzophenone **11** (Absorptionsspektren aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c(\mathbf{11}) = 10^{-5}$ M (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c(\mathbf{11}) = 10^{-6}$ M (gestrichelte Linien)).

Die donorsubstituierten Verbindungen **11a** und **11b** fluoreszieren in Dichlormethan bei Raumtemperatur mit messbaren, wenn auch geringen Quantenausbeuten ($\Phi_f = 0.05$ bzw. 0.04) bei 455 nm (**11a**) und 498 nm (**11b**). Bemerkenswert ist die größere Stokes-Verschiebung von Verbindung **11b** ($\Delta\tilde{\nu}_s = 9900$ cm⁻¹) gegenüber Verbindung **11a** (4900 cm⁻¹). Dies könnte darauf hinweisen, dass der angeregte Zustand von **11b** eine stärkere Geometrie- und Ladungsverteilung erfährt, etwa durch eine weitergehende Planarisierung entlang der ortho-gekoppelten Stilbenylen-Achse oder eine ausgeprägtere CT-Stabilisierung im S_n-Zustand. Für Verbindung **11c** konnte unter den verwendeten Messbedingungen keine Emission detektiert werden.

Im Vergleich der stilbenylenverlängerten Derivate **11** mit ihren vinylenen Analoga **9** bei identischen Resten zeigt sich, dass die stilbenylenbedingte π -Erweiterung systematisch die längstwellige Absorptionsbande bathochrom verschiebt und zugleich deutlich intensiver erscheinen lässt, während die kurzwellige Grundgerüstbande weitgehend substituentenunempfindlich bleibt. Ein direkter Vergleich der Absorptionsdaten zeigt durchgehend eine bathochrome Verschiebung der längstwelligen Bande sowie höhere molare Extinktionskoeffizienten für die Verbindungen **11** im Vergleich zu ihren jeweiligen Analoga **9**. So liegt das längstwellige Bande von Verbindung **11a** (R = NMe₂) bei 372 nm (42900 M⁻¹cm⁻¹), während Verbindung **9a** bei 360 nm (20800 M⁻¹cm⁻¹) gemessen wird. Für Verbindung **11b** (R = OMe) wird ein Maximum bei 334 nm (36700 M⁻¹cm⁻¹) gemessen, gegenüber 319 nm (18850 M⁻¹cm⁻¹) für **9c**. Im Falle von Verbindung **11c** (R = CN) verschiebt sich das Absorptionsmaximum bathochrom auf 337 nm (50900 M⁻¹cm⁻¹), wohingegen Verbindung **9g** bei 318 nm (32100 M⁻¹cm⁻¹) hypsochrom verschoben vorliegt.

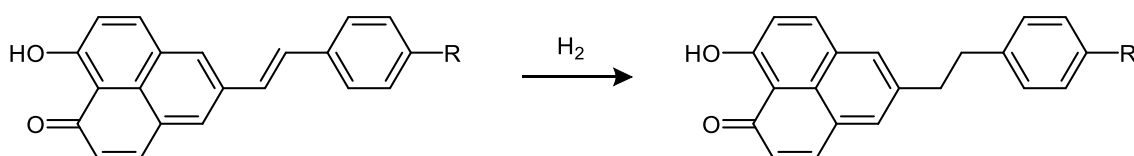
Die Emission reagiert deutlich sensibler auf die Art des Linkers. Während die vinylenen Donor-Derivate **9a** (R = NMe₂) und **9c** (R = OMe) zwar rotverschobene Emissionsmaxima bei 614 nm bzw. 500 nm zeigen, bleibt die Fluoreszenzquantenausbeute in beiden Fällen unterhalb der Nachweisgrenze ($\Phi_f = 0.00$). Die stilbenylenen Gegenstücke **11a** und **11b** fluoreszieren hingegen messbar bei 455 nm ($\Phi_f = 0.05$) bzw. 498 nm ($\Phi_f = 0.04$). Weder Verbindung **9g** (R = CN) noch **11c** zeigen eine detektierbare Fluoreszenz ($\Phi_f = 0.00$).

Die Stokes-Verschiebungen unterstreichen die unterschiedlichen Reorganisationsdynamiken. Der donorsubstituierte Rest NMe₂ führt bei Verbindung **9a** zu einer sehr großen Stokes-Verschiebung von 11500 cm⁻¹, während bei Verbindung **11a** eine geringere Stokes-Verschiebung von 4900 cm⁻¹ bestimmt wird. Das lässt auf einen geringeren CT-Anteil schließen. Für die Verbindungen mit R = OMe sind die Stokes-Verschiebung in beiden Verbindungsklassen ähnlich, nimmt aber von 11300 cm⁻¹ bei Verbindung **9c** auf 9900 cm⁻¹ bei Verbindung **11b** moderat ab. Beim Akzeptor (R = CN) ist mangels Emission keine Stokes-Verschiebung definiert. Insgesamt zeigen die Derviat vergleiche **11a/9a**, **11b/9c** und **11c/9g** konsistent, dass die Stilbenylen-Brücke die längstwellige Absorption verstärkt und rotverschiebt und bei Donorsubstitution eine geringe, aber messbare Fluoreszenz ermöglicht, während die vinylenen Analoga trotz teils weiter rotverschobener Emissionslagen praktisch strahlungsfrei bleiben.

4 Ausblick

4.1 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on

Ein vielversprechender Ansatz für weiterführende Arbeiten zu den 5-Vinyl-substituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-onen **5** besteht in der gezielten Hydrierung der olefinischen Brücke. Aufbauend auf den in der Literatur etablierten homogenkatalysierten Hydrierungen mit Rhodium- oder Palladium-Komplexen könnten 5-Vinyl-substituierte 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-one unter geeigneten Bedingungen selektiv an der endständigen Doppelbindung reduziert werden, ohne das aromatische 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on-Gerüst oder das Michael-System zu dearomatisieren.^[201-202] Eine solche Hydrierung würde die C=C-Brücke in eine gesättigte C-C-Bindung überführen und damit die π -Konjugation zwischen Donor-Arylrest und 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on als Akzeptor gezielt unterbrechen (siehe Schema 4.1).

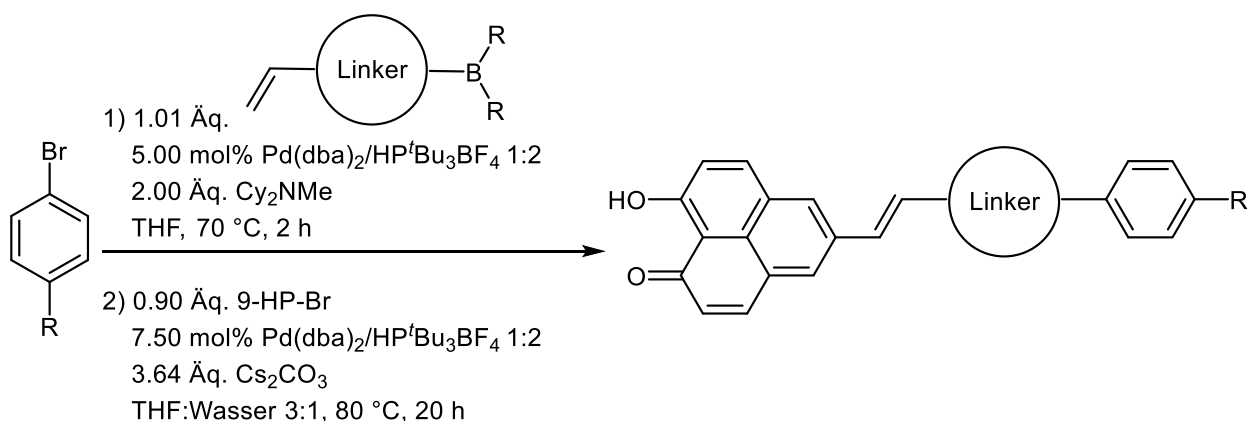


Schema 4.1: Hydrierung der olefinischen Brücke von 5-Vinyl-substituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-onen.

Durch diese konjugationsbrechende Sättigung des Linkers würde eine neue Klasse von 5-Alkyl-substituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on-Derivaten entstehen, in denen Donor und Akzeptor zwar kovalent verknüpft, aber elektronisch deutlich stärker separiert sind. In Analogie zu den in der Literatur beschriebenen Systemen, bei denen Methylen-Gruppen, Peptidketten oder andere aliphatische Linker zur Unterbindung der Konjugation eingesetzt werden, könnte der hydrierte Ethyl-Linker eine intramolekulare, photoinduzierte Elektronenübertragung (PET) ermöglichen.^[203] Künftige Studien könnten daher gezielt hydrierte Derivate ausgehend von **5a** - **5h** aufbauen, um den Einfluss von Donorstärke, Linkerlänge und Lösungsumgebung auf die PET-Effizienz systematisch zu untersuchen. Besonders interessant wäre ein direkter Vergleich zwischen den 5-Vinyl-substituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-onen **5** und den entsprechenden hydrierten Analoga. Auf dieser Basis ließe sich die Grenze zwischen effizientem Ladungstransfer über eine starre π -Brücke und PET-gesteuerter-Dynamik erforschen.

Ein weiterer, unmittelbar aus der vorliegenden Arbeit hervorgehender Ansatz betrifft die gezielte Weiterentwicklung der Ein-Topf-Heck-Vinylierung-Suzuki-Arylierung-Sequenz für 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on. Während Vinylpinakolboronsäureester als bifunktionaler Standardlinker diente, wurden in Kapitel 3.3.3.8 und 3.3.3.9 bereits alternative Verknüpfungen gezeigt. Indem strukturell variierte bifunktionelle Linker eingesetzt werden, die weiterhin eine Boronfunktion für die Suzuki-Kupplung und eine Vinyl-Einheit für die Heck-Reaktion kombinieren, aber in Länge und Konformation variieren.

So eröffnen zum Beispiel verlängerte π -Systeme (Stilbenylen-, Biphenylen-, Phenyl-ethinyl- oder Oligo(phenyl-ethinyl)-Linker) die Möglichkeit, die räumliche Distanz und den Kopplungsgrad zwischen Donor-Arylrest und 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on-Akzeptor systematisch zu modulieren. Ließe sich zusätzlich Heteroaromaten wie Thiophen-, Furan- oder Pyridin-Einheiten in den Linker bzw. innerhalb der Brücke einbringen, würde dies ein großes Feld an Forschung und Stoffklassen erweitern.



Schema 4.2: Beispiel einer weiterentwickelten Ein-Topf-Heck-Vinylierung-Suzuki-Arylierung-Sequenz für 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on-Derivate.

4.2 Polymerisation von 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on Konjugaten

Ein naheliegender nächster Schritt besteht darin, das in dieser Arbeit nur exemplarisch getestete ROMP-Konzept für 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on basierende Monomere systematisch weiterzuentwickeln. Die bisherigen Ergebnisse mit Verbindung **7.1b/7.2b** und dem Modellsystem **7.1c/7.2c** zeigen, dass die cyclopentenverbrückte 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on -Verbindung grundsätzlich ROMP-fähig ist, derzeit aber durch Monomerreinheit und geringe Löslichkeit limitiert wird. Künftige Arbeiten könnten daher gezielt neue 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on ROMP-Monomere mit löslichkeitssteigernden Seitenketten z. B. Alkyl-, Alkoxy- oder Oligoethylenglycol-Resten am Linker entwerfen (siehe Abb. 4.1) und unter Variation von Katalysator, Katalysatormenge und Temperatur optimieren. Auf dieser Basis ließen sich definierte 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on Homopolymere und Blockcopolymere zugänglich machen, deren elektrochemische und photophysikalische Eigenschaften direkt mit den Monomeren verglichen werden könnten.

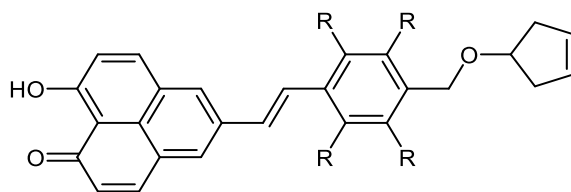


Abb. 4.1: Beispiel 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on ROMP-Monomer mit löslichkeitssteigernden Seitenketten.

Parallel dazu bietet sich eine Vertiefung der eingeführten Bis(9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on)-Derivate als Bausteine für koordinationschemische Architekturen an. Durch besser lösliche, π -konjugierte Brücken, z. B. aromatische oder heteroaromatische Linker mit geeigneten Seitenketten, könnten Bis(9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on)-Liganden erhalten werden, die als *O,O*-Chelatbrücken zwischen zwei Metallzentren fungieren (siehe Abb. 4.2). Insbesondere Palladium(II)-Komplexe mit linearen oder oligomeren $[\text{Pd}(9\text{-HP})_2]$ -Einheiten wären interessant, um 2D-Koordinationspolymere aufzubauen, in denen das 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on sowohl die elektronischen Eigenschaften als auch die Geometrie mitbestimmt.

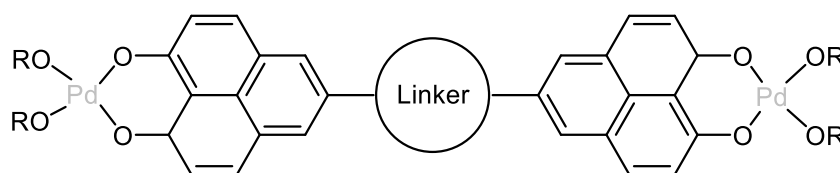


Abb. 4.2: Beispiel eines Bis(9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on)-Derivats.

4.3 Benzophenon

Wie bereits im Ausblick für 5-Vinyl-substituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-one diskutiert, lässt sich das Konzept der Hydrierung der olefinischen Brücke auch auf die *ortho*-substituierten Benzophenone **9**, **10** und **11** übertragen. Durch eine selektive, homogenkatalysierte Reduktion der C=C-Bindung entstehen alkylverbrückte Benzophenon-Derivate, in denen der *para*-substituierte Arylrest und der Benzophenon-Kern kovalent, aber nicht mehr π -konjugiert verknüpft sind (siehe Abb. 4.3). Solche Systeme wären interessant, um PET zwischen einem *para*-Donor und dem Benzophenon als Akzeptor im direkten Vergleich zu den konjugierten *ortho*-substituierten Benzophenone **9**, **10** und **11** zu untersuchen.

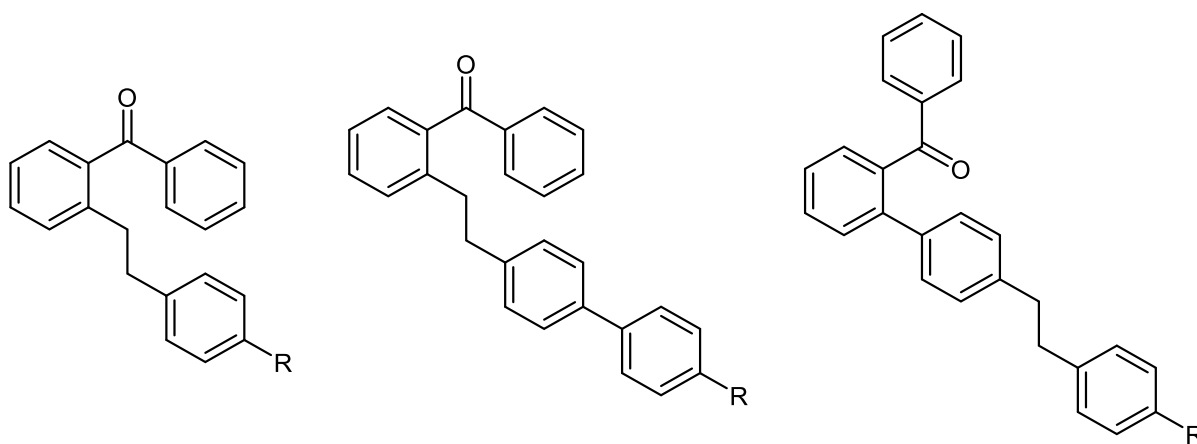


Abb. 4.3: Beispiele von Hydrierung der olefinischen Brücke von *ortho*-substituierten Benzophenon-Derivaten.

Benzophenon bietet eine zusätzliche Gestaltungsebene über die Substitution in *para*-Position der Phenylringe. Zunächst können Vinyl-, Styryl-, Stilbenyl- oder neuartige Linker mit einer *para*-Substitution an nur einem Phenylring kombiniert werden, um definierte Donor- oder Akzeptoreffekte einzuführen. In einem nächsten Schritt lassen sich darauf aufbauend symmetrische und unsymmetrische Derivate synthetisieren, bei denen beide *para*-Positionen der Phenylringe gleich substituiert sind (siehe Abb. 4.4). Der Vergleich von unsymmetrisch und symmetrisch *para*-substituierten Systemen in Kombination mit verschiedenen Linkern eröffnet so eine klar strukturierte Substanzbibliothek, um den Einfluss von Konjugationsweg, Linkerlänge und Donor-/Akzeptor-Substituenten auf Benzophenon zu charakterisieren.

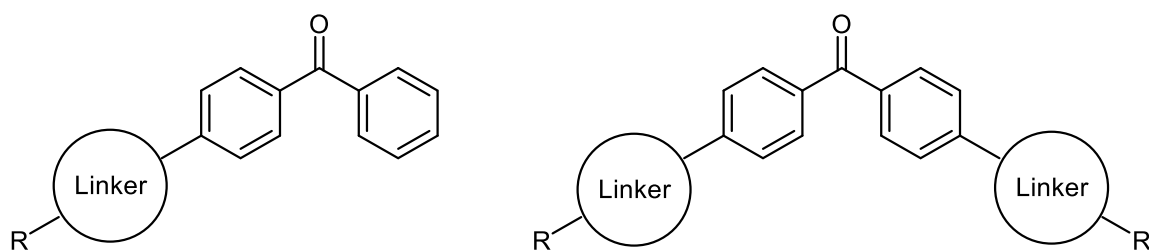


Abb. 4.4: Beispiele von unsymmetrisch/symmetrisch *para*-substituierten Benzophenonen.

5 Experimenteller Teil

5.1 Angaben zur Analytik

Sämtliche Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, in ausgeheizten *Schlenk*- oder Mehrhalskolben unter Stickstoffatmosphäre, sowie unter Verwendung der Septum- und Sprizentechnik durchgeführt. Die verwendeten Lösemittel wurden entweder durch die Lösemitteltrocknungsanlage MB-SPS 800 der Firma M. Braun getrocknet.

Die Säulenchromatographie erfolgte mit Kieselgel M60 (mesh 230-400) der Firma Macherey-Nagel, Düren oder mit Kieselgel M60 (0.07 - 0.2mm) von der Firma Carl Roth GmbH. Darüber hinaus kam auch Polyamid als stationäre Phase von der Firma Carl Roth GmbH zum Einsatz. Alle säulenchromatographischen Trennungen wurden mit Flash-Technik bei einem Überdruck von ca. 2 bar Druckluft durchgeführt. Die Trennungen erfolgten unter Überdruck von etwa 2 bar (Flash-Technik), wobei die Rohprodukte zuvor auf Celite® 545 adsorbiert wurden.

Zur Kontrolle der Reaktionsfortschritte wurde die Dünnschichtchromatographie verwendet. Dabei kamen Kieselgel-beschichtete Aluminiumfolien (60 F₂₅₄, Merck) oder alternativ Polyamid-beschichtete Polyesterfolien (POLYGRAM® Polyamid-6 UV₂₅₄) zum Einsatz. Die Detektion erfolgte mittels UV-Licht bei 254 nm und 356 nm sowie durch Anfärben in der Iodkammer.

Sämtliche kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden von Acros, Merck, Maybridge, Alfa Aesar, Grüssing, VWR, Appli Chem, Fluorochem, Macherey-Nagel und Roth bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet.

Die Schmelzpunkte der Verbindungen wurden mit dem Gerät „Melting Point B-540“ der Firma Büchi bestimmt.

¹H-, ¹³C- und 135-DEPT-NMR-Spektren wurden auf Avance DRX 500, AV III 600 oder AV III 300 Geräten der Firma Bruker aufgenommen. Als Lösungsmittel dienten CDCl₃ und Aceton-d₆. Als interner Standard wurde bei der Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren und ¹³C-NMR-Spektren das Restprotonensignal der entsprechenden Lösungsmittel gelockt (CDCl₃, δ_H 7.26, δ_C 77.23; Aceton-d₆, δ_H 2.05, δ_C 29.84, 206.26). Die Spinmultiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: s: Singulett, d: Dublett, dd: Dublett eines Dubletts, dt: Dublett eines Triplets, tt: Triplet eines Triplets und m: Multiplett. Die Zuordnung der quartären Kohlenstoffkerne, Methin-, Methylen- und Methylgruppen wurde anhand von DEPT-135-Spektren vorgenommen.

Bei der Beschreibung der ^{13}C -NMR-Spektren wurden primäre Kohlenstoffkerne mit CH_3 , sekundäre Kohlenstoffkerne mit CH_2 , tertiäre Kohlenstoffkerne mit CH und quartäre Kohlenstoffkerne mit C_{quart} bezeichnet. Als Standard diente immer das verwendete Lösemittel.

Massenspektren wurden auf einem Varian MAT 311 A aufgenommen. Es wurden alle Peaks mit einer Intensität $>10\%$ des Basispeaks sowie der Molekülpeak und charakteristische Fragmentpeaks mit Intensitäten $<10\%$ angegeben.

IR-Spektren wurden mit dem IRAffinity-1 der Firma Shimadzu gemessen. Die Messungen erfolgten über eine ATR-Einheit mit Diamantkristall. Die Intensitäten der Absorptionsbanden wurden als stark (s), mittel (m) oder schwach (w) klassifiziert.

UV/Vis-Spektren wurden bei 298 K auf einem Lambda 19 Spektrometer der Firma Perkin Elmer unter Verwendung hochreiner Lösemittel aufgenommen. Zur Bestimmung der molaren Absorptionskoeffizienten wurden Absorptionsspektren bei fünf unterschiedlichen Konzentrationen gemessen und auf die Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes geprüft. Fluoreszenzspektren in Lösung wurden mit einem Hitachi F-7000 Spektrofluorometer aufgenommen. Die Proben wurden in hochreinen Lösemitteln gelöst und am längstwelligen Absorptionsmaximum angeregt. Fluoreszenzquantenausbeuten wurden über die Absolutmethode mittels integrating sphere des FS5 Spektrofluorometers von Edinburgh Instruments bestimmt.

Die Aufnahme der Cyclovoltammogramme erfolgte in einer kleinvolumigen Zelle (3.0 mL) unter Verwendung einer Dreielektrodenanordnung. Als Arbeitselektrode wurde eine Glaskohlenstoff-Elektrode eingesetzt, während eine feste Ag/AgCl -Elektrode als Referenzelektrode und ein Platindraht als Gegenelektrode dienten. Als Elektrolyt diente eine 0.1-molare Lösung von Tetra-n-butylammoniumhexafluorophosphat in trockenem Dichlormethan. Es wurden 3 mL der Leitsalzlösung zusammen mit der zu untersuchenden Probe in das Messgefäß eingebracht und unter Argon entgast. Sämtliche Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Potentiostat/Galvanostat kam das Modell 263A des Herstellers E&G Princeton Applied Research zum Einsatz, das mit der Software VersaStudio gesteuert wurde. Zur Kalibrierung der Messungen wurde Ferrocen ($[\text{FeCp}]/[\text{FeCp}_2]^+$; $E_0^{0/+1} = 450\text{ mV}$) interner Standard verwendet.

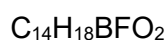
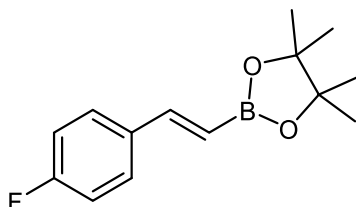
Die Elementaranalysen wurden im Institut für Pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine-Universität gemessen.

Die Bestimmung der zahlenmittleren Molekulargewichte (M_n), der gewichtsmittleren Molekulargewichte (M_w) sowie der Polydispersitäten (M_w/M_n) der synthetisierten Polymere erfolgte mittels Gelpermeationschromatographie (GPC). Hierzu wurde ein SECurity SEC-System des Herstellers PSS eingesetzt, wobei Tetrahydrofuran (THF) als Elutionsmittel diente. Die Kalibrierung des Systems wurde unter Verwendung eines Polystyrol-Standards durchgeführt, um eine exakte Zuordnung der gemessenen Elutionsvolumina zu den jeweiligen Molmassen zu ermöglichen.

Quantenchemische Berechnungen wurden auf dem HPC-Cluster HILBERT des Zentrums für Informations- und Medientechnologie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt. Zur Anwendung kam das Programmpaket Gaussian 09 unter Nutzung der Dichtefunktionaltheorie (DFT). Optimierte Molekülgeometrien wurden durch Frequenzanalysen auf das Vorliegen von Minimumstrukturen (keine negativen Schwingungsfrequenzen) überprüft.

5.2 Synthese der Vorstufen

5.2.1 (E)-2-(4-Fluorstyryl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (2a)



[248.10]

In einem Schlenkrohr mit magnetischen Rührstäbchen und unter einer Stickstoffatmosphäre wurden 0.085 mL (0.50 mmol, 1.10 Äq.) 4,4,5,5-Tetramethyl-2-vinyl-1,3,2-dioxaborolan **1a**, 0.014 g (0.025 mmol, 5.00 mol %) Palladiumdibenzylideneacetone(0), 0.014 mg (0.050 mmol, 10.0 mol %) Tri-tert-butylphosphoniumtetrafluorborat, 0.022 mL (1.00 mmol, 2.00 Äq.) N,N-Dicyclohexylmethylamin sowie 0.054 mL (0.50 mmol, 1.00 Äq.) 4-Bromfluorbenzol in trockenem 1,4-Dioxan (10.0 mL/mmol) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde anschließend bei 70 °C für 2 h unter Rühren temperiert. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Rohprodukt über Säulenchromatographie an Kieselgel unter Verwendung eines *n*-Hexan/Ethylacetat-Gemisches (10:1) gereinigt. Eine weitere Reinigung erfolgte durch Umkristallisation aus *n*-Hexan. Als Produkt wurde ein farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 116 mg (0.47 mmol, 93 %) erhalten.

Smp.: 73 °C, **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1): 0.58.

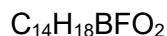
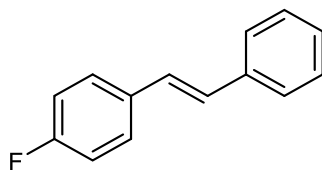
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.31 (s, 12H), 6.07 (d, ³J_{HH} = 18.4 Hz, 1H), 7.09 – 6.94 (m, 2H), 7.35 (d, ³J_{HH} = 18.5 Hz, 1H), 7.52 – 7.41 (m, 2H),

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 24.94 (CH₃), 83.53 (C_{quart}), 115.70 (d, ²J_{CF} = 21.7 Hz, CH), 128.85 (d, ³J_{CF} = 8.3 Hz, CH), 133.86 (d, ⁴J_{CF} = 3.3 Hz, C_{quart}), 148.30 (CH), 163.28 (d, ¹J_{CF} = 248.7 Hz, CF).

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃): δ -112.92.

MS (EI) (*m/z* (%)): 249 ([M]⁺, 12), 248 ([M]⁺, 72), 247 ([M]⁺, 18), 233 (35), 205 (67), 191 (13), 175 (11), 162 (74), 148 (C₈H₆BFO, 100), 136 (16), 123 (19), 109 (10), 101 (22), 85 (34), 69 (16), 59 (27).

5.2.2 (E)-1-Fluor-4-styrylbenzol (2b)



[198.24]

In einem Schlenkrohr mit magnetischen Rührstäbchen und unter einer Stickstoffatmosphäre wurden 0.085 mL (0.50 mmol, 1.10 Äq.) 4,4,5,5-Tetramethyl-2-vinyl-1,3,2-dioxaborolan **1a**, 0.014 g (0.025 mmol, 5.0 mol %) Palladiumdibenzylideneacetone(0), 0.014 g (0.050 mmol, 10 mol %) Tri-tert-butylphosphoniumtetrafluoroborat, 0.022 mL (1.00 mmol, 2.00 Äq.) N,N-Dicyclohexylmethylamin sowie 0.054 mL (0.50 mmol, 1.00 Äq.) 4-Bromfluorbenzol in trockenem 1,4-Dioxan (10.00 mL/mmol) vorgelegt und vollständig gelöst. Anschließend wurde die Reaktionsmischung bei 70 °C gerührt, bis die Reaktion gemäß Dünnschichtchromatographie abgeschlossen war. Danach wurde die Temperatur auf 80 °C erhöht und es wurden 0.052 mL (0.50 mmol, 1.00 Äq.) Brombenzol, 0.650 g (2.00 mmol, 4.00 Äq.) Caesiumcarbonat sowie 1.70 mL destilliertes Wasser (5.50 mL/mmol) zugegeben. Nach einer Rührzeit von 20 h und Bestätigung der vollständigen Umsetzung durch Dünnschichtchromatographie wurde die Reaktion beendet. Das Rohprodukt wurde über Celite® filtriert und anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel (n-Hexan/Ethylacetat 10:1) gereinigt. Es konnten 74 mg (0.37 mmol, 74 %) eines hellgelben Feststoffes isoliert werden.

Smp.: 124 °C, **R_f** (n-Hexan/Ethylacetat 30:1): 0.63.

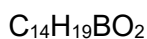
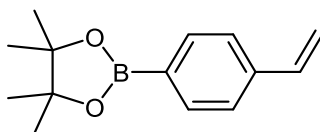
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.11 – 6.97 (m, 4H), 7.29 (s, 1H), 7.41 – 7.33 (m, 2H), 7.49 (m, 4H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 115.74 (d, ²J_{CF} = 21.7 Hz, CH), 126.57 (CH), 127.60 (CH), 127.80 (CH), 128.12 (d, ³J_{CF} = 8.0 Hz, CH), 128.62 (d, ⁵J_{CF} = 2.5 Hz, CH), 133.64 (d, ⁴J_{CF} = 3.3 Hz, C_{quart}), 128.84 (CH), 137.30 (C_{quart}), 162.47 (d, ¹J_{CF} = 247.0 Hz, CF).

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃): δ -114.76.

MS (EI) (m/z (%)): 199 ([M]⁺, 15), 198 ([M]⁺, 100), 197 (59), 196 (36), 183 (31), 177 (16).

5.2.3 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4-vinylphenyl)-1,3,2-dioxaborolan (2c)^[204]



[230.11]

In einem Schlenkrohr mit magnetischen Rührstäbchen wurden 1.01 g (4-Vinylphenyl)boronsäure **1c** (6.83 mmol, 1.00 Äq.), 0.80 g 2,3-Dimethylbutan-2,3-diol (6.82 mmol, 1.00 Äq.) sowie zwei Spatelspitzen Magnesiumsulfat wurden in trockenem Tetrahydrofuran (50 mL) gelöst und bei 20 °C für 24 h unter Rühren umgesetzt.^[204] Anschließend wurde das Rohprodukt auf Celite® adsorbiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel unter Verwendung eines n-Hexan/Ethylacetat-Gemisches (25:1) gereinigt. Es konnten 1.414 g (6.15 mmol, 90 %) eines farblosen Feststoffes isoliert werden.

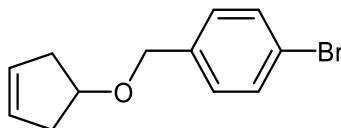
Smp.: 15°C, **R_f** (n-Hexan/Ethylacetat 25:1): 0.33.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.34 (s, 12H), 5.29 (d, ³J_{HH} = 10.9 Hz, 1H), 5.81 (d, ³J_{HH} = 17.6 Hz, 1H), 6.73 (dd, ³J_{HH} = 17.6, ³J_{HH} = 10.9 Hz, 1H), 7.41 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H), 7.77 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 25.01 (CH₃), 83.92 (C_{quart}), 115.00 (CH₂), 125.66 (CH), 135.16 (CH), 137.03 (CH), 140.35 (C_{quart}).

MS (EI) (m/z (%)): 231 ([M]⁺, 16), 230 ([M]⁺, 95), 215 (71), 144 (97), 130 (100), 103 (14), 85 (23), 77 (33), 58 (55).

5.2.4 1-Brom-4-((cyclopent-3-en-1-yloxy)methyl)benzen (2d)



C₁₂H₁₂BrO

[252.14]

In einem Schlenkrohr mit magnetischen Rührstäbchen und unter einer Stickstoffatmosphäre wurden 0.250 g 1-Brom-4-(brommethyl)benzen (1.00 mmol, 1.00 Äq), 0.84 g Cyclopent-3-en-1-ol (1 mmol, 1.00 Äq) und 72 mg Natriumhydrid (60 % NaH in Paraffinöl) (3.00 mmol, 3.00 Äq) in trockenem Tetrahydrofuran (10 ml) gelöst und bei 25 °C für 24 h gerührt. Die Reaktion wurde durch langsame Hinzugabe von dest. Wasser abgebrochen. Anschließend wurde organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase wurde dreimal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden auf Celite® adsorbiert und daraufhin säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan) gereinigt wurde. Es wurden 234 mg (0.93 mmol, 93 %) eines farblosen Öl gewonnen.

SMP: 8°C, **R_f** (*n*-Hexan): 0.35.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 2.31 – 2.47 (m, 2H), 2.54 – 2.68 (m, 2H), 4.31 (tt, ³J_{HH}= 6.9 Hz, ³J_{HH}= 3.4 Hz, 1H), 4.48 (s, 2H), 5.61 – 5.73 (m, 2H), 7.24 – 7.35 (m, 2H), 7.45 – 7.56 (m, 2H).

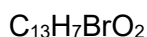
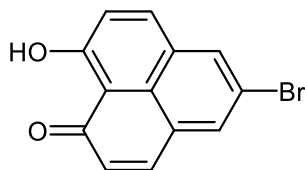
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 39.88 (CH₂), 70.24 (CH₂), 79.59 (CH), 121.30 (C_{quart}), 129.06 (CH), 130.22 (CH), 132.03 (CH), 139.67 (C_{quart}).

MS (GC) (*m/z* (%)): 253 ([M]⁺)

HR-MS (ESI) (C₁₂H₁₂Br⁷⁹O) (*m/z* (%)): Ber.: 253.01, Gef.: 253.02

HPLC (Aceton): 95% (5.9 min)

5.2.5 5-Brom-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (3a)



[275.10]

In einem Schlenkrohr mit magnetischen Rührstäbchen und unter einer Stickstoffatmosphäre wurden 2.40 g (10.0 mmol, 1.00 Äq.) 2-Brom-6-methoxynaphthalin und 2.00 g *trans*-Zimtsäurechlorid (12.0 mmol, 1.20 Äq.) in 50.0 mL trockenem 1,2-Dichlorethan gelöst. Die Reaktionsmischung wurde auf 0 °C (Eisbad) abgekühlt und anschließend 1.40 g Aluminium(III)chlorid (10.0 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben. Nach einer Stunde Rühren bei dieser Temperatur wurden weitere 1.40 g Aluminium(III)chlorid (10.0 mmol, 1.00 Äq.) hinzugefügt. Danach wurde die Reaktionsmischung 48 h bei 20 °C und anschließend 3 h bei 90 °C gerührt. Im Anschluss ließ man die Reaktionsmischung auf 25 °C abkühlen und versetzte sie mit 10.0 mL destilliertem Wasser sowie 5.0 mL konz. Salzsäure (37 %). Nach 30 Minuten Rühren wurde die Suspension über einen Büchner-Trichter abgesaugt und der Rückstand mit Dichlormethan gewaschen. Das Filtrat wurde dreimal mit jeweils 30 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltration des Trocknungsmittels wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene braune Feststoff wurde bei 100 °C und 10⁻² mbar sublimiert und anschließend aus Acetonitril umkristallisiert.^[41] Es konnten 0.875 g (3.18 mmol, 32 %) eines gelben kristallinen Feststoffes isoliert werden.

Smp.: 242 °C (Lit.: 241 °C^[41]). **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 7:1): 0.65.

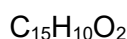
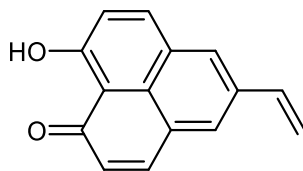
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.18 (d, ³J_{HH} = 9.3 Hz, 2H), 8.00 (d, ³J_{HH} = 9.3 Hz, 2H), 8.11 (s, 2H), 15.83 (s, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 111.1 (C_{quart}), 117.4 (C_{quart}), 125.1 (CH), 126.7 (C_{quart}), 127.1 (C_{quart}), 134.6 (CH), 140.0 (CH), 179.1 (C_{quart}).

MS (EI) (*m/z* (%)): 276 ([⁸¹Br-M]⁺, 61), 274 ([⁷⁹Br-M]⁺, 60), 248 ([M-CHO]⁺, 24), 246 ([⁷⁹Br-M-CHO]⁺, 24), 167 ([M-CHOBr]⁺, 26), 140 (12), 139 (100), 138 (22), 137 (20), 113 (11), 111 (11).

5.3 Synthese von 5-(Hetero)aryl-9-hydroxyphenalenonderivate 4

5.3.1 9-Hydroxy-5-vinyl-1*H*-phenalen-1-on (4a)



[222.24]

In einem Schlenkrohr mit magnetischen Rührstäbchen und unter einer Stickstoffatmosphäre wurden 0.550 g (2.00 mmol, 1.00 Äq.) 5-Brom-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on **3a**, 0.38 mL (2.20 mmol, 1.10 Äq.) Vinylboronsäurepinakolester (**1a**) sowie 0.410 g (5.00 mmol, 2.50 Äq.) Natriumhydrogencarbonat in 12.0 mL trockenem 1,4-Dioxan gelöst. Anschließend wurden 0.230 g (0.20 mmol, 10 mol %) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) und 4.0 mL destilliertes Wasser zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei 100 °C unter Rühren gehalten. Danach ließ man die Reaktionsmischung auf 25 °C abkühlen und versetzte sie mit 10.0 mL destilliertem Wasser, 10.0 mL Dichlormethan. Die wässrige Phase wurde dreimal mit jeweils 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden auf Celite® adsorbiert und anschließend säulenchromatographisch an Celite® mit 15 % Kieselgel (n-Hexan/Ethylacetat 30:1) gereinigt. Es konnten 0.420 g (1.90 mmol, 95 %) eines gelben Feststoffes isoliert werden.

Smp.: 198°C, **R_f** (n-Hexan/Ethylacetat 20:1): 0.4.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 5.40 (d, ³J_{HH} = 10.9 Hz, 1H), 5.93 (d, ³J_{HH} = 17.6 Hz, 1H), 6.88 (dd, ³J_{HH} = 17.6 Hz, ³J_{HH} = 10.9 Hz, 1H), 7.15 (d, ³J_{HH} = 9.3 Hz, 2H), 8.01 (s, 2H), 8.05 (d, ³J_{HH} = 9.3 Hz, 2H), 15.90 (s, 1H).

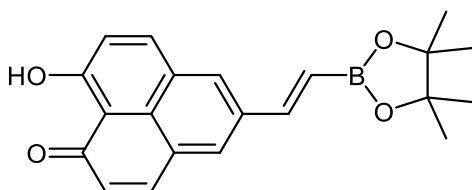
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 111.2 (C_{quart}), 115.1 (CH₂), 124.1 (CH), 125.9 (C_{quart}), 126.6 (C_{quart}), 130.5 (CH), 133.9 (C_{quart}), 135.8 (CH), 141.1 (CH), 179.1 (C_{quart}).

MS (EI) (m/z (%)): 223 ([M]⁺, 16), 222 ([M]⁺, 100), 194 ([M-C₂H₄]⁺, 7), 193 ([M-C₂H₄]⁺, 7), 166 ([M-C₂H₄O₂]⁺, 8), 165 ([M-C₂H₄O₂]⁺, 40), 164 ([M-C₂H₅O₂]⁺, 8), 139 (9).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3089 (w), 2324 (w), 1633 (m), 1593 (m), 1477 (m), 1357 (m), 1236 (m), 1153 (m), 987 (m), 914 (m), 889 (s), 839 (s), 677 (m).

EA (C₁₅H₁₀O₂ [222.24]): Ber.: C 81.07, H 4.54; Gef.: C 80.92, H 4.37.

5.3.2 (E)-9-Hydroxy-5-(2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)vinyl)-1H-phenalen-1-on (4b)



C₂₁H₂₁BO₄

[348.21]

In einem Schlenkrohr mit magnetischen Rührstäbchen und unter einer Stickstoffatmosphäre wurden 0.136 g (0.50 mmol, 1.00 Äq.) 5-Brom-9-hydroxy-1H-phenalen-1-on **3a**, 0.09 mL (0.55 mmol, 1.10 Äq.) Vinylboronsäurepinakolester **1a**, 0.190 g (1.25 mmol, 2.50 Äq.) Caesiumfluorid, 0.023 g (0.04 mmol, 7.5 mol %) Palladiumdibenzylideneaceton(0) sowie 0.022 g (0.08 mmol, 15 mol %) Tri-tert-butylphosphoniumtetrafluoroborat in 4.0 mL trockenem 1,4-Dioxan gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 18 h bei 100 °C unter Rühren gehalten. Anschließend ließ man die Reaktionsmischung auf 25 °C abkühlen. Die organische Phase wurde auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Celite® mit 20 % Kieselgel (n-Hexan/Ethylacetat 30:1) gereinigt. Es konnten 0.080 g (0.26 mmol, 53 %) eines braunen Feststoffes isoliert werden.

Smp.: 209°C, **R_f** (n-Hexan/Ethylacetat 10:1): 0.42.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 1.34 (s, 12H), 6.34 (d, ³J_{HH} = 18.4 Hz, 1H), 7.17 (d, ³J_{HH} = 9.5 Hz, 2H), 7.60 (d, ³J_{HH} = 18.4 Hz, 1H), 8.05 (d, ³J_{HH} = 9.5 Hz, 2H), 8.10 (s, 2H), 15.88 (s, 1H).

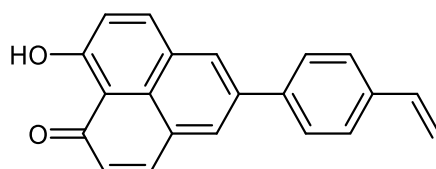
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 24.9 (CH₃), 83.7 (C_{quart}), 111.3 (C_{quart}), 124.3 (CH), 125.9 (C_{quart}), 127.3 (C_{quart}), 131.3 (CH), 133.9 (C_{quart}), 141.4 (CH), 148.1 (CH), 179.4 (C_{quart}).

MS (EI) (m/z (%)): 349 ($[M]^+$, 18), 348 ($[M]$, 100), 263 ($[M-C_6H_{12}]^+$, 17), 262 ($[M-C_6H_{12}]^+$, 21), 249 ($[M-OC_6H_{12}]^+$, 28), 248 ($[M-OC_6H_{12}]^+$, 73), 247 ($[M-OC_6H_{12}]^+$, 75), 233 ($[M-O_2C_6H_{12}]^+$, 10), 232 ($[M-O_2C_6H_{12}]^+$, 52), 231 ($[M-O_2C_6H_{12}]^+$, 15), 220 ($[M-BO_2C_6H_{12}]^+$, 23), 191 (17), 176 (21), 165 (16).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2978 (w), 1625 (m), 1593 (m), 1485 (w), 1369 (m), 1332 (s), 1199 (m), 1143 (s), 974 (m), 891 (m), 839 (s), 651 (m).

EA ($C_{21}H_{21}BO_4$ [348.2]): Ber.: C 72.44, H 6.08; Gef.: C 72.10, H 5.93.

5.3.3 9-Hydroxy-5-(4-vinylphenyl)-1*H*-phenalen-1-on (4c)



$C_{21}H_{14}O_2$

[298.34]

In einem Schlenkrohr mit magnetischen Rührstäbchen und unter einer Stickstoffatmosphäre wurden 0.413 g (1.50 mmol, 1.00 Äq.) 5-Brom-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on **3a**, 0.244 g (1.65 mmol, 1.10 Äq.) (4-Vinylphenyl)boronsäure **1c** sowie 0.315 g (3.75 mmol, 2.50 Äq.) Natriumhydrogencarbonat in 9.0 mL trockenem 1,4-Dioxan gelöst. Anschließend wurden 0.173 g (0.15 mmol, 10 mol %) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) und 3.0 mL destilliertes Wasser zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei 80 °C unter Rühren gehalten. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Mischung auf 25 °C abgekühlt und mit 10.0 mL destilliertem Wasser, 10.0 mL Dichlormethan sowie 5.0 mL konz. Salzsäure (37 %) versetzt. Nach weiteren 30 Minuten Rühren wurde die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit jeweils 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das getrocknete Rohprodukt wurde auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel (n-Hexan/Ethylacetat 30:1) gereinigt. Es konnten 0.212 g (0.72 mmol, 48 %) eines gelben Feststoffes isoliert werden.

Smp.: 178 °C, **R_f** (n- n-Hexan/Ethylacetat 10:1): 0.44.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 5.33 (dd, ³J_{HH}= 10.9 Hz, ²J_{HH}= 0.8 Hz, 1H), 5.85 (dd, ³J_{HH}= 17.6 Hz, ²J_{HH}= 0.9, 1H), 6.80 (dd, ³J_{HH}= 17.6 Hz, ³J_{HH}= 10.9 Hz, 1H), 7.20 (d, ³J_{HH}= 9.3 Hz, 2H), 7.52-7.61 (m, 2H), 7.65 - 7.72 (m, 2H), 8.13 (d, ³J_{HH}= 9.3 Hz, 2H), 8.21 (s, 2H), 15.90 (s, 1H).

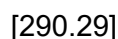
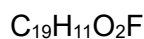
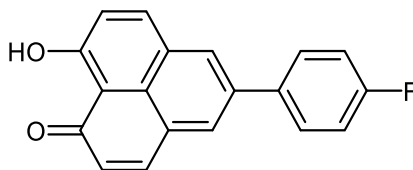
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 111.1 (C_{quart}), 114.6 (CH₂), 124.3 (CH), 126.1 (C_{quart}), 127.1 (CH), 127.5 (CH), 131.3 (CH), 136.3 (CH), 137.0 (C_{quart}), 137.3 (C_{quart}), 139.3 (C_{quart}), 141.3 (CH), 179.2 (C_{quart}).

MS (EI) (*m/z* (%)): 299 ([M]⁺, 100), 270 ([M-C₂H₃]⁺, 14), 239 ([M-C₂H₃O₂]⁺, 19), 226 ([M-C₃H₄O₂]⁺, 11), 213 ([M-C₄H₅O₂]⁺, 10).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3032 (w), 2364 (w), 1629 (m), 1597 (m), 1512 (w), 1344 (w), 1201 (m), 1155 (m), 977 (w), 887 (m), 837 (s), 694 (m), 640 (w).

EA (C₂₁H₁₄O₂ [298.3]): Ber.: C 84.54, H 4.73; Gef.: C 84.59, H 4.73.

5.3.4 5-(4-Fluorphenyl)-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (4d)



In einem Schlenkrohr mit magnetischen Rührstäbchen und unter einer Stickstoffatmosphäre wurden 0.089 g (0.25 mmol, 1.00 Äq.) 5-Brom-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on **3a**, 0.038 g (0.275 mmol, 1.10 Äq.) 4-Fluorphenylborsäure sowie 0.325 g (1.00 mmol, 4.00 Äq.) Caesiumcarbonat in 2.50 mL trockenem THF gelöst. Anschließend wurden 0.011 g (0.01875 7.5 mol % Palladiumdibenzylideneacetone(0) sowie 15 mol % Tri-*tert*-butylphosphoniumtetrafluoroborat und 0.83 mL destilliertes Wasser zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei 80 °C unter Rühren gehalten. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Mischung auf 25 °C abgekühlt und mit 10.0 mL destilliertem Wasser, sowie 10.0 mL Dichlormethan versetzt. Nach weiteren 30 Minuten Rühren wurde die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit jeweils 10 mL Dichlormethan extrahiert. Das getrocknete Rohprodukt wurde auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel (n-Hexan/Ethylacetat 10:1) gereinigt. Es konnten 0.073 g (0.24 mmol, 96 %) eines gelben Feststoffes isoliert werden.

Smp.: 202 °C, **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1): 0.42.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.23 (dd, ³J_{HH}= 9.7, ³J_{HH}= 6.0 Hz, 4H), 7.69 (dd, ³J_{HH}= 8.5, ³J_{HH}= 5.3 Hz, 2H), 8.15 (d, ³J_{HH}= 9.1 Hz, 2H), 8.17 (s, 2H), 15.90 (s, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 116.08(CH), 116.37 (CH), 124.43 (CH), 126.20 (C_{quart}), 129.06 (C_{quart}), 129.17 (C_{quart}), 131.34 (CH), 136.60 (C_{quart}), 141.20 (CH), 179.26 (C_{quart}).

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃): δ 115.20

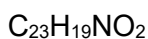
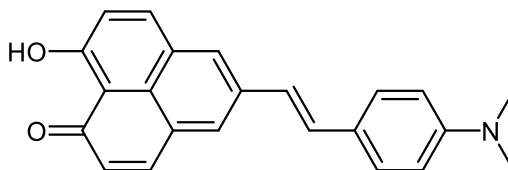
5.3.5 Allgemeine Synthesevorschrift AS1 zur Herstellung von Aryl-Vinylensubstituierten 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-onen **5** im Ein-Topf-Verfahren

In einem Schlenkrohr mit magnetischen Rührstäbchen und unter einer Stickstoffatmosphäre wurden 0.094 mL (0.555 mmol, 1.01 Äq.) 4,5,5-Tetramethyl-2-vinyl-1,3,2-dioxaborolan **1a**, 0.016 g (0.028 mmol, 5 mol%), Palladiumdibenzylideneacetone(0), 0.016 g (0.055 mmol, 10 mol%) Tri-*tert*-butylphosphoniumtetrafluoroborat, 0.24 mL (1.10 mmol, 2.00 Äq.) *N,N*-Dicyclohexylmethylamin sowie 1.00 Äq. eines Arylhalogenids (Aryl-Hal) in 5.50 mL trockenem THF gelöst. Die Reaktionsmischung wurde bei 70 °C unter Rühren gehalten, bis der vollständige Umsatz durch Dünnschichtchromatographie bestätigt wurde (t_1). Anschließend wurde die Temperatur auf 80 °C erhöht und 0.138 g (0.50 mmol, 0.91 Äq.) 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on **3a**, 0.652 g (2.00 mmol, 3.64 Äq.) Caesiumcarbonat, 0.024 g (0.041 mmol, 7.5 mol % Palladiumdibenzylideneacetone(0) sowie 0.024 g (0.082 mmol, 15 mol % Tri-*tert*-butylphosphoniumtetrafluoroborat zugegeben. Zusätzlich wurden 2.50 mL trockenes THF sowie 2.70 mL destilliertes Wasser hinzugegeben (t_2). Nach Abschluss der Reaktion wurde das Rohprodukt auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel oder Polyamid gereinigt.

Tabelle 5.1: Reaktionsbedingungen und Ansatzgrößen der **AS1**.

Nr.	Ar-Hal [mg] (mmol)	<i>t</i>₁ (Heck- Kupplung) [h]	<i>t</i>₂ (Suzuki- Kupplung) [h]	Ausbeute [mg] (%)
1	4-Brom-N,N- Dimethylanilin 110 (0.55)	3.5	20	5a 68 (40)
2	4-Bromanisol 108 (0.55)	3.5	19.5	5b 68 (41)
3	4-Brom-toluol 94 (0.55)	4	21	5c 128 (82)
4	Brombenzol 86 (0.55)	3.0	20	5d 104 (69)
5	4-Bromfluorbenzol 96 (0.55)	2.0	20	5e 144 (91)
6	4-Iod-benzonitril 126 (0.55)	3.0	21	5f 71 (41)
7	1-Iod-4-nitro-benzol 137 (0.55)	5.5	19	5g 50 (30)
8	2-Brom-benzophenon 131 (0.55)	5.5	19	5h 130 (64)

5.3.5.1 5-(4-Dimethylaminostyryl)-9-hydroxy-1H-phenalen-1-on (5a)



[341.41]

Die Synthese erfolgte analog zu **AS1** und das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel (n-Hexan/Ethylacetat 10:1) gereinigt und durch anschließende Umkristallisation aus Acetonitril gereinigt. Es wurden 68 mg (0.20 mmol, 40 %) eines dunkelroten Feststoffes gewonnen.

Smp.: 196 °C, **R_f** (n-Hexan/Ethylacetat 10:1): 0.19.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 3.10 (s, 6H), 6.82 (d, ³J_{HH} = 9.5 Hz, 2H), 7.14 (d, ³J_{HH} = 16.2 Hz, 1H), 7.23 (d, ³J_{HH} = 9.3 Hz, 2H), 7.35 (d, ³J_{HH} = 16.5 Hz, 1H), 7.54 (d, ³J_{HH} = 9.2 Hz, 2H), 8.14 (s, 2H), 8.15 (d, ³J_{HH} = 2.5 Hz, 2H), 15.90 (s, 1H).

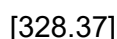
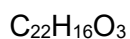
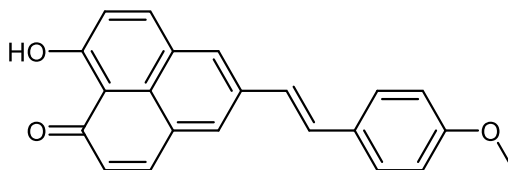
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 40.58 (CH₃), 111.36 (C_{quart}), 112.56 (CH), 122.84 (CH), 124.01 (CH), 125.33 (C_{quart}), 125.95 (C_{quart}), 126.05 (C_{quart}), 127.88 (CH), 130.07 (CH), 130.29 (CH), 134.73 (C_{quart}), 141.15 (CH), 150.46 (C_{quart}), 179.00 (C_{quart}).

MS (EI) (m/z (%)): 342 (23), 341 ([M]⁺, 100), 340 (22), 326 ([M-CH₃]⁺, 12), 297 ([M-C₂H₆N]⁺, 15), 134 (10).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3024 (w), 2808 (w), 1631 (m), 1589 (s), 1517 (m), 1440 (m), 1355 (s), 1292 (m), 1219 (s), 1186 (m), 1150 (s), 1062 (m), 966 (s), 945 (m), 894 (s), 848 (s), 815 (s), 804 (s), 692(s).

EA (C₂₃H₁₉NO₂ [341.14]): Ber.: C 80.92, H 5.61, N 4.10. Gef.: C 81.07, H 5.57, N 4.06.

5.3.5.2 9-Hydroxy-5-(4-methoxystyryl)-1*H*-phenalen-1-on (5b)



Die Synthese erfolgte analog zu **AS1** und das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel (n-Hexan/Ethylacetat 10:1) gereinigt und durch anschließende Umkristallisation aus Acetonitril gereinigt. Es wurden 68 mg (0.20 mmol, 41 %) eines orangen Feststoffes gewonnen.

Smp.: 193 °C, **R_f** (n-Hexan/Ethylacetat 10:1): 0.11.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 3.86 (s, 3H), 6.94 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2H), 7.11 (d, ³J_{HH} = 12.8 Hz, 1H), 7.16 (d, ³J_{HH} = 9.2 Hz, 2H), 7.20 (d, ³J_{HH} = 12.1 Hz, 1H), 7.50 (d, ³J_{HH} = 8.9 Hz, 2H), 8.06 (d, ³J_{HH} = 9.1 Hz, 2H), 8.08 (s, 2H), 15.83 (s, 1H).

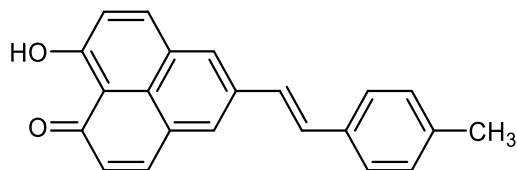
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 55.50 (CH₃), 111.32 (C_{quart}), 114.42 (CH), 124.15 (CH), 125.22 (CH), 126.04 (C_{quart}), 126.24 (C_{quart}), 128.00 (CH), 129.45 (CH), 129.78 (C_{quart}), 130.44 (CH), 134.10 (C_{quart}), 141.11 (CH), 159.78 (C_{quart}), 179.08 (C_{quart}).

MS (EI) (*m/z* (%)): 329 (24), 328 ([M]⁺, 100), 313 ([M-CH₃]⁺, 20), 297 ([M-CH₃O]⁺, 17), 285 ([C₂₀H₁₃O₂]⁺, 14), 257 (11), 239 (18), 226 (9), 113 (11).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3069 (w), 3028 (w), 3001 (w), 2954 (w), 2924 (w), 2853 (w), 2835 (w), 2552 (w), 1628 (m), 1593 (m), 1574 (m), 1558 (m), 1539 (w), 1508 (m), 1485 (w), 1438 (m), 1418 (w), 1362 (m), 1327 (w), 1301 (m), 1286 (w), 1236 (m), 1223 (m), 1171 (m), 1157 (m), 1111 (m), 1026 (m), 1007 (w), 960 (s), 929 (m), 891 (s), 850 (s), 804 (m), 791 (m), 773 (m), 752 (m), 692 (s), 667 (w), 636 (w).

EA (C₂₂H₁₆O₃ [328.11]): Ber.: C 80.47, H 4.91. Gef.: C 80.61, H 5.07.

5.3.5.3 (*E*)-9-Hydroxy-5-(4-methylstyryl)-1*H*-phenalen-1-on (5c)



$C_{22}H_{16}O_2$

[312.37]

Die Synthese erfolgte analog zu **AS1** und das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch an Polayamid (Methanol) gereinigt und durch anschließende Umkristallisation aus Acetonitril gereinigt. Es wurden 128 mg (0.41 mmol, 82 %) eines dunkelroten Feststoffes gewonnen.

Smp.: 191 °C, **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1): 0.24.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 2.36 (s, 3H), 7.18 (d, $^3J_{HH} = 6.1$ Hz, 1H), 7.20 (d, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, 1H), 7.23 (d, $^3J_{HH} = 11.5$ Hz, 2H), 7.45 (d, $^3J_{HH} = 9.2$ Hz, 2H), 7.55 (d, $^3J_{HH} = 11.5$ Hz, 2H), 8.33 (d, $^3J_{HH} = 4.6$ Hz, 2H), 8.41 (s, 2H), 15.97 (s, 1H).

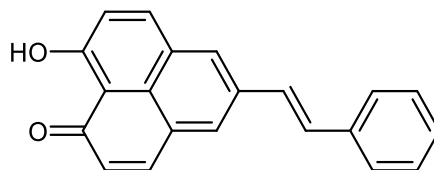
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 21.62 (CH), 112.17 (C_{quart}), 124.98 (CH), 127.42 (CH), 127.43 (C_{quart}), 127.74 (CH), 127.92 (CH), 130.71 (CH), 131.16 (CH), 132.12 (C_{quart}), 135.66 (C_{quart}), 135.92 (C_{quart}), 139.06 (C_{quart}), 142.83 (CH), 180.30 (C_{quart}).

MS (EI) (*m/z* (%)): 314 ([M]⁺, 34), 313 ([M]⁺, 25), 312 ([M]⁺, 100), 311 ([M]⁺, 18), 298 ([M-CH₃]⁺, 9), 297 ([M-CH₃]⁺, 42), 296 ([M-CH₃]⁺, 8), 269 ([M-OC₂H₅]⁺, 12), 268 ([M-C₂H₅]⁺, 14), 239 ([M-O₂C₃H₅]⁺, 17).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3298 (w), 3045 (w), 2357 (w), 1905 (w), 1799 (w), 1627 (s), 1693 (s), 1571 (s), 1508 (m), 1361 (m), 1236 (m), 1151 (m), 960 (m), 891 (m), 852 (m), 839 (m), 798 (s), 732 (m), 688 (s).

EA (C₂₂H₁₆O₂ [312.37]): Ber.: C 84.59, H 5.16. Gef.: C 84.42, H 5.29.

5.3.5.4 (*E*)-9-Hydroxy-5-styryl-1*H*-phenalen-1-on (5d)



C₂₁H₁₄O₂

[298.34]

Die Synthese erfolgte analog zu **AS1** und das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel (n-Hexan/Ethylacetat 10:1) gereinigt und durch anschließende Umkristallisation aus Acetonitril gereinigt. Es wurden 107 mg (0.34 mmol, 69%) eines orangen Feststoffes gewonnen.

Smp.: 178 °C, **R_f** (n-Hexan/Ethylacetat 10:1): 0.20.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.17 (d, ³J_{HH} = 9.3 Hz, 2H), 7.28 (s, 2H), 7.33 (d, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 1H), 7.40 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1H), 7.41 (s, 1H), 7.58 (d, ³J_{HH} = 9.8 Hz, 2H), 8.07 (d, ³J_{HH} = 9.4 Hz, 2H), 8.10 (s, 2H), 15.83 (s, 1H).

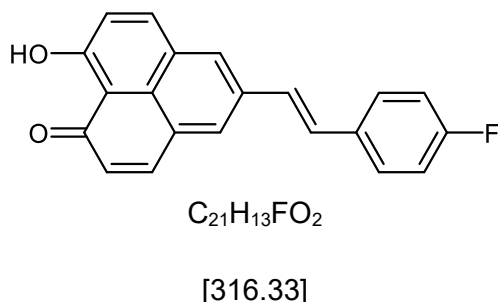
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 111.31 (C_{quart}), 124.24 (CH), 126.04 (C_{quart}), 126.48 (C_{quart}), 126.74 (CH), 127.39 (CH), 128.21 (CH), 128.98 (CH), 129.90 (CH), 130.67 (CH), 133.72 (CH), 136.99 (C_{quart}), 141.13 (CH), 179.14 (C_{quart}).

MS (EI) (m/z (%)): 299 (20), 298 ([M]⁺, 100), 297 (46), 269 ([M-CHO]⁺, 23), 239 (23), 139 (14), 126 (13), 125 (17), 120 (11), 119 (12), 113 (18), 111 (16), 97 (20), 95 (16), 85 (12), 83 (15), 81 (14), 71 (16), 69 (15), 57 (22), 55 (13).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3080 (w), 3055 (w), 3022 (w), 2999 (w), 2959 (w), 2849 (w), 2365 (w), 1628 (s), 1593 (s), 1575 (m), 1522 (w), 1448 (m), 1364 (m), 1331 (w), 1302 (w), 1283 (w), 1234 (m), 1207 (m), 1169 (m), 1150 (s), 1113 (m), 1074 (w), 1049 (w), 1028 (w), 982 (m), 961 (s), 918 (m), 895 (s), 852 (m), 833 (m), 810 (w), 744 (s), 685 (s), 669 (w).

EA (C₂₁H₁₄O₂ [298.10]): Ber.: C 84.54, H 4.73 Gef.: C 84.60, H 4.65.

5.3.5.5 5-(4-Fluorstyryl)-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (5e)



Die Synthese erfolgte analog zu **AS1** und das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel (n-Hexan/Ethylacetat 10:1) gereinigt und durch anschließende Umkristallisation aus Acetonitril gereinigt. Es wurden 144 mg (0.455 mmol, 91 %) eines orangenen Feststoffes gewonnen.

Smp.: 212 °C, **R_f** (n-Hexan/Ethylacetat 10:1): 0.18.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.10 (t, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2H), 7.17 (d, ³J_{HH} = 9.3 Hz, 2H), 7.21 (d, ³J_{HH} = 3.4 Hz, 2H), 7.49 – 7.59 (m, 2H), 8.07 (d, ³J_{HH} = 8.8 Hz, 4H), 15.83 (s, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 111.33 (C_{quart}), 115.97 (d, ¹J_{CF} = 21.8 Hz, CH), 124.31 (CH), 126.07 (C_{quart}), 126.52 (C_{quart}), 127.19 (CH), 127.22 (C_{quart}), 128.27 (d, ²J_{CF} = 8.0 Hz, CH), 128.69 (CH), 130.59 (CH), 133.19 (d, ³J_{CF} = 3.3 Hz, C_{quart}), 133.57 (C_{quart}), 141.11 (CH), 179.18 (C_{quart}).

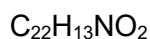
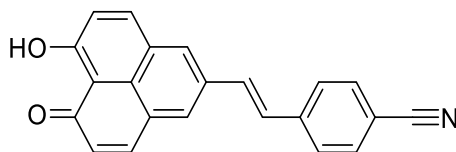
¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃): δ -113.92.

MS (EI) (m/z (%)): 317 (21), 316 ([M]⁺, 100), 315 (29), 287 ([M-CHO]⁺, 21), 257 (20), 128 (14).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3069 (w), 2972 (w), 2895 (w), 1630 (m), 1593 (m), 1577 (m), 1556 (w), 1508 (m), 1470 (w), 1435 (w), 1412 (w), 1367 (m), 1283 (w), 1227 (s), 1153 (m), 1074 (w), 1053 (m), 1074 (w), 1053 (w), 956 (m), 932 (w), 895 (m), 852 (s), 837 (m), 819 (m), 806 (m), 781 (w), 754 (w), 689 (s).

EA (C₂₁H₁₃FO₂ [316.09]): Ber.: C 79.74, H 4.14. Gef.: C 79.53, H 4.05.

5.3.5.6 (E)-4-(2-(9-Hydroxy-1-oxo-1H-phenalen-5-yl)vinyl)benzotrifluorid (5f)



[323.35]

Die Synthese erfolgte analog zu **AS1** und das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel (n-Hexan/Ethylacetat 3:1) gereinigt und durch anschließende Umkristallisation aus Acetonitril gereinigt. Es wurden 71 mg (0.20 mmol, 41 %) eines dunkelbraunen Feststoffes gewonnen.

Smp.: 212 °C, **R_f** (n-Hexan/Ethylacetat 10:1): 0.24.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 7.22 (d, ³J_{HH} = 9.1 Hz, 2H), 7.59 (d, ³J_{HH} = 16.4 Hz, 1H), 7.72 (d, ³J_{HH} = 16.3 Hz, 1H), 7.79 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H), 7.87 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 2H), 8.37 (d, ³J_{HH} = 9.2 Hz, 2H), 8.50 (s, 2H), 15.99 (s, 1H).

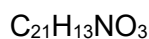
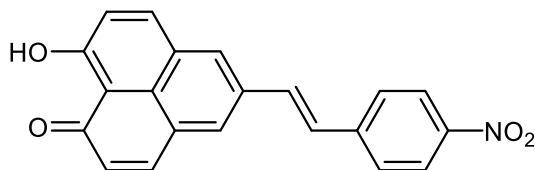
¹³C-NMR: Eine Aufnahme ist nicht möglich, da eine zu geringe Löslichkeit des Produktes vorliegt.

MS (EI) (m/z (%)): 324 ([M]⁺, 27), 323 ([M]⁺, 100), 322 ([M]⁺, 18), 294 ([M-NOH]⁺, 13), 264 ([M-NO₂CH]⁺, 14).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2987 (w), 2220 (m), 1915 (w), 1627 (m), 1598 (s), 1677 (m), 1479 (m), 1411 (m), 1365 (m), 1240 (m), 1288 (m), 1240 (m), 1168 (m), 1151 (m), 950 (m), 893 (m), 858 (s), 835 (m), 817 (m), 802 (m), 686 (m).

EA (C₂₂H₁₃NO₂ [323.35]): Ber.: C 81.72, H 4.05, N 4.33, Gef.: C 81.49, H 4.18, N 4.34.

5.3.5.7 (*E*)-9-Hydroxy-5-(4-nitrostyryl)-1*H*-phenalen-1-on (5g)



[343.34]

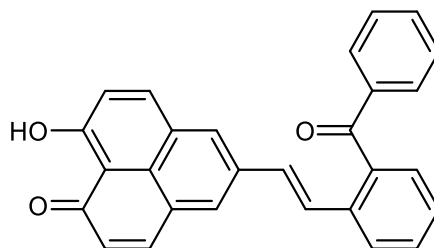
Die Synthese erfolgte analog zu **AS1** und das Rohprodukt wurde mittels eines Faltenfilters abgefangen und mit Dichlormethan gewaschen. Das Produkt konnte anschließend aus dem Faltenfilter isoliert werden. Es wurden 50 mg (0.15 mmol, 30 %) eines dunkelbraunen Feststoffes gewonnen. Das Produkt besitzt eine zu geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln für Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie.

MS(EI) (*m/z* (%)): 344 ($[\text{M}]^+$, 24), 343 ($[\text{M}]^+$, 100), 268 ($[\text{M}-\text{NO}_4\text{H}]^+$, 10), 238 ($[\text{M}-\text{NO}_4\text{C}_2\text{H}_2]^+$, 25).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2987 (w), 2220 (m), 1915 (w), 1627 (m), 1598 (s), 1677 (m), 1479 (m), 1411 (m), 1365 (m), 1240 (m), 1288 (m), 1240 (m), 1168 (m), 1151 (m), 950 (m), 893 (m), 858 (s), 835 (m), 817 (m), 802 (m), 686 (m).

EA ($\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ [343.34]): Ber.: C 73.46, H 3.82, N 4.08, Gef.: C 73.18, H 4.08, N 4.25.

5.3.5.8 (E)-5-(2-Benzoylstyryl)-9-hydroxy-1H-phenalen-1-on (5h)



$C_{28}H_{18}O_3$

[402.45]

Die Synthese erfolgte analog zu **AS1** und das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch an Polyamid (Methanol) gereinigt und durch anschließende Umkristallisation aus Acetonitril gereinigt. Es wurden 130 mg (0.32 mmol, 64 %) eines dunkelroten Feststoffes gewonnen.

Smp.: 203 °C **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1): 0.24.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 7.13 (d, $^3J_{HH} = 9.8$ Hz, 2H), 7.41 (d, $^3J_{HH} = 16.1$, 1H), 7.44 (d, $^3J_{HH} = 15.8$ Hz, 1H), 7.46 (d, $^3J_{HH} = 4.2$ Hz, 2H), 7.54 (t, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, 2H), 7.60 – 7.67 (m, 2H), 7.83 (d, $^3J_{HH} = 9.0$ Hz, 2H), 7.99 (d, $^3J_{HH} = 7.9$ Hz, 1H), 8.17 (s, 2H), 8.23 (d, $^3J_{HH} = 9.3$ Hz, 2H), 15.93 (s, 1H).

¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 111.69 (C_{quart}), 124.64 (CH), 126.92 (C_{quart}), 127.22 (CH), 128.24 (CH), 129.61 (CH), 129.95 (CH), 130.89 (CH), 131.03 (CH), 131.67 (CH), 131.91 (CH), 134.21 (CH), 134.75 (C_{quart}), 137.26 (C_{quart}), 139.22 (C_{quart}), 139.36 (C_{quart}), 142.49 (CH), 179.97 (C_{quart}), 198.44 (C_{quart}).

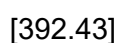
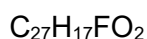
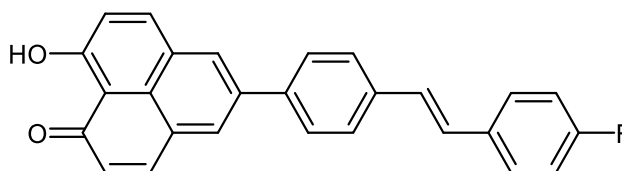
MS (ESI) (*m/z* (%)): 402 ([M]⁺), 400 ([M]⁺), 402 ([M]⁺), 325 ([M-C₆H₅]⁺), 297 ([M-C₇H₅O]⁺), 196 (C₁₄H₁₀O), 105 (C₇H₅O), 77 (C₆H₆).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2972 (w), 2900 (w), 1651 (m), 1625 (m), 1595 (m), 1469 (m), 1440 (m), 1365 (m), 1311 (m), 1292 (m), 1267 (m), 1244 (s), 1151 (m), 1076 (m), 1049 (m), 956 (m), 925 (s), 893 (m), 844 (m), 806 (w), 752 (m), 723 (m), 704 (s), 638 (s).

EA (C₂₈H₁₈O₃ [402.45]): Ber.: C 83.57, H 4.51. Gef.: C 83.20, H 4.59.

5.3.6 Synthese von (*E*)-9-Hydroxy-5-(4-styrylphenyl)-1*H*-phenalen-1-onederivate 6

5.3.6.1 5-(4-(4-Fluorstyryl)phenyl)-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (6a)



In einem Schlenkrohr mit magnetischen Rührstäbchen und unter einer Stickstoffatmosphäre wurden 0.149 g (0.50 mmol, 1.00 Äq.) 9-Hydroxy-5-(4-vinylphenyl)-1*H*-phenalen-1-on **4c**, 0.063 g (0.75 mmol, 1.50 Äq.) Natriumhydrogencarbonat, 0.139 g (0.50 mmol, 1.00 Äq.) Tetrabutylammoniumchlorid, 0.022 g (0.04 mmol, 7.50 mol %) Palladiumdibenzylideneacetone(0) sowie 0.022 g (0.07 mmol, 15.00 mol %) Tri-tert-butylphosphoniumtetrafluoroborat in 3.0 mL trockenem DMF gelöst. Anschließend wurden 0.06 mL (0.55 mmol, 1.10 Äq.) Brombenzol zugegeben und die Reaktionsmischung 21 h bei 120 °C unter Rühren gehalten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an einer Mischung aus Celite®/Kieselgel (85:15) unter Verwendung eines n-Hexan/Ethylacetat-Gemisches (30:1) gereinigt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Acetonitril umkristallisiert und über Nacht bei vermindertem Druck getrocknet. Es konnten 0.053 g (0.18 mmol, 36 %) oranger Kristalle isoliert werden.

Smp.: 216 °C, **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1): 0.15.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.03-7.22 (m, 4H), 7.24 (d, ³J_{HH}= 9.3 Hz, 2H), 7.48-7.63 (m, 2H), 7.63-7.78 (m, 4H), 8.18 (d, ³J_{HH}= 9.3 Hz, 2H), 8.27 (s, 2H), 15.94 (s, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 111.16 (C_{quart}), 115.72 (CH), 116.01 (CH), 124.33 (CH), 126.20 (C_{quart}), 127.32 (CH), 127.67 (CH), 127.82 (d, ²J_{CF}=2.2 Hz, CH), 128.17 (CH),

128.27 (CH), 131.24 (CH), 133.51 (d, $^1J_{CF}=3.3$ Hz, C_{quart}), 136.94 (C_{quart}), 139.05 (C_{quart}), 141.28 (CH), 179.25 (C_{quart}).

$^{19}\text{F-NMR}$ (282 MHz, CDCl₃): δ -114.32.

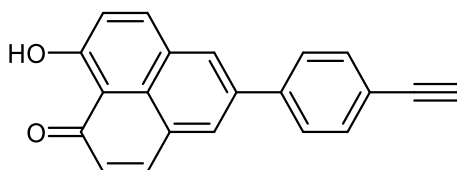
MS (EI) (*m/z* (%)): 393 (27), 392 ([M]⁺, 100), 209 (14), 196 ([C₁₄H₁₀F]⁺, 23).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3065 (w), 3028 (w), 2957 (w), 2849 (w), 1811 (w), 1629 (m), 1593 (s), 1547 (w), 1512 (m), 1502 (m), 1419 (w), 1352 (m), 1307 (m), 1298 (m), 1263 (w), 1221 (m), 1205 (m), 1190 (m), 1155 (s), 194 (w), 1057 (w), 978 (w), 960 (s), 933 (s), 896 (s), 868 (m), 831 (s), 769 (m), 696 (s).

EA (C₂₇H₁₇FO₂ [392.12]): Ber.: C 82.64, H 4.37. Gef.: C 82.88, H 4.43.

5.3.7 Synthese von Monomeren 7.1

5.3.7.1 5-(4-Ethynylphenyl)-9-hydroxy-1H-phenalen-1-on (7.1a)



C₂₁H₁₂O₂

[296.32]

In einem Schlenkrohr mit magnetischen Rührstäbchen und unter einer Stickstoffatmosphäre wurden 0.275 g (1.00 mmol, 1.00 Äq.) 5-Brom-9-hydroxy-1H-phenalen-1-on **3a**, 0.250g (1.10 mmol, 1.10 Äq.) 2-(4-ethynylphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan, sowie 0.210 g (2.50 mmol, 2.50 Äq.) Natriumhydrogencarbonat in 14.0 mL trockenem 1,4-Dioxan gelöst. Anschließend wurden 0.115 g (0.10 mmol, 10 mol %) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) und 4.66 mL destilliertes Wasser zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei 80 °C unter Rühren gehalten. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Mischung auf 25 °C abgekühlt und mit 10.0 mL destilliertem Wasser sowie 10.0 mL Dichlormethan versetzt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit jeweils 10 mL Dichlormethan extrahiert. Das getrocknete Rohprodukt wurde auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel (n-Hexan/Ethylacetat

10:1) gereinigt. Es konnten 0.142 g (0.48 mmol, 48 %) eines dunkelgelben Feststoffes isoliert werden.

Smp.: 199 °C, **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1): 0.15.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 3.18 (s, 1H), 7.19 (d, ³J_{HH}= 9.3 Hz, 2H), 7.59 – 7.73 (m, 4H), 8.12 (d, ³J_{HH}= 9.3 Hz, 2H), 8.18 (s, 2H), 15.89 (s, 1H).

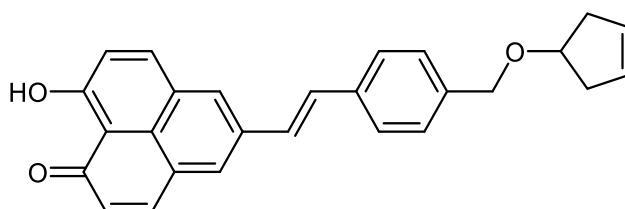
¹³C-NMR: Eine Aufnahme ist nicht möglich, da eine zu geringe Löslichkeit des Produktes vorliegt.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3269 (w), 3030 (w), 2106 (w), 1633 (s), 1597 (s), 1502 (m), 1435 (m), 1365 (m), 1240 (m), 1155 (m), 894 (m), 846 (s), 694 (s), 638 (m).

HR-MS (ESI) (C₂₁H₁₂O₂) (*m/z* (%)): Ber.: 297.09, Gef.: 297.09

HPLC: (Aceton): 97% (6.4 min)

5.3.7.2 (*E*)-5-(4-((Cyclopent-3-en-1-yloxy)methyl)styryl)-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (7.1b)



C₂₇H₂₂O₃

[394.47]

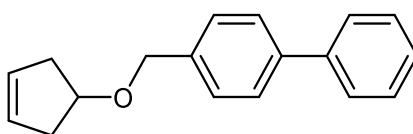
Die Synthese erfolgte analog zu **AS1** und das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch an Polyamid (Methanol) gereinigt und durch anschließende Umkristallisation aus Acetonitril gereinigt. Es wurden 100 mg (0.25 mmol, 50 %) eines orangen Feststoffes gewonnen. Trotz mehrfacher Umkristallisation und erneuter säulenchromatographischer Reinigung an Polyamid (Methanol) konnte das Produkt nicht sauber isoliert werden.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1): 0.24.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 2.04 – 2.26 (m, 1H), 2.36 – 2.70 (m, 3H), 4.29 – 4.72 (m, 3H), 5.69 (d, ³J_{HH} = 1.0 Hz, 1H), 5.88 – 6.07 (m, 1H), 7.19 (d, ³J_{HH} = 9.3 Hz, 2H), 7.39 (dd, ³J_{HH} = 8.4, ³J_{HH} = 1.7 Hz, 2H), 7.49 (s, 2H), 7.58 – 7.68 (m, 2H), 8.33 (d, ³J_{HH} = 9.3 Hz, 2H), 8.43 (s, 2H), 15.98 (s, 1H).

MS (ESI) (*m/z* (%)): 395 ([M]⁺), 383 ([M]⁺), 329 ([M]⁺), 311 ([M]⁺).

5.3.7.3 4-((Cyclopent-3-en-1-yloxy)methyl)-1,1'-biphenyl (7.1c)



C₁₈H₁₈O

[250.34]

In einem Schlenkrohr mit magnetischen Rührstäbchen und unter einer Stickstoffatmosphäre wurden 0.126 g (0.50 mmol 1.00 Äq.) 1-Brom-4-((cyclopent-3-en-1-yloxy)methyl)benzen **2d**, 0.067 g (0.55 mmol 1.10 Äq.) Benzolboronsäure, 0.105 g (1.25 mmol, 2.50 Äq.) Natriumhydrogencarbonat und 0.57 g (0.05 mmol, 10 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) in THF (10.00 mL/mmol) und dest. Wasser (3.33 ml/mmol) vorgelegt und vollständig gelöst. Die Reaktionsmischung wurde anschließend bei 80 °C für 20 h lang unter Rühren temperiert. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Rohprodukt über Säulenchromatographie an Kieselgel unter Verwendung eines *n*-Hexan/Ethylacetat-Gemisches (10:1) gereinigt. Eine weitere Reinigung erfolgte durch Umkristallisation aus *n*-Hexan. Als Produkt wurde ein farbloses viskoses Öl mit einer Ausbeute von 80 mg (0.32 mmol, 64 %) erhalten.

R_f (*n*-Hexan): 0.35.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 2.33 – 2.52 (m, 2H), 2.52 – 2.70 (m, 2H), 4.35 (tt, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 3.5 Hz, 1H), 4.55 (s, 2H), 5.63 – 5.74 (m, 2H), 7.29 – 7.39 (m, 1H), 7.40 – 7.51 (m, 4H), 7.57 – 7.70 (m, 4H).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 39.88 (CH₂), 70.24 (CH₂), 79.59 (CH), 121.30 (C_{quart}), 129.06 (CH), 130.22 (CH), 132.03 (CH), 139.67 (C_{quart}).

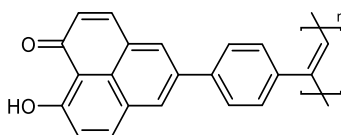
MS (GC) (m/z (%)): 251 ($[M]^+$)

HR-MS (ESI) ($C_{18}H_{18}O$) (m/z (%)): Ber.:251.14, Gef.: 251.15

HPLC (Aceton): 95% (6.1 min)

5.3.8 Synthese von Polymeren 7.2

5.3.8.1 Poly[5-(4-(ethinyl)phenyl)-9-hydroxy-1H-phenalen-1-on] (7.2a)

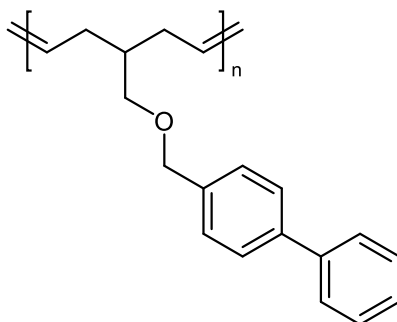


Herstellung der Katalysatorlösung (Ansatz im 10-fachen Überschuss): In einem mit Stickstoff sekurierten Zweihalskolben wurden 0.14 mg (0.3 μ mol, 0.02 Äq.) Dichlorbis(norbornadien)dirhodium, 0.16 mg (0.9 μ mol, 0.06 Äq.) 4-Propoxyphenylboronsäure sowie 0.43 mg (2.4 μ mol, 0.16 Äq.) Diphenylacetylen in 30 μ L trockenem THF vorgelegt und gelöst. Die Lösung wurde in einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt und 5 Minuten gerührt. Anschließend wurden 0.172 μ L (1.5 μ mol, 0.10 Äq.) einer 50%igen wässrigen Kaliumhydroxid-Lösung zugegeben. Nach weiteren 5 Minuten Rühren wurde die nun gelbe Reaktionslösung mit 0.47 mg (1.8 μ mol, 0.16 Äq.) Triphenylphosphan versetzt.

Synthese des Polymers: 0.030 g (0.10 mmol, 1.0 Äq.) 5-(4-ethinylphenyl)-9-hydroxy-1H-phenalen-1-on **7.1a** wurde in einem Zweihalskolben in 1.00 mL THF gelöst und auf 30 °C erhitzt. Anschließend wurde ein Aliquot der vorbereiteten Katalysatorlösung rasch zur Monomerlösung gegeben. Nach einer Reaktionszeit von 1 h wurde die Umsetzung durch Zugabe weniger Tropfen Essigsäure beendet. Das entstandene Polymer wurde durch Fällung in einem Überschuss Methanol isoliert. Der Rückstand wurde dreimal in Methanol suspendiert und jeweils zentrifugiert. Als Produkt wurde ein dunkelorangeter Feststoff mit einer Ausbeute von 32 mg erhalten.

Eine Charakterisierung des Produkts war nicht möglich, da es in den gängigen organischen Lösungsmitteln keine ausreichende Löslichkeit zeigte.

5.3.8.2 Poly[4-((cyclopent-3-en-1-yloxy)methyl)-1,1'-biphenyl] (7.2c)

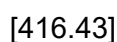
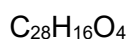
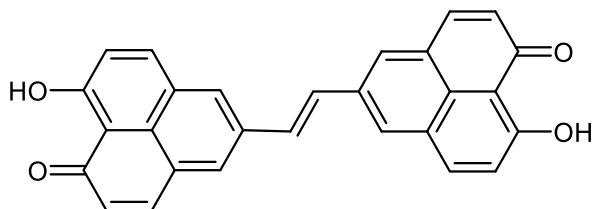


0.075 g (0.30 mmol, 1.0 Äq.) 4-((cyclopent-3-en-1-yloxy)methyl)-1,1'-biphenyl **7.2a** und 0.003 g (0.003 mmol, 1 mol%) Benzylidenbis(tricyclohexylphosphin)dichlororuthenium wurden in einem mit Stickstoff sekurierten Zweihalskolben vorgelegt und bei 30 °C in 1.50 mL DCM gelöst. Nach einer Reaktionszeit von 1 h wurde das entstandene Polymer durch Fällung in einem Überschuss Methanol isoliert. Der Rückstand wurde dreimal in Methanol suspendiert und jeweils zentrifugiert. Als Produkt wurde ein hellgelber Feststoff mit einer Ausbeute von 66 mg erhalten.

GPC-RI-LS (THF): $M_w = 72359$ Da, $M_n = 60476$ Da, $D = 1.19$.

5.3.9 Synthese von bis(9-hydroxy-1H-phenalen-1-on)-Derivate 8

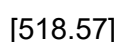
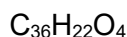
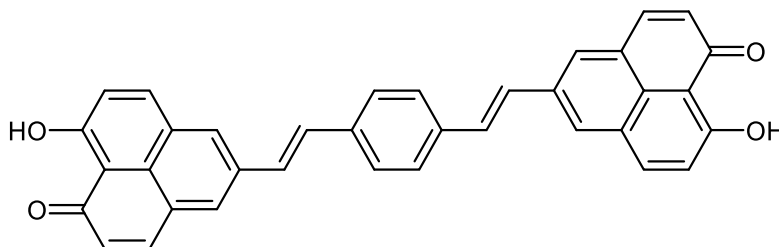
5.3.9.1 (*E*)-5,5'-(Ethen-1,2-diyl)bis(9-hydroxy-1H-phenalen-1-on) (8a)



In einem Schlenkrohr mit magnetischen Rührstäbchen und unter einer Stickstoffatmosphäre wurden 0.150 g (0.50 mmol, 1.00 Äq.) 5-Brom-9-hydroxy-1H-phenalen-1-on **3a**, 0.111 g (0.55 mmol, 1.00 Äq.) 9-Hydroxy-5-vinyl-1H-phenalen-1-on **4a**, 0.190 g (1.25 mmol, 2.50 Äq.) Caesiumfluorid, 0.023 g (0.04 mmol, 7.5 mol %) Palladiumdibenzylideneacetone(0) sowie 0.022 g (0.08 mmol, 15 mol %) Tri-tert-butylphosphoniumtetrafluoroborat in 4.5 mL trockenem 1,4-Dioxan gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 20 h lang bei 100 °C unter Rühren gehalten. Nach dem Abkühlen auf 25 °C wurde der entstandene Feststoff über ein Faltenfilter aufgenommen und anschließend dreimal mit jeweils 10 mL Dichlormethan gewaschen. Es konnten 0.075 g (0.18 mmol, 36 %) eines braunen, nicht löslichen Feststoffes isoliert werden.

MS (EI) (*m/z* (%)): 417 ([M]⁺, 20), 416 ([M]⁺, 100), 163 ([M-C₁₅H₁₀O₄]⁺, 10), 150 ([M-C₁₆H₁₀O₄]⁺, 12), 139 ([M-C₁₇H₁₁O₄]⁺, 10).

5.3.9.2 5,5'-((1*E*,1'*E*)-1,4-Phenylenebis(ethene-2,1-diyl))bis(9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on) (8b)



In einem Schlenkrohr mit magnetischen Rührstäbchen und unter einer Stickstoffatmosphäre wurden 0.190 g (0.85 mmol, 1.00 Äq.) 9-Hydroxy-5-vinyl-1*H*-phenalen-1-on **4a**, 0.202 g (0.85 mmol, 1.00 Äq.) 1,4-Dibrombenzol, 0.322 g (2.13 mmol, 2.50 Äq.) Caesiumfluorid, 0.036 g (0.06 mmol, 7.5 mol %) Palladiumdibenzylideneacetone(0) sowie 0.037 g (0.013 mmol, 15 mol %) Tri-*tert*-butylphosphoniumtetrafluoroborat in 5.0 mL trockenem 1,4-Dioxan gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 22 h bei 100 °C unter Rühren gehalten. Nach dem Abkühlen auf 25 °C wurde der entstandene Feststoff über ein Faltenfilter aufgenommen und anschließend dreimal mit jeweils 10 mL Dichlormethan gewaschen. Es konnten 0.093 g (0.18 mmol, 42 %) eines braunen, nicht löslichen Feststoffes isoliert werden.

MS (EI) (*m/z* (%)): 519 ([M]⁺, 42), 518 ([M]⁺, 100), 298 ([M-C₁₅H₉O₂]⁺, 22), 297 ([M-C₁₅H₉O₂]⁺, 18), 268 ([M-C₁₅H₁₀O₄]⁺, 11), 262 ([M-C₁₅H₁₀O₄]⁺, 16), 259 ([M-C₁₈H₁₅O₂]⁺, 22), 239 ([M-C₂₀H₁₅O₂]⁺, 17), 231 ([M-C₂₀H₁₈O₂]⁺, 11), 221 ([M-C₂₁H₂₁O₂]⁺, 10), 209 ([M-C₂₂H₂₂O₂]⁺, 10), 207 ([M-C₂₂H₂₂O₂]⁺, 27), 206 ([M-C₂₂H₂₂O₂]⁺, 11), 200 (14), 192 ([M-C₂₂H₂₂O₄]⁺, 10), 183 (15), 165 ([M-C₂₃H₁₆O₄]⁺, 12), 154 ([M-C₂₄H₂₀O₄]⁺, 14), 153 ([M-C₂₄H₂₀O₄]⁺, 13), 152 ([M-C₁₅H₁₀O₄]⁺, 17), 140 ([M-C₂₅H₂₀O₄]⁺, 10), 139 ([M-C₂₅H₂₀O₄]⁺, 16), 122 (13), 121 (13), 115 (10), 91 (10), 78 (29), 77 (29), 64 (12), 57 (25), 55 (10), 51 (10).

5.4 Synthese von 2-(Hetero)aryl-benzophenonderviaten

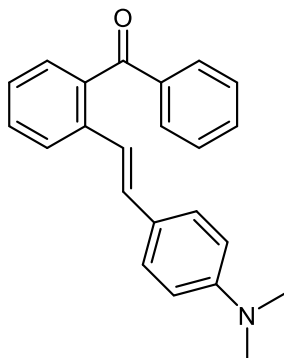
5.4.1 Allgemeine Synthesevorschrift AS2 zur Herstellung von *ortho*-aryl-vinyl-substituierten Benzophenonen im Ein-Topf-Verfahren

In einem Schlenkrohr mit magnetischen Rührstäbchen und unter einer Stickstoffatmosphäre wurden 0.171 mL (1.01 mmol, 1.01 Äq.) 4,5,5-Tetramethyl-2-vinyl-1,3,2-dioxaborolan **1a**, 0.029 g (0.050 mmol, 5 mol%), Palladiumdibenzylideneacetone(0), 0.029 g (0.101 mmol, 10 mol%) Tri-*tert*-butylphosphoniumtetrafluoroborat, 0.43 mL (2.02 mmol, 2.00 Äq.) *N,N*-Dicyclohexylmethylamin sowie 0.265 g (1.01 mmol, 1.00 Äq.) 2-Brombenzophenon **1b** in 10 mL trockenem THF gelöst. Die Reaktionsmischung wurde bei 70 °C unter Rühren gehalten, bis der vollständige Umsatz durch Dünnschichtchromatographie bestätigt wurde (t_1). Anschließend wurde die Temperatur auf 80 °C erhöht und 1.00 Äq. eines Arylhalogenids (Aryl-Hal) und 1.300 g (4.00 mmol, 4.00 Äq.) Caesiumcarbonat zugegeben (t_2). Zusätzlich wurden 3.33 mL destilliertes Wasser hinzugegeben. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Rohprodukt auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

Tabelle 5.2: Reaktionsbedingungen und Ansatzgrößen der **AS2**.

Nr.	Aryl-Hal [mg] (mmol)	t_1 (Heck- Reaktion) [h]	t_2 (Suzuki- Kupplung) [h]	Ausbeute [mg] (%)
1	4-Brom- <i>N,N</i> -dimethylanilin 201 mg (0.99)	5	20	9a 248 (76)
2	4-Iodphenol 220 mg (0.97)	5	20	9b 189 (63)
3	4-Iodanisol 235 mg (1.00)	5	20	9c 249 (79)
4	4-Bromtoluol 172 m (0.99)	5	20	9d 187 (63)
5	Brombenzol 159 (0.99)	5	20	9e 199 (70)
6	4-Bromfluorbenzol 175 (0.99)	5	20	9f 108 (36)
7	4-Brombenzotrill 187 mg (1.01)	5	20	9g 196 (63)
8	1-Iod-4-nitro-benzol 250 mg (0.99)	5	20	9h 326 (99)
9	2-Bromthiophen 163 mg (0.99)	5	20	9i 223 (77)

5.4.1.1 (E)-(2-(4-(Dimethylamin)styryl)phenyl)(phenyl)methanon (9a)



C₂₃H₂₁NO

[327.43]

Die Synthese erfolgte analog zu **AS2** und das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel (n-Hexan/Ethylacetat 10:1) gereinigt. Es wurden 247 mg (0.76 mmol, 76 %) eines gelben Feststoffes gewonnen.

Smp.: 135 °C, **R_f** (n-Hexan/Ethylacetat 10:1): 0.32.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 2.92 (s, 6H), 6.62 – 6.67 (m, 2H), 7.02 (d, ³J_{HH} = 31.2 Hz, 1H), 7.02 (d, ³J_{HH} = 63.5 Hz, 1H), 7.18 – 7.24 (m, 2H), 7.30 – 7.38 (m, 2H), 7.48 – 7.56 (m, 3H), 7.60 – 7.67 (m, 1H), 7.77 – 7.81 (m, 2H), 7.88 (d, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 1H).

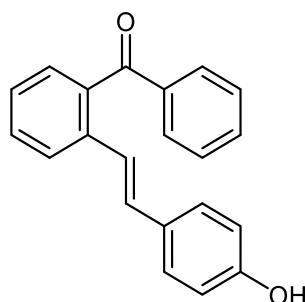
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 40.33 (CH₃), 113.02 (CH), 121.64 (C_{quart}), 126.05 (CH), 126.88 (CH), 128.52 (CH), 129.39 (CH), 129.48 (C_{quart}), 130.69 (CH), 131.20 (CH), 132.25 (CH), 134.07 (CH), 137.79 (CH), 138.65 (C_{quart}), 138.96 (C_{quart}), 151.44 (C_{quart}), 198.61 (C_{quart}).

MS (ESI) (*m/z* (%)): 350 ([M+Na]⁺), 328 ([M]⁺).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3078 (w), 3026 (w), 2987 (w), 2884 (w), 2808 (w), 1663 (s), 1605 (s), 1589 (s), 1580 (m), 1553 (w), 1522 (s), 1476 (w), 1443 (w), 1427 (w), 1412 (w), 1360 (m), 1315 (m), 1296 (w), 1260 (m), 1221 (m), 1200 (w), 1165 (m), 1150 (m), 1121 (w), 1090 (w), 1061 (w), 1001 (w), 959 (s), 926 (s), 872 (w), 814 (s), 754 (s), 712 (s), 702 (m), 686 (m), 635 (s), 611 (w)

EA (C₂₃H₂₁NO [327.43]): Ber.: C 84.37; H 6.46; N 4.28; Gef.: C 84.25; H 6.50; N 4.13.

5.4.1.2 (E)-(2-(4-Hydroxystyryl)phenyl)(phenyl)methanon (9b)



$C_{21}H_{16}O_2$

[300.36]

Die Synthese erfolgte analog zu **AS2** und das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel (n-Hexan/Ethylacetat 5:1) gereinigt. Es wurden 188 mg (0.63 mmol, 63 %) eines gelben Feststoffes gewonnen.

Smp.: 106 °C, **R_f** (n-Hexan/Ethylacetat 5:1): 0.27.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 6.78 (d, $^3J_{HH} = 8.7$ Hz, 2H), 7.07 (d, $^3J_{HH} = 51.2$ Hz, 1H), 7.07 (d, $^3J_{HH} = 18.7$ Hz, 1H), 7.24 (d, $^3J_{HH} = 8.5$ Hz, 2H), 7.36 – 7.39 (m, 2H), 7.48 – 7.59 (m, 3H), 7.61 – 7.67 (m, 1H), 7.77 – 7.82 (m, 2H), 7.90 (d, $^3J_{HH} = 8.8$ Hz, 1H), 8.50 (s, 1H).

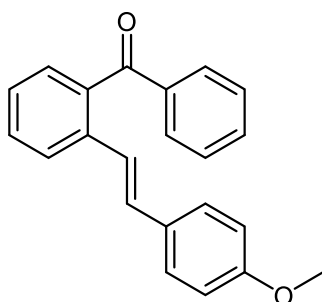
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 116.40 (CH), 123.55 (CH), 126.38 (CH), 127.30 (CH), 128.87 (CH), 129.47 (CH), 129.68 (C_{quart}), 130.72 (CH), 131.28 (C_{quart}), 131.86 (CH), 134.11 (CH), 137.49 (CH), 138.86 (C_{quart}), 138.89 (C_{quart}), 158.49 (C_{quart}), 198.47 (C_{quart}).

MS (ESI) (*m/z* (%)): 323 ([M+Na]⁺), 301 ([M]⁺).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3312 (m), 3194 (w), 3065 (w), 2951 (w), 2924 (w), 2853 (w), 2361 (w), 1636 (s), 1602 (s), 1591 (s), 1578 (s), 1560 (m), 1512 (s), 1476 (m), 1439 (s), 1364 (m), 1315 (s), 1290 (m), 1256 (s), 1225 (w), 1211 (w), 1192 (m), 1173 (s), 1157 (w), 1103 (m), 1074 (w), 1047 (w), 1026 (w), 962 (s), 935 (s), 923 (w), 870 (m), 820 (s), 789 (m), 764 (s), 752 (s), 712 (s), 694 (s), 669 (m), 637 (s), 615 (w)

EA (C₂₁H₁₅NO₃[300.36]): Ber.: C 83.98; H 5.37; Gef.: C 83.59; H 5.65.

5.4.1.3 (*E*)-(2-(4-Methoxystyryl)phenyl)(phenyl)methanon (9c)



C₂₂H₁₈O₂

[314.38]

Die Synthese erfolgte analog zu **AS2** und das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel (n-Hexan/Ethylacetat 20:1) gereinigt. Es wurden 248 mg (0.79 mmol, 79 %) eines gelben viskosen Öl gewonnen.

R_f (n-Hexan/Ethylacetat 20:1): 0.28.

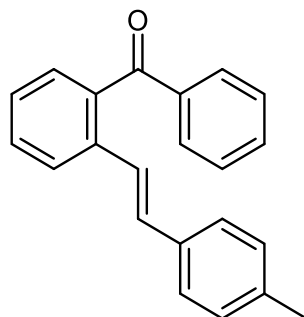
¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 3.77 (s, 3H), 6.83 – 6.89 (m, 2H), 7.03 – 7.20 (m, 2H), 7.29 – 7.35 (m, 2H), 7.37 – 7.41 (m, 2H), 7.48 – 7.60 (m, 3H), 7.60 – 7.67 (m, 1H), 7.74 – 7.84 (m, 2H), 7.91 (d, ³J_{HH} = 8.0, 0.8 Hz, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 55.56 (CH₃) , 114.94 (CH), 124.30 (CH), 126.46 (CH), 127.45 (CH), 128.74 (CH), 129.29 (CH), 129.50 (C_{quart}), 129.83 (C_{quart}), 130.68 (CH), 130.73 (CH), 131.32 (CH), 131.57 (CH), 134.12 (CH), 137.39 (C_{quart}), 138.91 (C_{quart}), 160.67 (C_{quart}), 198.42 (C_{quart}).

MS (ESI) (*m/z* (%)): 337 ([M+Na]⁺), 332 ([M+NH₄]⁺), 315 ([M]⁺).

EA (C₂₂H₁₈O₂ [314.38]): Ber.: C 84.05; H 5.77; Gef.: C 83.63; H 5.77.

5.4.1.4 (*E*)-(2-(4-Methylstyryl)phenyl)(phenyl)methanon (9d)



C₂₂H₁₈O

[298.39]

Die Synthese erfolgte analog zu **AS2** und das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel (n-Hexan/Ethylacetat 40:1) gereinigt. Es wurden 186 mg (0.63 mmol, 63 %) eines farblosen viskosen Öl gewonnen.

R_f (n-Hexan/Ethylacetat 40:1): 0.24.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 2.29 (s, 3H), 7.12 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 2H), 7.29 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2H), 7.42 (d, ³J_{HH} = 3.9 Hz, 2H), 7.50 – 7.68 (m, 5H), 7.74 – 7.84 (m, 3H), 7.94 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 1H).

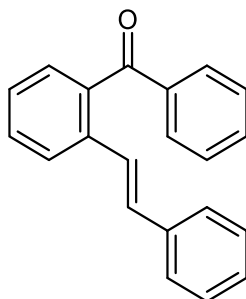
¹³C-NMR (75 MHz, Acetone-d₆): δ 21.17 (CH₃), 125.60 (CH), 126.64 (CH), 127.39 (CH), 127.70 (CH), 129.53 (C_{quart}), 130.15 (CH), 130.74 (CH), 131.37 (CH), 131.87 (CH), 134.15 (CH), 135.31 (C_{quart}), 137.22 (C_{quart}), 138.61 (C_{quart}), 139.06 (C_{quart}), 198.36 (C_{quart}).

MS (ESI) (*m/z* (%)): 321.13 ([M+Na]⁺), 316.17 ([M+NH₄]⁺), 299.14 ([M]⁺).

HR-MS (ESI) (C₂₂H₁₈O) (*m/z* (%)): Ber.: 299.14, Gef.: 299.14

HPLC (Aceton): 91% (6.8 min).

5.4.1.5 (*E*)-Phenyl(2-styrylphenyl)methanon (**9e**)



C₂₁H₁₆O

[284.36]

Die Synthese erfolgte analog zu **AS2** und das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel (n-Hexan/Ethylacetat 40:1) gereinigt. Es wurden 198 mg (0.7 mmol, 70 %) eines farblosen viskosen Öl gewonnen.

R_f (n-Hexan/Ethylacetat 40:1): 0.28.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 6.46 – 6.66 (m, 2H), 7.22 – 7.33 (m, 3H), 7.37 – 7.44 (m, 4H), 7.49 – 7.56 (m, 2H), 7.57 – 7.69 (m, 2H), 7.78 – 7.83 (m, 2H), 7.95 (d, J = 7.9 Hz, 1H).

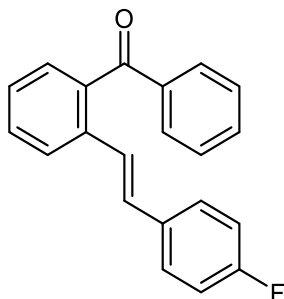
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 127.00 (CH), 127.51 (CH), 127.92 (CH), 128.43 (CH), 128.67 (CH), 128.85 (CH), 129.91 (C_{quart}), 130.56 (CH), 131.52 (CH), 132.67 (CH), 137.91 (C_{quart}), 138.11 (C_{quart}), 138.48 (C_{quart}), 198.33 (C_{quart}).

MS (ESI) (*m/z* (%)): 302 ([M+NH₄]⁺), 285 ([M]⁺).

HR-MS (ESI) (C₂₁H₁₆O) (*m/z* (%)): Ber.: 285.12, gef. 285.13

HPLC (Aceton): 93% (6.4 min).

5.4.1.6 (*E*)-(2-(4-Fluorstyryl)phenyl)(phenyl)methanon (**9f**)



C₂₁H₁₅FO

[302.35]

Die Synthese erfolgte analog zu **AS2** und das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel (n-Hexan/Ethylacetat 40:1) gereinigt. Es wurden 107 mg (0.36 mmol, 36 %) eines gelben viskosen Öl gewonnen.

R_f (n-Hexan/Ethylacetat 40:1): 0.28.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 7.03 – 7.12 (m, 2H), 7.19 (d, ³J_{HH} = 2.8 Hz, 2H), 7.40 – 7.48 (m, 4H), 7.49 – 7.56 (m, 2H), 7.57 – 7.61 (m, 1H), 7.61 – 7.68 (m, 1H), 7.77 – 7.83 (m, 2H), 7.93 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H).

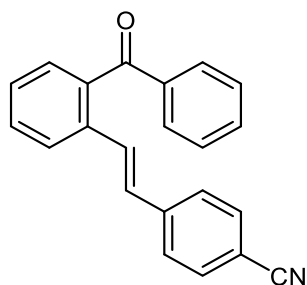
¹³C-NMR (75 MHz, Acetone-d₆): δ 116.16 (C_{quart}), 116.45 (C_{quart}), 126.65 (CH), 126.79 (CH), 127.93 (C_{quart}), 129.23 (CH), 129.34 (CH), 129.52 (CH), 129.66 (CH), 130.69 (CH), 130.78 (CH), 131.45 (C_{quart}), 134.18 (CH), 139.14 (C_{quart}), 198.25 (C_{quart}).

MS (ESI) (*m/z* (%)): 320 ([M+NH₄]⁺), 303 ([M]⁺).

HR-MS (ESI) (C₂₁H₁₅FO) (*m/z* (%)): Ber.: 303.11, Gef.: 303.12

HPLC (Aceton): 94% (6.5 min).

5.4.1.7 (E)-4-(2-Benzoylstyryl)benzotrifluorid (9g)



C₂₂H₁₅NO

[309.37]

Die Synthese erfolgte analog zu **AS2** und das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel (n-Hexan/Ethylacetat 15:1) gereinigt. Es wurden 195 mg (0.63 mmol, 63 %) eines farblosen Feststoffes gewonnen.

Smp.: 120 °C, **R_f** (n-Hexan/Ethylacetat 15:1): 0.31.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 7.34 (d, ³J_{HH} = 20.31 Hz, 1H), 7.35 (d, ³J_{HH} = 20.40 Hz, 1H), 7.44 – 7.54 (m, 4H), 7.57 – 7.72 (m, 6H), 7.78 – 7.82 (m, 2H), 7.98 (d, ³J_{HH} = 7.01 Hz, 1H).

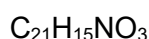
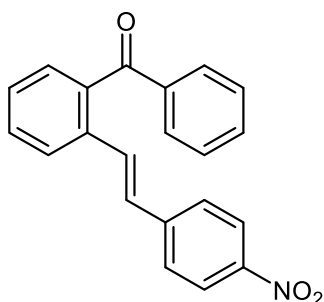
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 111.64 (C_{quart}), 119.36 (C_{quart}), 127.22 (CH), 128.10 (CH), 128.65 (CH), 129.52 (CH), 129.92 (CH), 130.10 (CH), 130.47 (CH), 130.83 (CH), 131.62 (CH), 133.32 (CH), 134.23 (CH), 136.56 (C_{quart}), 138.75 (C_{quart}), 139.44 (C_{quart}), 142.63 (C_{quart}), 197.99 (C_{quart}).

MS (ESI) (m/z (%)): 327 ([M+NH₄]⁺), 310 ([M]⁺).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3341 (w), 3061 (w), 2988 (w), 2967 (w), 2920 (w), 2886 (w), 2220 (s), 1786 (w), 1651 (s), 1595 (s), 1568 (m), 1477 (m), 1447 (m), 1412 (m), 1310 (m), 1271 (s), 1250 (s), 1225 (w), 1152 (m), 1123 (w), 1076 (m), 1049 (w), 962 (s), 926 (s), 812 (s), 804 (w), 762 (s), 712 (s), 698 (s), 637 (s)

EA (C₂₁H₁₅NO₃ [309.37]): Ber.: C 85.41; H 4.89; N 4.53; Gef.: C 85.36; H 5.06; N 4.42

5.4.1.8 (E)-(2-(4-Nitrostyryl)phenyl)(phenyl)methanon (9h)



[329.36]

Die Synthese erfolgte analog zu **AS2** und das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel (n-Hexan/Ethylacetat 20:1) gereinigt. Es wurden 326 mg (0.99 mmol, 99 %) eines gelben Feststoffes gewonnen.

Smp.: 115 °C, **R_f** (n-Hexan/Ethylacetat 20:1): 0.25.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 7.34 (d, ³J_{HH} = 16.3 Hz, 2H), 7.45 – 7.58 (m, 4H), 7.60 – 7.70 (m, 4H), 7.78 – 7.83 (m, 2H), 8.00 (d, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 1H), 8.17 (d, ³J_{HH} = 8.9 Hz, 2H).

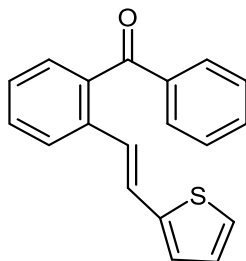
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 124.76 (CH), 127.32 (CH), 128.21 (CH), 128.81 (CH), 129.53 (CH), 129.65 (C_{quart}), 130.00 (CH), 130.86 (CH), 131.43 (CH), 131.68 (CH), 134.25 (CH), 136.52 (CH), 138.76 (C_{quart}), 139.53 (C_{quart}), 144.69 (C_{quart}), 147.88 (C_{quart}), 197.97 (C_{quart}).

MS (ESI) (m/z (%)): 332 ([M]⁺), 331 ([M]⁺), 330 ([M]⁺),

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3098 (w), 3061 (w), 3024 (w), 2926 (w), 2847 (w), 2440 (w), 2361 (w), 1661 (s), 1591 (s), 1580 (m), 1506 (s), 1476 (w), 1447 (m), 1331 (s), 1312 (s), 1285 (s), 1269 (s), 1248 (s), 1180 (w), 1150 (w), 1107 (s), 1072 (w), 1026 (w), 976 (m), 981 (m), 926 (s), 899 (w), 876 (m), 839 (s), 824 (w), 802 (w), 704 (s), 687 (s), 669 (s), 637 (s), 617 (w)

EA (C₂₁H₁₅NO₃ [329.36]): Ber.: C 76.58; H 4.59; N 4.25; Gef.: C 76.51; H 4.71; N 4.15.

5.4.1.9 (*E*)-Phenyl(2-(2-(thiophen-2-yl)vinyl)phenyl)methanon (9i)



C₁₉H₁₄OS

[290.38]

Die Synthese erfolgte analog zu **AS2** und das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel (n-Hexan/Ethylacetat 40:1) gereinigt. Es wurden 222 mg (0.77 mmol, 77 %) eines grauen Feststoffes gewonnen.

Smp.: 65 °C, **R_f** (n-Hexan/Ethylacetat 40:1): 0.22.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 6.97 – 7.04 (m, 2H), 7.10 (d, ³J_{HH} = 3.6 Hz, 1H), 7.31 (d, ³J_{HH} = 5.1 Hz, 1H), 7.36 – 7.43 (m, 3H), 7.50 – 7.61 (m, 3H), 7.62 – 7.69 (m, 1H), 7.77 – 7.82 (m, 2H), 7.92 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 125.06 (CH), 125.84 (CH), 126.04 (CH), 126.44 (CH), 127.84 (CH), 127.94 (CH), 128.56 (CH), 129.52 (C_{quart}), 129.68 (CH), 130.73 (CH), 131.44 (CH), 134.19 (CH), 136.64 (CH), 138.82 (C_{quart}), 138.91 (C_{quart}), 143.32 (C_{quart}), 198.22 (C_{quart}).

MS (ESI) (*m/z* (%)): 308 ([M+NH₄]⁺), 291 ([M]⁺).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3064 (w), 3022 (w), 1654 (s), 1595 (m), 1446 (m), 1423 (w), 1312 (m), 1274 (m), 1261 (m), 1153 (w), 1072 (w), 925 (s), 823 (m), 771 (s), 700 (s), 634 (m).

EA (C₁₉H₁₄OS [290.38]): Ber.: C 78.59; H 4.86; S 11.04; Gef.: C 78.33; H 4.84; S 11.04

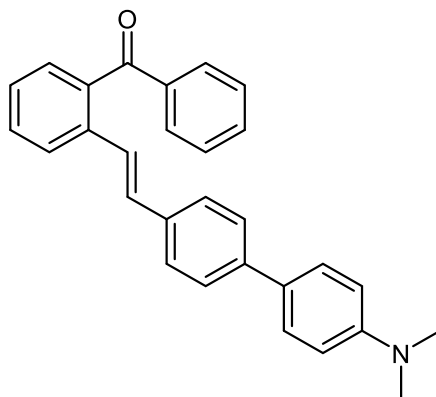
5.4.2 Allgemeine Synthesevorschriften AS3 zur Herstellung von ortho-styrol-substituierten Benzophenonen im Ein-Topf-Verfahren

In einem Schlenkrohr mit magnetischen Rührstäbchen und unter einer Stickstoffatmosphäre wurden 0.131 g (0.50 mmol, 1.00 Äq.) 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4-vinylphenyl)-1,3,2-dioxaborolan **2c**, 0.014 g (0.025 mmol, 5 mol%), Palladiumdibenzylideneacetone(0), 0.014 g (0.050 mmol, 10 mol%) Tri-tert-butylphosphoniumtetrafluoroborat, 0.21 mL (1.00 mmol, 2.00 Äq.) N,N-Dicyclohexylmethylamin sowie 0.130 g (0.50 mmol, 1.00 Äq.) 2-Brombenzophenon **1b** in 5.50 mL trockenem THF gelöst. Die Reaktionsmischung wurde bei 70 °C unter Rühren gehalten, bis der vollständige Umsatz durch Dünnschichtchromatographie bestätigt wurde (t_1). Anschließend wurde die Temperatur auf 80 °C erhöht und 1.00 Äq. eines Arylhalogenids (Aryl-Hal) und 0.650 g (2.00 mmol, 4.00 Äq.) Caesiumcarbonat zugegeben (t_2). Zusätzlich wurden 2.70 mL destilliertes Wasser hinzugegeben. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Rohprodukt auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

Tabelle 5.3: Reaktionsbedingungen und Ansatzgrößen der **AS3**.

Nr.	Aryl-Hal [mg] (mmol)	t_1 (Heck- Reaktion) [h]	t_2 (Suzuki- Kupplung) [h]	Ausbeute [mg] (%)
1	4-Brom- <i>N,N</i> -dimethylanilin 100 (0.50)	5	20	10a 53 (26)
2	4-Iodphenol 110 (0.50)	5	20	10b 35 (18)
3	4-Iodanisol 120 (0.50)	5	20	10c 18 (9)
4	Brombenzol 80 (0.50)	5	20	10d 81 (45)
5	1-Iod-4-nitro-benzol 125 (0.50)	5	20	10e 59 (28)
6	4-Bromfluorbenzol 88 (0.50)	5	20	10f 70 (30)

**5.4.2.1 (E)-(2-(2-(4'-(Dimethylamin)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)vinyl)phenyl)(phenyl)met
hanon (10a)**



$C_{29}H_{25}NO$

[403.52]

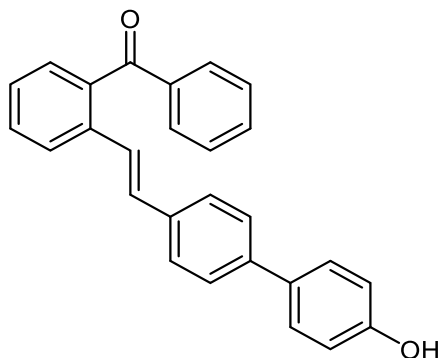
Die Synthese erfolgte analog zu **AS3** und das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel (n-Hexan/Ethylacetat 40:1) gereinigt. Es wurden 52 mg (0.13 mmol, 26 %) eines gelben Feststoffes gewonnen.

R_f (n-Hexan/Ethylacetat 40:1): 0.25.

1H -NMR (300 MHz, Aceton- d_6): δ 2.98 (s, 6H), 6.76 – 6.84 (m, 2H), 7.19 – 7.23 (m, 4H), 7.37 – 7.45 (m, 4H), 7.49 – 7.68 (m, 6H), 7.79 – 7.83 (m, 2H), 7.97 (d, $^3J_{HH} = 8.1$ Hz, 1H).

MS (ESI) (m/z (%)): 404 ($[M]^+$).

**5.4.2.2 (E)-(2-(2-(4'-Hydroxy-[1,1'-biphenyl]-4-yl)vinyl)phenyl)(phenyl)methanon
(10b)**



$C_{27}H_{20}O_2$

[376.45]

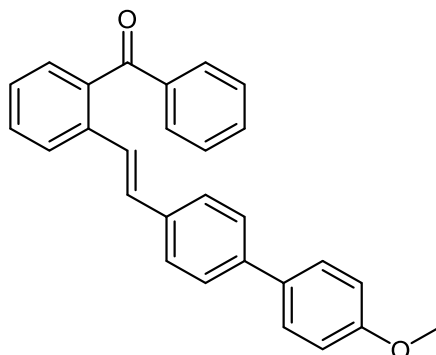
Die Synthese erfolgte analog zu **AS3** und das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel (n-Hexan/Ethylacetat 7:1) gereinigt. Es wurden 35 mg (0.09 mmol, 18 %) eines gelben Feststoffes gewonnen.

R_f (n-Hexan/Ethylacetat 7:1): 0.37.

1H -NMR (300 MHz, Aceton- d_6): δ 5.23 (dd, $^3J_{HH} = 10.9, 1.1$ Hz, 2H), 5.83 (dd, $^3J_{HH} = 17.7$ Hz, $^3J_{HH} = 1.1$ Hz, 2H), 6.66 – 6.76 (m, 4H), 6.89 – 6.98 (m, 4H), 7.18 – 7.36 (m, 2H), 7.38 – 7.60 (m, 3H), 7.76 – 7.81 (m, 2H), 8.61 (s, 1H).

MS (ESI) (m/z (%)): 376 ($[M]^+$)

5.4.2.3 (E)-(2-(2-(4'-Methoxy-[1,1'-biphenyl]-4-yl)vinyl)phenyl)(phenyl)methanon (10c)



$C_{28}H_{22}O_2$

[390.48]

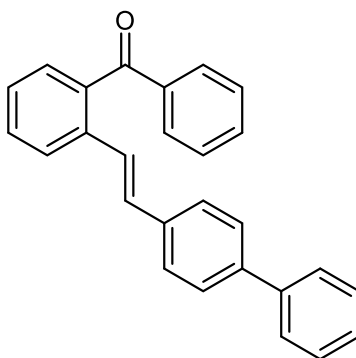
Die Synthese erfolgte analog zu **AS3** und das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel (n-Hexan/Ethylacetat 30:1) gereinigt. Es wurden 17 mg (0.05 mmol, 9 %) eines gelben viskosen Öls gewonnen.

R_f (n-Hexan/Ethylacetat 30:1): 0.24.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Aceton- d_6): δ 3.82 (d, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, 3H), 6.89 – 6.94 (m, 2H), 6.97 – 7.04 (m, 2H), 7.14 (q, $^3J_{HH} = 5.5$, $^3J_{HH} = 4.7$ Hz, 2H), 7.22 – 7.29 (m, 2H), 7.31 – 7.68 (m, 5H), 7.72 – 7.85 (m, 3H), 7.97 (d, $^3J_{HH} = 7.9$ Hz, 1H).

MS (ESI) (m/z (%)): 391 ($[\text{M}]^+$)

5.4.2.4 (*E*)-(2-(2-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)vinyl)phenyl)(phenyl)methanon (10d)



C₂₇H₂₀O

[360.46]

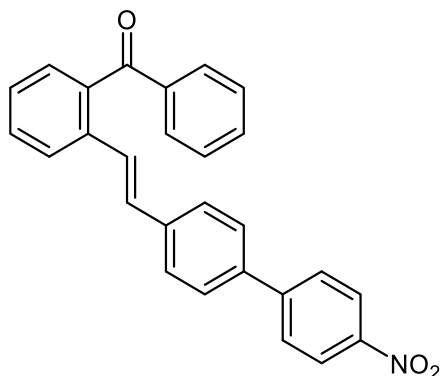
Die Synthese erfolgte analog zu **AS3** und das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel (n-Hexan/Ethylacetat 50:1) gereinigt. Es wurden 80 mg (0.22 mmol, 45 %) eines farblosen viskosen Öls gewonnen.

R_f (n-Hexan/Ethylacetat 50:1): 0.12.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 6.60 – 6.72 (m, 1H), 7.16 – 7.39 (m, 6H), 7.40 – 7.69 (m, 10H), 7.80 – 7.85 (m, 2H), 7.98 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 1H).

MS (ESI) (*m/z* (%)): 361 ([M]⁺).

**5.4.2.5 (E)-2-(2-(4'-Nitro-[1,1'-biphenyl]-4-yl)vinyl)phenyl)(phenyl)methanon
(10e)**



$C_{27}H_{19}NO_3$
[405.45]

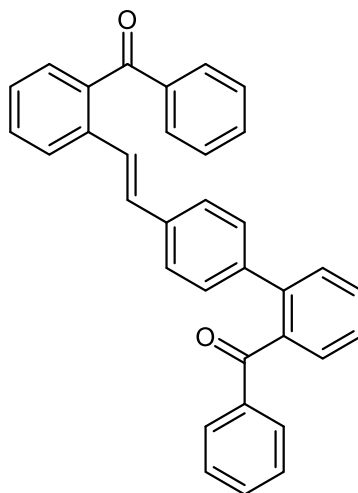
Die Synthese erfolgte analog zu **AS3** und das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel (n-Hexan/Ethylacetat 30:1) gereinigt. Es wurden 60 mg (0.14 mmol, 28 %) eines gelben Feststoffes gewonnen.

R_f (n-Hexan/Ethylacetat 30:1): 0.23.

1H -NMR (300 MHz, Aceton- d_6): δ 7.32 (d, $^3J_{HH} = 37.5$ Hz, 1H), 7.32 (d, $^3J_{HH} = 4.9$ Hz, 1H), 7.44 – 7.47 (m, 2H), 7.54 – 7.59 (m, 4H), 7.63 – 7.70 (m, 2H), 7.73 – 7.85 (m, 4H), 7.93 – 8.02 (m, 4H), 8.29 – 8.34 (m, 1H).

MS (ESI) (m/z (%)): 406 ($[M]^+$), 428 ($[M+Na]^+$).

**5.4.2.6 (E)-(2-(2-(2'-Benzoyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)vinyl)phenyl)(phenyl)methanon
(10f)**



C₃₄H₂₄O₂

[464.56]

Die Synthese erfolgte analog zu **AS3** und das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel (n-Hexan/Ethylacetat 40:1) gereinigt. Es wurden 70 mg (0.15 mmol, 30 %) eines gelben Feststoffes gewonnen.

R_f (n-Hexan/Ethylacetat 40:1): 0.18.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 5.19 (dd, ³J_{HH} = 10.9, ³J_{HH} = 1.0 Hz, 1H), 5.75 (dd, ³J_{HH} = 17.7, ³J_{HH} = 1.0 Hz, 1H), 6.66 (dd, ³J_{HH} = 17.7, ³J_{HH} = 10.9 Hz, 2H), 7.19 – 7.83 (m, 20H).

MS (ESI) (m/z (%)): 487 ([M+Na]⁺), 482 ([M+NH₄]⁺), 465 ([M]⁺).

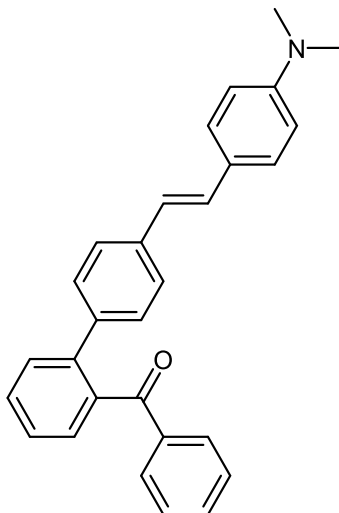
5.4.3 Allgemeine Synthesevorschriften AS4 zur Herstellung von ortho-stilben-substituierten Benzophenonen im Ein-Topf-Verfahren

In einem Schlenkrohr mit magnetischen Rührstäbchen und unter einer Stickstoffatmosphäre wurden 0.131 g (0.50 mmol, 1.00 Äq.) 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4-vinylphenyl)-1,3,2-dioxaborolan **2c**, 0.014 g (0.025 mmol, 5 mol%), Palladiumdibenzylideneacetone(0), 0.014 g (0.050 mmol, 10 mol%) Tri-tert-butylphosphoniumtetrafluoroborat, 0.21 mL (1.00 mmol, 2.00 Äq.) N,N-Dicyclohexylmethylamin sowie 1.00 Äq. eines Arylhalogenids (Aryl-Hal) in 5.50 mL trockenem THF gelöst. Die Reaktionsmischung wurde bei 70 °C unter Rühren gehalten, bis der vollständige Umsatz durch Dünnschichtchromatographie bestätigt wurde (t_1). Anschließend wurde die Temperatur auf 80 °C erhöht und 0.130 g (0.50 mmol, 1.00 Äq.) 2-Brombenzophenon **1b** und 0.650 g (2.00 mmol, 4.00 Äq.) Caesiumcarbonat, zugegeben. Zusätzlich wurden 2.70 mL destilliertes Wasser hinzugegeben (t_2). Nach Abschluss der Reaktion wurde das Rohprodukt auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

Tabelle 5.4: Reaktionsbedingungen und Ansatzgrößen der AS4.

Nr.	Aryl-Hal [mg] (mmol)	t_1 (Heck- Reaktion) [h]	t_2 (Suzuki- Kupplung) [h]	Ausbeute [mg] (%)
1	4-Brom-N,N- dimethylanilin 100 (0.50)	5	20	11a 40 (20)
2	4-Iodphenol 110 (0.50)	5	20	11b 27 (17)
3	4-Iodanisol 120 (0.50)	5	20	11c 30 (16)

**5.4.3.1 (E)-(4'-(4-(Dimethylamino)styryl)-[1,1'-biphenyl]-2-yl)(phenyl)methanon
(11a)**



$C_{29}H_{25}NO$
[403.19]

Die Synthese erfolgte analog zu **AS4** und das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel (n-Hexan/Ethylacetat 10:1) gereinigt. Es wurden 40 mg (0.10 mmol, 20 %) eines gelben Feststoffes gewonnen.

Smp.: 180 °C, **R_f** (n-Hexan/Ethylacetat 10:1): 0.14.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 2.96 (s, 6H), 6.70 – 6.75 (m, 2H), 6.88 (d, ³J_{HH} = 16.4 Hz, 1H), 7.08 (d, ³J_{HH} = 16.4 Hz, 1H), 7.21 – 7.27 (m, 2H), 7.31 – 7.44 (m, 6H), 7.44 - 7.49 (m, 1H), 7.50 – 7.52 (m, 1H), 7.53 – 7.60 (m, 2H), 7.60 – 7.70 (m, 3H).

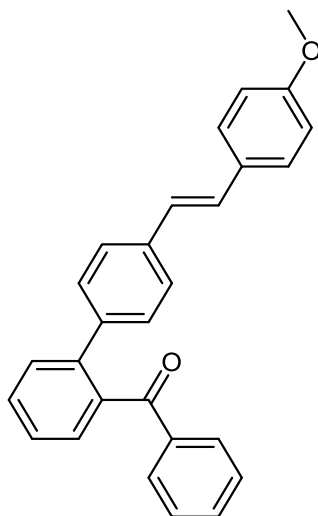
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 40.41 (CH₃), 113.16 (CH), 123.93 (CH), 126.32 (CH), 126.66 (CH), 127.94 (CH), 128.46 (CH), 129.15 (CH), 129.35 (CH), 130.06 (CH), 130.14 (CH), 130.46 (CH), 130.70 (CH), 131.20 (CH), 133.76 (CH), 138.33 (C_{quart}), 138.36 (C_{quart}), 139.36 (C_{quart}), 139.97 (C_{quart}), 141.39 (C_{quart}), 151.34 (C_{quart}), 198.72 (C_{quart}).

MS (EI) (*m/z* (%)): 405 ([M]⁺, 16), 404 ([M]⁺, 100), 403 ([M]⁺, 79), 402 ([M]⁺, 11), 343 (19), 342 ([M]⁺, 54), 171 (12), 163 (10), 149 (11), 105 ([C₇H₅O]⁺, 22), 77 (C₆H₆)⁺, 21).

HR-MS (ESI) (C₂₉H₂₅NO) (*m/z* (%)): Ber.: 404.20, Gef.: 404.20.

HPLC (Aceton): 95% (6.8 min).

5.4.3.2 (*E*)-(4'-(4-Methoxystyryl)-[1,1'-biphenyl]-2-yl)(phenyl)methanon (11b)



$C_{28}H_{22}O_2$
[390.16]

Die Synthese erfolgte analog zu **AS4** und das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel (n-Hexan/Ethylacetat 10:1) gereinigt. Es wurden 27 mg (0.07 mmol, 14 %) eines farblosen Feststoffes gewonnen.

Smp.: 154 °C, **R_f** (n-Hexan/Ethylacetat 10:1): 0.34.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 3.80 (s, 3H), 6.90 – 6.94 (m, 2H), 6.99 (d, ³J_{HH} = 16.4 Hz, 1H), 7.14 (d, ³J_{HH} J = 16.3 Hz, 1H), 7.26 – 7.29 (m, 2H), 7.32 – 7.37 (m, 2H), 7.40 – 7.44 (m, 2H), 7.45 – 7.51 (m, 4H), 7.52 – 7.58 (m, 2H), 7.62 – 7.66 (m, 3H).

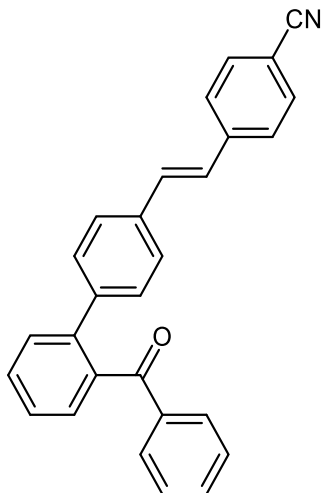
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 55.58 (CH₃), 114.95 (CH), 126.43 (CH), 126.99 (CH), 128.01 (CH), 128.67 (CH), 129.17 (CH), 129.36 (CH), 129.41 (CH), 130.11 (CH), 130.47 (CH), 130.74 (CH), 130.89 (C_{quart}), 131.21 (CH), 133.77 (CH), 137.81 (C_{quart}), 138.32 (C_{quart}), 139.95 (C_{quart}), 139.99 (C_{quart}), 141.31 (C_{quart}), 160.51 (C_{quart}), 198.62 (C_{quart}).

MS (ESI) (m/z (%)): 391 ([M]⁺).

HR-MS (ESI) (C₂₈H₂₂O₂) (m/z (%)): Ber.: 391.17, Gef.: 391.17.

HPLC (Aceton): 98% (7.0 min).

5.4.3.3 (*E*)-4-(2-(2'-Benzoyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)vinyl)benzotrifluorid (11c)



$C_{28}H_{19}NO$
[385.15]

Die Synthese erfolgte analog zu **AS4** und das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel (n-Hexan/Ethylacetat 10:1) gereinigt. Es wurden 30 mg (0.08 mmol, 16 %) eines gelben Feststoffes gewonnen.

Smp.: 166 °C, **R_f** (n-Hexan/Ethylacetat 10:1): 0.18.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 7.27 (d, $^3J_{HH} = 16.4$ Hz, 1H), 7.31 – 7.33 (m, 2H), 7.34 – 7.41 (m, 3H), 7.46 – 7.54 (m, 4H), 7.54 – 7.60 (m, 2H), 7.62 – 7.71 (m, 3H), 7.72 – 7.79 (m, 4H).

¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 111.32 (C_{quart}), 119.48 (C_{quart}), 127.80 (CH), 127.96 (CH), 128.01 (CH), 128.23 (CH), 129.21 (CH), 129.42 (CH), 130.26 (CH), 130.50 (CH), 130.79 (CH), 131.27 (CH), 132.48 (CH), 133.32 (CH), 133.85 (CH), 136.64 (C_{quart}), 138.29 (C_{quart}), 140.01 (C_{quart}), 141.11 (C_{quart}), 141.34 (C_{quart}), 142.91 (C_{quart}), 198.53 (C_{quart}).

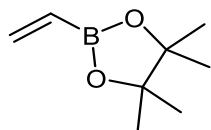
MS (ESI) (*m/z* (%)): 386 ([M]⁺).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3055 (w), 2223 (m), 1662 (s), 1597 (m), 1477 (m), 1446 (m), 1315 (m), 1276 (m), 1257 (m), 1147 (m), 1001 (m), 964 (m), 925 (s), 831 (s), 769 (s), 709 (s), 634 (m).

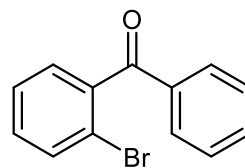
HR-MS (ESI) (C₂₈H₁₉NO) (*m/z* (%)): Ber.: 386.15, Gef. 386.15

HPLC (Aceton): 95% (6.7 min)

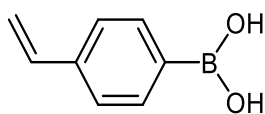
6 Molekülverzeichnis



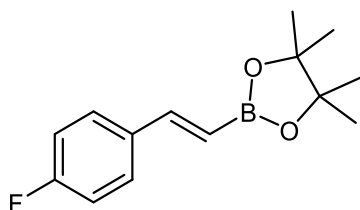
1a



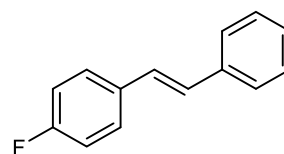
1b



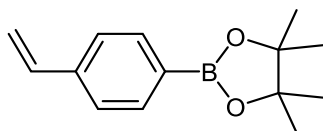
1c



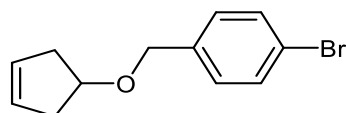
2a



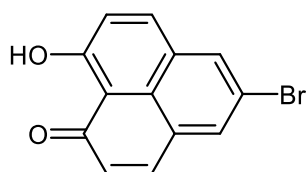
2b



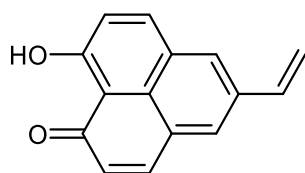
2c



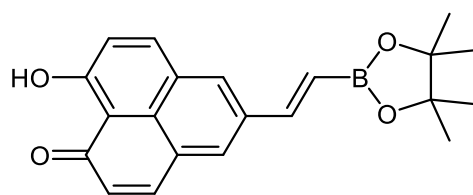
2d



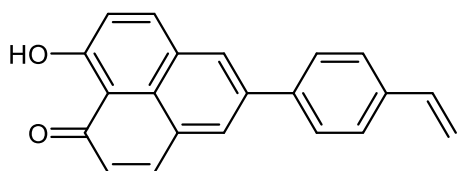
3a



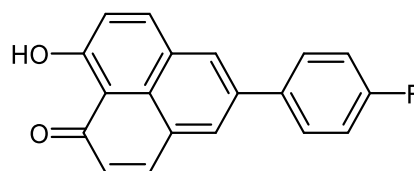
4a



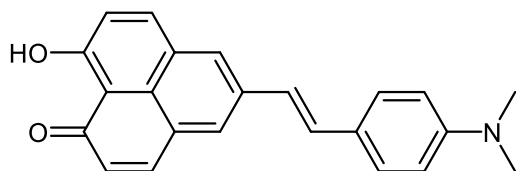
4b



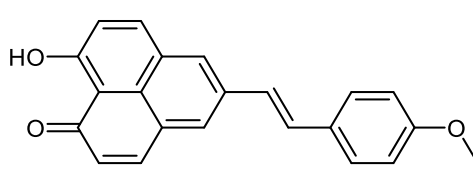
4c



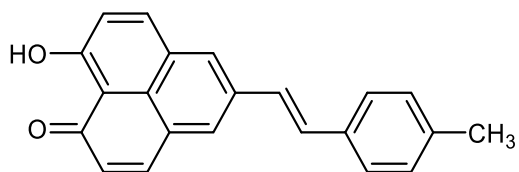
4d



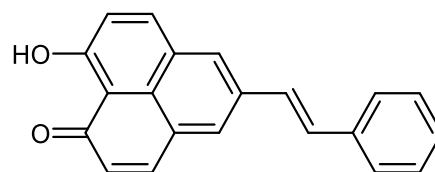
5a



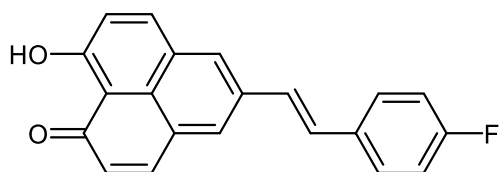
5b



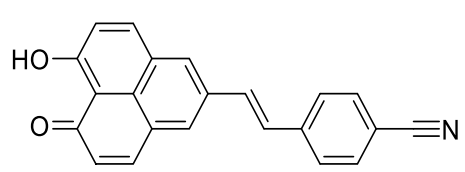
5c



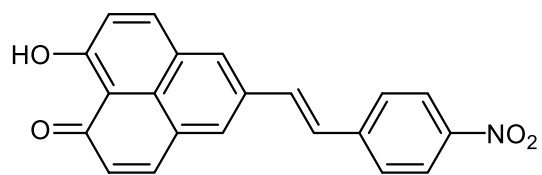
5d



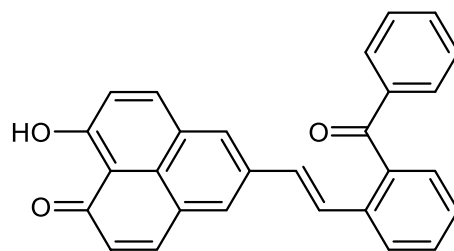
5e



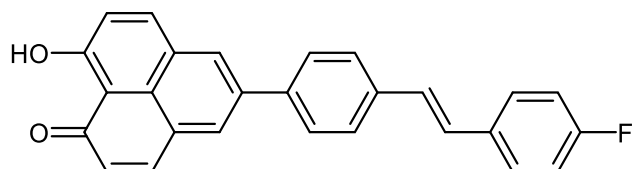
5f



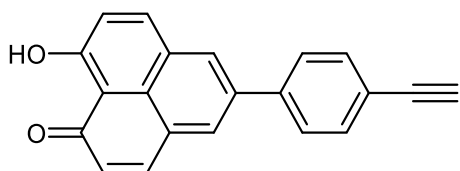
5g



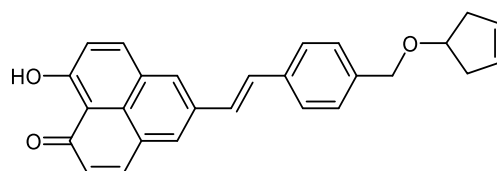
5h



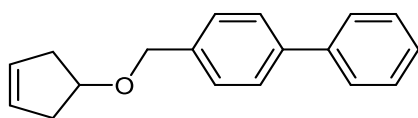
6a



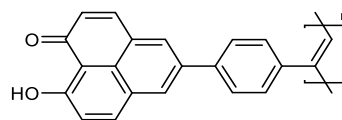
7.1a



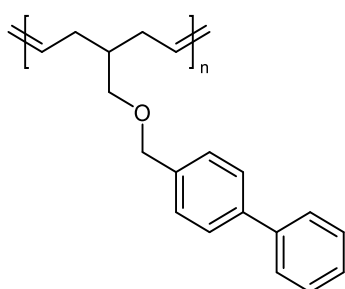
7.1b



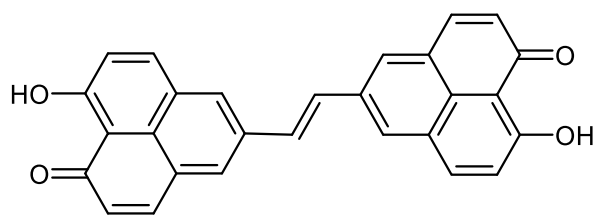
7.1c



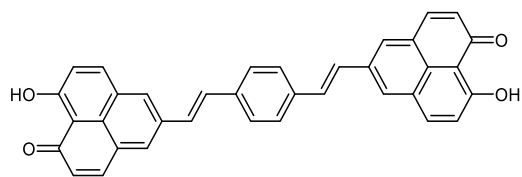
7.2a



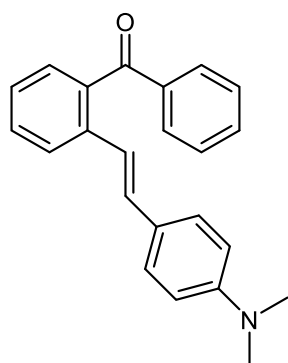
7.2b



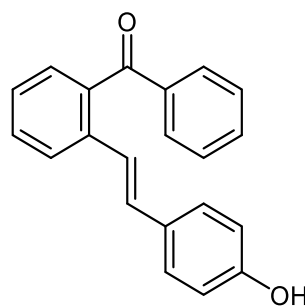
8a



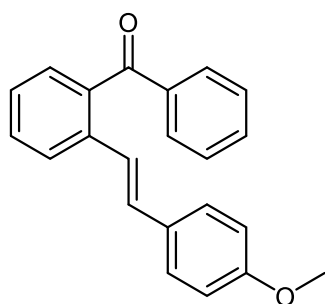
8b



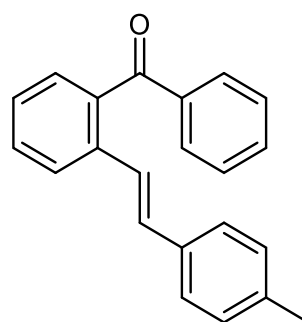
9a



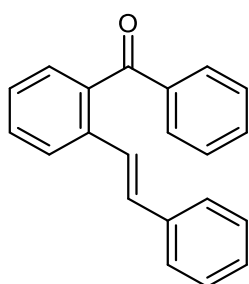
9b



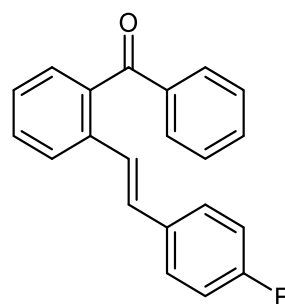
9c



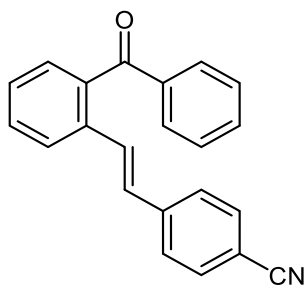
9d



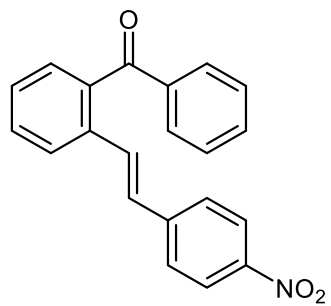
9e



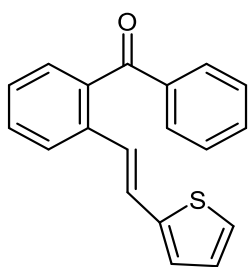
9f



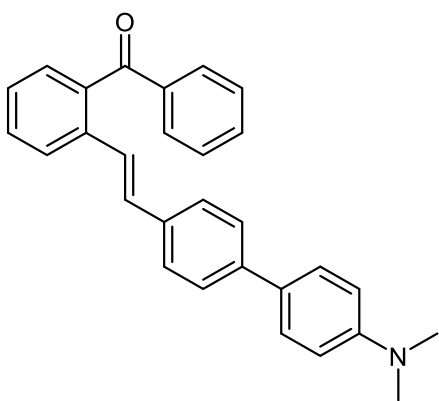
9g



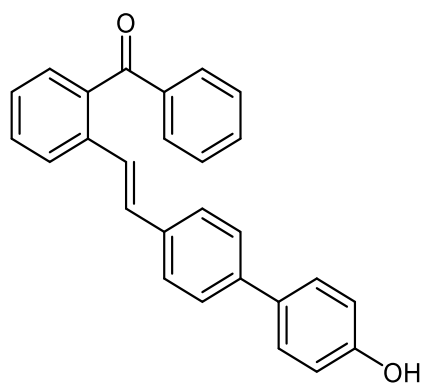
9h



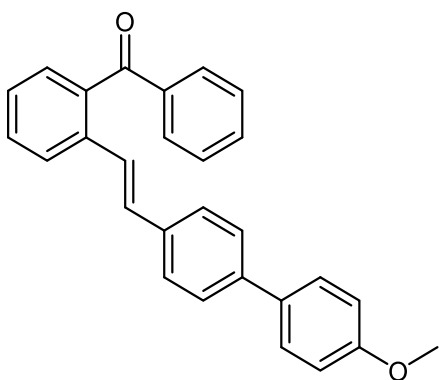
9i



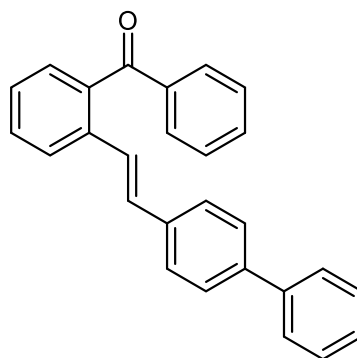
10a



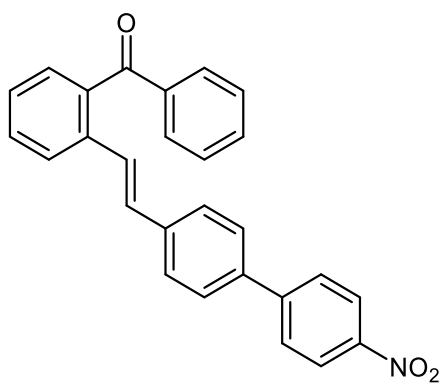
10b



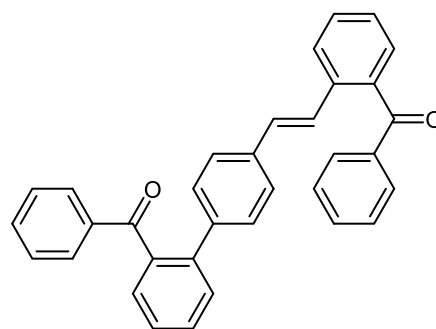
10c



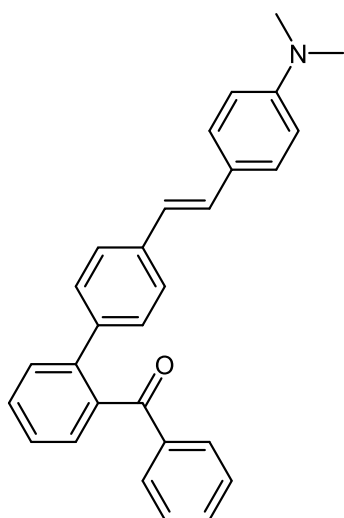
10d



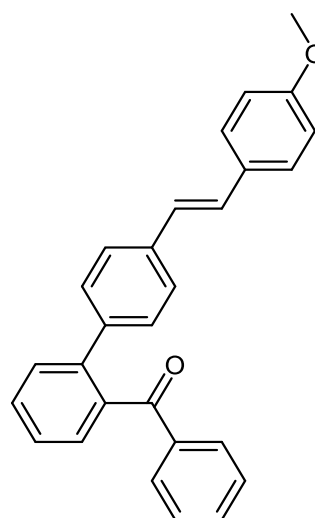
10e



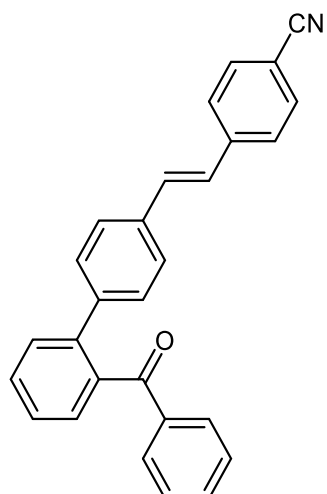
10f



11a



11b



11c

7 Konkordanzliste

Verbindung	Laborjournal
2a	SD256/VW001
2b	VW003
2c	SD221
2d	SD311
3a	SD120
4a	SD208/229
4b	SD211/232
4c	SD187
4d	SD292
5a	SD270/JK038
5b	SD269/JK035
5c	SD304
5d	SD271/JK036
5e	SD266/JK032
5f	SD272
5g	SD305
5h	SD306
6a	JK042
7.1a	SD278/SD338
7.1b	SD312
7.1c	SD339

7.2a	SD280
7.2b	SD341
8a	SD225
8b	SD226
9a	LS013
9b	LS015
9c	LS025
9d	LS011
9e	LS012
9f	LS010
9g	LS017
9h	LS014
9i	LS018
10a	LS021
10b	LS027
10c	LS026
10d	LS028
10e	LS024
10f	LS019
11a	SD329
11b	SD330
11c	SD334

8 Literaturverzeichnis

- [1] R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics*, Addison-Wesley, **1963**.
- [2] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, **1976**.
- [3] T. A. Edison *Electric-Lamp Patent*. **1879**.
- [4] S. F. B. Morse *Electro-Magnetic Telegraph*. **1837**.
- [5] OpenAi, Generiert über ChatGPT mit DALL·E, **2025**.
- [6] W. Shockley, *Semiconductor Amplifier Patent [US Patent No. 2,502,488]*. *IEEE Solid-State Circuits Society Newsletter* **2007**, 12, 30-31, DOI: 10.1109/NSSC.2007.4785575.
- [7] W. M. Goodall, *Television by pulse code modulation*. *The Bell System Technical Journal* **1951**, 30, 33-49, DOI: 10.1002/j.1538-7305.1951.tb01365.x.
- [8] L. Esaki, *Long Journey into Tunneling*. *Sci.* **1974**, 183, 1149-1155, DOI: 10.1126/science.183.4130.1149.
- [9] U. Hilleringmann, *Silizium-Halbleitertechnologie*, Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, **1996**.
- [10] W. Gehrke, M. Winzker, K. Urbanski, R. Voitowitz, *Digitaltechnik: Grundlagen, VHDL, FPGAs, Mikrocontroller*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2016**, 397-424, DOI: 10.1007/978-3-662-49731-9_13.
- [11] W. Fraunhofer-Institut für, *Optimierung von Werkstoffeigenschaften für die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer elektronischer Bauteile*. <https://www.iwm.fraunhofer.de/de/geschaeftsfelder/werkstoffbewertung-lebensdauerkonzepte.html> (aufgerufen 21. Januar, 2025).
- [12] N. Analyzing, Testing, *Optimierung der Herstellung von Halbleiterbauelementen*. <https://analyzing-testing.netzsch.com/de/applikationen/customer-success-stories/optimierung-der-herstellung-von-halbleiterbauelementen> (aufgerufen 21. Januar, 2025).
- [13] U. Winkelhake, *Die digitale Transformation der Automobilindustrie: Treiber - Roadmap - Praxis*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2021**, 11-33, DOI: 10.1007/978-3-662-62102-8_2.
- [14] B. Statistisches, *Ausstattung privater Haushalte mit Informations- und Kommunikationstechnik*. <https://www.destatis.de/DE/Themen/Gesellschaft-Umwelt/Einkommen-Konsum-Lebensbedingungen/Ausstattung-Gebrauchsgueter/Tabellen/liste-infotechnik-d.html>.
- [15] B. Statistisches, *Anteil der privaten Haushalte in Deutschland mit Personal Computern von 2000 bis 2022* [Graph]. <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/160925/umfrage/ausstattungsgrad-mit-personal-computer-in-deutschen-haushalten/>.
- [16] BdeW, *Pro-Kopf-Stromverbrauch in Deutschland in den Jahren 1995 bis 2023 (in Kilowattstunden)* [Graph]. <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/240696/umfrage/pro-kopf-stromverbrauch-in-deutschland/>.
- [17] BdeW, *Nettostromverbrauch in Deutschland in den Jahren 1991 bis 2023 (in Terawattstunden)* [Graph]. <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/164149/umfrage/netto-stromverbrauch-in-deutschland-seit-1999/>.
- [18] B. Statistisches, *Bevölkerung - Einwohnerzahl von Deutschland von 1990 bis 2023 (in Millionen)* [Graph]. <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/2861/umfrage/entwicklung-der-gesamtbevoelkerung-deutschlands/>.
- [19] S. Web of, *Anzahl der Publikationen mit dem Stichwort „Organic Electronics“ in Abhängigkeit vom Publikationsjahr*.

<https://www.webofscience.com/wos/alldb/summary/4d18acb0-447a-43c1-83d6-37d087cf5945-01453f58d3/relevance/1> (aufgerufen 22.01.2025).

- [20] A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando, *Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film*. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 49, 1210-1212, DOI: 10.1063/1.97417.
- [21] C. W. Tang, *Two-layer organic photovoltaic cell*. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, 183-185, DOI: 10.1063/1.96937.
- [22] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Organic electroluminescent diodes*. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 913-915, DOI: 10.1063/1.98799.
- [23] 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.
- [24] H. Sirringhaus, *Device Physics of Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors*. *Adv. Mater.* **2005**, 17, 2411-2425, DOI: 10.1002/adma.200501152.
- [25] A. Facchetti, *π -Conjugated Polymers for Organic Electronics and Photovoltaic Cell Applications*. *Chem. Mater.* **2011**, 23, 733-758, DOI: 10.1021/cm102419z.
- [26] S. R. Forrest, *The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic*. *Nature* **2004**, 428, 911-918, DOI: 10.1038/nature02498.
- [27] J. Bauri, R. B. Choudhary, G. Mandal, *Recent advances in efficient emissive materials-based OLED applications: a review*. *J. Mater. Sci.* **2021**, 56, 18837-18866, DOI: 10.1007/s10853-021-06503-y.
- [28] P. G. V. Sampaio, M. O. A. González, *A review on organic photovoltaic cell*. *Int. J. Energy Res.* **2022**, 46, 17813-17828, DOI: 10.1002/er.8456.
- [29] Y. Niu, Z. Qin, Y. Zhang, C. Chen, S. Liu, H. Chen, *Expanding the potential of biosensors: a review on organic field effect transistor (OFET) and organic electrochemical transistor (OECT) biosensors*. *Mater. futures.* **2023**, DOI: 10.1088/2752-5724/ace3dd.
- [30] E. Espildora, J. L. Delgado, N. Martín, *Donor-Acceptor Hybrids for Organic Electronics*. *Isr. J. Chem.* **2014**, 54, 429-439, DOI: 10.1002/ijch.201400007.
- [31] C. J. Bender, *Theoretical models of charge-transfer complexes*. *Chem. Soc. Rev.* **1986**, 15, 475-502, DOI: 10.1039/CS9861500475.
- [32] X. Wan, C. Li, M. Zhang, Y. Chen, *Acceptor-donor-acceptor type molecules for high performance organic photovoltaics – chemistry and mechanism*. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, 49, 2828-2842, DOI: 10.1039/D0CS00084A.
- [33] A. C. Grimsdale, K. Leok Chan, R. E. Martin, P. G. Jokisz, A. B. Holmes, *Synthesis of Light-Emitting Conjugated Polymers for Applications in Electroluminescent Devices*. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 897-1091, DOI: 10.1021/cr000013v.
- [34] L. Ding, Z.-D. Yu, X.-Y. Wang, Z.-F. Yao, Y. Lu, C.-Y. Yang, J.-Y. Wang, J. Pei, *Polymer Semiconductors: Synthesis, Processing, and Applications*. *Chem. Rev.* **2023**, 123, 7421-7497, DOI: 10.1021/acs.chemrev.2c00696.
- [35] S. Lv, L. Li, Y. Mu, X. Wan, *Side-chain engineering as a powerful tool to tune the properties of polymeric field-effect transistors*. *Polym. Rev.* **2021**, 61, 520-552, DOI: 10.1080/15583724.2020.1855195.
- [36] A. Magri, P. Friederich, B. Schäfer, V. Fattori, X. Sun, T. Strunk, V. Meded, L. E. Hueso, W. Wenzel, M. Ruben, *Charge carrier mobility and electronic properties of Al(Op)3: impact of excimer formation*. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2015**, 6, 1107-1115, DOI: 10.3762/bjnano.6.112.
- [37] S. Müller, S. Steil, A. Droghetti, N. Großmann, V. Meded, A. Magri, B. Schäfer, O. Fuhr, S. Sanvito, M. Ruben, M. Cinchetti, M. Aeschlimann, *Spin-dependent electronic structure of the Co/Al(OP)3 interface*. *New J. Phys.* **2013**, 15, 113054, DOI: 10.1088/1367-2630/15/11/113054.
- [38] I. K. Yakuschenko, K. M. G., S. S. and Krasnikova, *Some Metal Complexes of 9-Hydroxyphenalenone as Novel Electron Transporting Materials for OLEDs*. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2014**, 590, 24-28, DOI: 10.1080/15421406.2013.873631.

- [39] S. K. Mandal, S. Samanta, M. E. Itkis, D. W. Jensen, R. W. Reed, R. T. Oakley, F. S. Tham, B. Donnadiou, R. C. Haddon, *Resonating Valence Bond Ground State in Oxygen-Functionalized Phenalenyl-Based Neutral Radical Molecular Conductors*. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1982-1994, DOI: 10.1021/ja0560276.
- [40] A. Pariyar, G. Vijaykumar, M. Bhunia, S. K. Dey, S. K. Singh, S. Kurungot, S. K. Mandal, *Switching Closed-Shell to Open-Shell Phenalenyl: Toward Designing Electroactive Materials*. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5955-5960, DOI: 10.1021/jacs.5b00272.
- [41] L. Bensch, I. Gruber, C. Janiak, T. J. J. Müller, *5-(Hetero)aryl-Substituted 9-Hydroxyphenalenones: Synthesis and Electronic Properties of Multifunctional Donor–Acceptor Conjugates*. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 10551-10558, DOI: 10.1002/chem.201700553.
- [42] A. Ajayaghosh, *Donor–acceptor type low band gap polymers: polysquaraines and related systems*. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 181-191, DOI: 10.1039/B204251G.
- [43] E. M. Cabaleiro-Lago, J. Rodriguez-Otero, *On the Nature of σ – σ , σ – π , and π – π Stacking in Extended Systems*. *ACS Omega* **2018**, *3*, 9348-9359, DOI: 10.1021/acsomega.8b01339.
- [44] L. Bensch, *Donor-9-Hydroxyphenalenon-Konjugate*, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2017**.
- [45] H. Ali, J. E. Van Lier, *Metal complexes as photo-and radiosensitizers*. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2379-2450, DOI: 10.1021/cr980439y.
- [46] J. Han, H. Xu, S. H. K. Paleti, A. Sharma, D. Baran, *Understanding photochemical degradation mechanisms in photoactive layer materials for organic solar cells*. *Chem. Soc. Rev.* **2024**, *53*, 7426-7454, DOI: 10.1039/D4CS00132J.
- [47] S. Scholz, D. Kondakov, B. Lüssem, K. Leo, *Degradation Mechanisms and Reactions in Organic Light-Emitting Devices*. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 8449-8503, DOI: 10.1021/cr400704v.
- [48] G. Dormán, H. Nakamura, A. Pulsipher, G. D. Prestwich, *The Life of Pi Star: Exploring the Exciting and Forbidden Worlds of the Benzophenone Photophore*. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 15284-15398, DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00342.
- [49] K. Surana, B. Chaudhary, M. Diwaker, S. Sharma, *Benzophenone: a ubiquitous scaffold in medicinal chemistry*. *MedChemComm* **2018**, *9*, 1803-1817, DOI: 10.1039/C8MD00300A.
- [50] T. Gaich, P. S. Baran, *Aiming for the Ideal Synthesis*. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4657-4673, DOI: 10.1021/jo1006812.
- [51] T. Newhouse, P. Baran, R. Hoffmann, *The economies of synthesis*. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3010-3021, DOI: 10.1039/b821200g.
- [52] A. Reihlen, D. Bunke, A. Gruhlke, R. Groß, C. Blum, *Leitfaden Nachhaltige Chemikalien, Umweltbundesamt*, **2016**.
- [53] M. B. J. Atkinson, S. Oyola-Reynoso, R. E. Luna, D. K. Bwambok, M. M. Thuo, *Pot-in-pot reactions: a simple and green approach to efficient organic synthesis*. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 597-607, DOI: 10.1039/C4RA13506G.
- [54] N. Hall, *Chemists Clean Up Synthesis With One-Pot Reactions*. *Sci.* **1994**, *266*, 32-34, DOI: 10.1126/science.266.5182.32.
- [55] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, *Heterogeneous Catalysts for the One-Pot Synthesis of Chemicals and Fine Chemicals*. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1072-1133, DOI: 10.1021/cr1002084.
- [56] M. M. Kornet, T. J. J. Müller, *Recent Advances in Sequentially Pd-Catalyzed One-Pot Syntheses of Heterocycles*. *mol.* **2024**, *29*, 5265, DOI: 10.3390/molecules29225265.
- [57] H. A. Younus, A.-R. Mariya, H. Abdul, U. Maliha, S. Uzma, R. Sobia, K. M. and Khan, *Multicomponent reactions (MCR) in medicinal chemistry: a patent review (2010-2020)*. *Expert Opinion on Therapeutic Patents* **2021**, *31*, 267-289, DOI: 10.1080/13543776.2021.1858797.
- [58] T. Zarganes-Tzitzikas, A. L. Chandgude, A. Dömling, *Multicomponent Reactions, Union of MCRs and Beyond*. *Chem. Rec.* **2015**, *15*, 981-996, DOI: 10.1002/tcr.201500201.
- [59] J. Wang, X. Liu, X. Feng, *Asymmetric Strecker Reactions*. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6947-6983, DOI: 10.1021/cr200057t.

- [60] J. J. Li, *Namensreaktionen: Eine Sammlung von detaillierten Mechanismen und Anwendungen in der Synthese*, Springer Nature Switzerland, Cham, **2024**, 255-257, DOI: 10.1007/978-3-031-52850-7_63.
- [61] O. Kreye, T. Tóth, M. A. R. Meier, *Introducing Multicomponent Reactions to Polymer Science: Passerini Reactions of Renewable Monomers*. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1790-1792, DOI: 10.1021/ja1113003.
- [62] S. Marcaccini, T. Torroba, *The use of the Ugi four-component condensation*. *Nat. Protoc.* **2007**, *2*, 632-639, DOI: 10.1038/nprot.2007.71.
- [63] Y. Hayashi, *Pot economy and one-pot synthesis*. *Chemical Science* **2016**, *7*, 866-880, DOI: 10.1039/C5SC02913A.
- [64] J. M. Lee, Y. Na, H. Han, S. Chang, *Cooperative multi-catalyst systems for one-pot organic transformations*. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 302-312, DOI: 10.1039/B309033G.
- [65] M. Catellani, E. Motti, N. Della Ca', *Catalytic Sequential Reactions Involving Palladacycle-Directed Aryl Coupling Steps*. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1512-1522, DOI: 10.1021/ar800040u.
- [66] T. J. J. Müller, *Metal Catalyzed Cascade Reactions*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2006**, 149-205, DOI: 10.1007/3418_012.
- [67] T. Lessing, T. J. J. Müller, *Sequentially Palladium-Catalyzed Processes in One-Pot Syntheses of Heterocycles*. *Appl. Sci.* **2015**, *5*, 1803-1836, DOI: 10.3390/app5041803.
- [68] N. Miyaura, A. Suzuki, *Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds*. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483, DOI: 10.1021/cr00039a007.
- [69] K. Matos, J. A. Soderquist, *Alkylboranes in the Suzuki–Miyaura Coupling: Stereochemical and Mechanistic Studies*. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 461-470, DOI: 10.1021/jo971681s.
- [70] J. P. Wolfe, R. A. Singer, B. H. Yang, S. L. Buchwald, *Highly Active Palladium Catalysts for Suzuki Coupling Reactions*. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9550-9561, DOI: 10.1021/ja992130h.
- [71] F. Bellina, A. Carpita, R. Rossi, *Palladium catalysts for the Suzuki cross-coupling reaction: an overview of recent advances*. *Synth.* **2004**, *2004*, 2419-2440, DOI: 10.1055/s-2004-831223.
- [72] M. C. D'Alterio, È. Casals-Cruañas, N. V. Tzouras, G. Talarico, S. P. Nolan, A. Poater, *Mechanistic Aspects of the Palladium-Catalyzed Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reaction*. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 13481-13493, DOI: 10.1002/chem.202101880.
- [73] A. A. C. Braga, N. H. Morgon, G. Ujaque, F. Maseras, *Computational Characterization of the Role of the Base in the Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reaction*. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9298-9307, DOI: 10.1021/ja050583i.
- [74] A. A. Thomas, A. F. Zahrt, C. P. Delaney, S. E. Denmark, *Elucidating the Role of the Boronic Esters in the Suzuki–Miyaura Reaction: Structural, Kinetic, and Computational Investigations*. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 4401-4416, DOI: 10.1021/jacs.8b00400.
- [75] J. Jover, N. Fey, M. Purdie, G. C. Lloyd-Jones, J. N. Harvey, *A computational study of phosphine ligand effects in Suzuki–Miyaura coupling*. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, *324*, 39-47, DOI: 10.1016/j.molcata.2010.02.021.
- [76] S. Jagtap, *Heck Reaction—State of the Art*. *Catal.* **2017**, *7*, 267, DOI.
- [77] M. Larhed, A. Hallberg, *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, **2002**, 1133-1178, DOI: 10.1002/0471212466.ch46.
- [78] M. E. Hanhan, *Ligand effects in palladium-catalyzed Suzuki and Heck coupling reactions*. *Appl. Organomet. Chem.* **2008**, *22*, 270-275, DOI: 10.1002/aoc.1389.
- [79] C. Bäcktorp, P.-O. Norrby, *Trans effects in the Heck reaction—A model study*. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, *328*, 108-113, DOI: 10.1016/j.molcata.2010.06.007.
- [80] D. Siegel, *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents, Volume 1–3*. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3229-3230, DOI: 10.1021/ja100316g.
- [81] A. B. Dounay, L. E. Overman, *The Mizoroki–Heck Reaction*, **2009**, 533-568, DOI: 10.1002/9780470716076.ch16.

- [82] R. Chinchilla, C. Nájera, *The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry*. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874-922, DOI: 10.1021/cr050992x.
- [83] D. Wang, S. Gao, *Sonogashira coupling in natural product synthesis*. *Org. Chem. Front.* **2014**, *1*, 556-566, DOI: 10.1039/C3QO00086A.
- [84] M. Karak, L. C. A. Barbosa, G. C. Hargaden, *Recent mechanistic developments and next generation catalysts for the Sonogashira coupling reaction*. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 53442-53466, DOI: 10.1039/C4RA09105A.
- [85] F. Mohajer, M. M. Heravi, V. Zadsirjan, N. Poormohammad, *Copper-free Sonogashira cross-coupling reactions: an overview*. *RSC Adv.* **2021**, *11*, 6885-6925, DOI: 10.1039/D0RA10575A.
- [86] A. Soheili, J. Albaneze-Walker, J. A. Murry, P. G. Dormer, D. L. Hughes, *Efficient and General Protocol for the Copper-Free Sonogashira Coupling of Aryl Bromides at Room Temperature*. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4191-4194, DOI: 10.1021/ol035632f.
- [87] J. Jover, P. Spuhler, L. Zhao, C. McArdle, F. Maseras, *Toward a mechanistic understanding of oxidative homocoupling: the Glaser–Hay reaction*. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 4200-4209, DOI: 10.1039/C4CY00322E.
- [88] Y. Liang, Y.-X. Xie, J.-H. Li, *Modified Palladium-Catalyzed Sonogashira Cross-Coupling Reactions under Copper-, Amine-, and Solvent-Free Conditions*. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 379-381, DOI: 10.1021/jo051882t.
- [89] C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *Living ring-opening metathesis polymerization*. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 1-29, DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2006.08.006.
- [90] A. Fürstner, *Olefin Metathesis and Beyond*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012-3043, DOI: 10.1002/1521-3773(20000901)39:17<3012::AID-ANIE3012>3.0.CO;2-G.
- [91] U. Frenzel, O. Nuyken, *Ruthenium-based metathesis initiators: Development and use in ring-opening metathesis polymerization*. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 2895-2916, DOI: 10.1002/pola.10324.
- [92] A. A. Nagarkar, A. F. M. Kilbinger, *Catalytic living ring-opening metathesis polymerization*. *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 718-723, DOI: 10.1038/nchem.2320.
- [93] K. Nomura, M. M. Abdellatif, *Precise synthesis of polymers containing functional end groups by living ring-opening metathesis polymerization (ROMP): Efficient tools for synthesis of block/graft copolymers*. *Polym.* **2010**, *51*, 1861-1881, DOI: 10.1016/j.polymer.2010.02.028.
- [94] S. J. P'Poo, H.-J. Schanz, *Reversible Inhibition/Activation of Olefin Metathesis: A Kinetic Investigation of ROMP and RCM Reactions with Grubbs' Catalyst*. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14200-14212, DOI: 10.1021/ja071938w.
- [95] T. Bano, A. F. Zahoor, N. Rasool, M. Irfan, A. Mansha, *Recent trends in Grubbs catalysis toward the synthesis of natural products: a review*. *J. Iran. Chem. Soc.* **2022**, *19*, 2131-2170, DOI: 10.1007/s13738-021-02463-x.
- [96] R. H. Grubbs, *Olefin-Metathesis Catalysts for the Preparation of Molecules and Materials (Nobel Lecture)*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3760-3765, DOI: 10.1002/anie.200600680.
- [97] J. Heinze, *Cyclic Voltammetry—“Electrochemical Spectroscopy”*. *New Analytical Methods (25)*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 831-847, DOI: 10.1002/anie.198408313.
- [98] B. Speiser, *Elektroanalytische Methoden II: Cyclische Voltammetrie*. *Chem. unserer Zeit* **1981**, *15*, 62-67, DOI: 10.1002/ciuz.19810150206.
- [99] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry*. *J. Chem. Educ.* **2018**, *95*, 197-206, DOI: 10.1021/acs.jchemed.7b00361.
- [100] F. Marken, A. Neudeck, A. M. Bond, *Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2010**, 57-106, DOI: 10.1007/978-3-642-02915-8_4.
- [101] N. G. Tsierkezos, *Cyclic Voltammetric Studies of Ferrocene in Nonaqueous Solvents in the Temperature Range from 248.15 to 298.15 K*. *J. Solution Chem.* **2007**, *36*, 289-302, DOI: 10.1007/s10953-006-9119-9.

- [102] J. F. Rusling, S. L. Suib, *Characterizing Materials with Cyclic Voltammetry*. *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 922-930, DOI: 10.1002/adma.19940061204.
- [103] W. Schmidt, *Optische Spektroskopie*, **2000**, 123-190, DOI: 10.1002/9783527663323.ch4.
- [104] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, **2005**.
- [105] *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer US, Boston, MA, **2006**, 1-26, DOI: 10.1007/978-0-387-46312-4_1.
- [106] J. R. Albani, *Principles and applications of fluorescence spectroscopy*, John Wiley & Sons, **2008**.
- [107] C. Koelsch, J. Anthes, *Studies in the perinaphthene1 series. IV2. some attempts to synthesize 9-phenyl-perinaphthanone-7*. *J. Org. Chem.* **1941**, *6*, 558-565.
- [108] R. Haddon, R. Rayford, A. Hirani, *2-Methyl-and 5-methyl-9-hydroxyphenalenone*. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4587-4588.
- [109] C. F. Koelsch, R. H. Rosenwald, *Studies in the peri-Naphthindene Series. III. The Action of Phenylmagnesium Bromide on 7-Ethoxy-peri-naphthindenone-9*. *J. Org. Chem.* **1938**, *03*, 462-464, DOI: 10.1021/jo01222a009.
- [110] C. F. Koelsch, R. H. Rosenwald, *Studies in the peri-Naphthindene Series. II. The Action of Phenyl-lithium on 8-Phenyl-peri-naphthindandione-7,91*. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 2166-2169.
- [111] C. F. Koelsch, *Studies in the peri-Naphthindene Series. I. The Condensation of β -Naphthol with Cinnamic Acid*. *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1326-1328.
- [112] B. Caes, D. Jensen, Jr., *Synthesis and Characterization of 9-Hydroxyphenalenone Using 2D NMR Techniques*. *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 413, DOI: 10.1021/ed085p413.
- [113] T. Manimaran, T. Jayachandran, V. T. Ramakrishnan, *Reaction of β -naphthyl cinnamate with aluminum chloride*. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Chemical Sciences* **1980**, *89*, 301-307, DOI: 10.1007/BF02842156.
- [114] G. Weeratunga, M. Austrup, R. Rodrigo, *Preparation, properties, and some chemical reactions of phenaleno[1,9-bc]furan*. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1988**, 3169-3173, DOI: 10.1039/P19880003169.
- [115] J. D. Loudon, R. K. Razdan, *Rearrangements of chromanones and dihydrocoumarins by aluminium chloride*. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 4299-4303, DOI: 10.1039/JR9540004299.
- [116] I. Gruber, L. Bensch, T. J. J. Müller, C. Janiak, B. Dittrich, *Studying the hydrogen atom position in the strong-short intermolecular hydrogen bond of pure and 5-substituted 9-hydroxyphenalenones by invariom refinement and ONIOM cluster computations*. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **2020**, *235*, 225-235, DOI: 10.1515/zkri-2020-0022.
- [117] R. C. Haddon, *Oxygen-functionalization of 9-hydroxyphenalenone*. *Aust. J. Chem.* **1984**, *37*, 2145-2151.
- [118] O. Anamimoghadam, D.-L. Long, G. Bucher, *9-Iodophenalenone and 9-trifluoromethanesulfonyloxyphenalenone: convenient entry points to new phenalenones functionalised at the 9-position. Iodine-carbonyl interaction studies by X-ray crystallography*. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 56654-56657, DOI: 10.1039/C4RA00178H.
- [119] R. C. Haddon, S. V. Chichester, S. L. Mayo, *Direct Amination of 9-Hydroxy-1-oxophenalene to Produce 9-Amino-1-oxophenalene and Related Compounds*. *Synth.* **1985**, 639-641, DOI: 10.1055/s-1985-34145.
- [120] P. Liao, M. E. Itkis, R. T. Oakley, F. S. Tham, R. C. Haddon, *Light-Mediated C-C σ -Bond Driven Crystallization of a Phenalenyl Radical Dimer*. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14297-14302, DOI: 10.1021/ja046243z.
- [121] T. K. Sen, A. Mukherjee, A. Modak, P. K. Ghorai, D. Kratzert, M. Granitzka, D. Stalke, S. K. Mandal, *Phenalenyl-Based Molecules: Tuning the Lowest Unoccupied Molecular Orbital to Design a Catalyst*. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 54-58, DOI: 10.1002/chem.201103224.

- [122] X. Chi, M. E. Itkis, R. W. Reed, R. T. Oakley, A. W. Cordes, R. C. Haddon, *Conducting Pathways in Organic Solids: A Phenalenyl-Based Neutral Radical of Low Conductivity*. *J. Phys. Chem. B*. **2002**, *106*, 8278-8287, DOI: 10.1021/jp020792e.
- [123] S. K. Pal, M. E. Itkis, R. W. Reed, R. T. Oakley, A. W. Cordes, F. S. Tham, T. Siegrist, R. C. Haddon, *Synthesis, Structure and Physical Properties of the First One-Dimensional Phenalenyl-Based Neutral Radical Molecular Conductor*. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1478-1484, DOI: 10.1021/ja037864f.
- [124] T. Mochida, A. Izuoka, T. Sugawara, Y. Moritomo, Y. Tokura, *Organic hydrogen-bonded dielectrics: Quantum paraelectricity based on tautomerization of 9-hydroxyphenalenone derivatives*. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 7971-7974, DOI: 10.1063/1.468224.
- [125] R. C. Haddon, R. Rayford, A. M. Hirani, *2-Methyl- and 5-methyl-9-hydroxyphenalenone*. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4587-4588, DOI: 10.1021/jo00335a060.
- [126] T. Mochida, R. Torigoe, T. Koinuma, C. Asano, T. Satou, K. Koike, T. Nikaido, *Platinum-Group Chelate Complexes with 9-Hydroxyphenalenone Derivatives: Synthesis, Structures, Spectroscopic Properties and Cytotoxic Activities*. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 558-565, DOI: 10.1002/ejic.200500778.
- [127] A. Kovács, V. Izvekov, K. Zauer, K. Ohta, *Strong Intramolecular Hydrogen Bonding and Molecular Vibrations of 9-Hydroxyphenalen-1-one*. *J. Phys. Chem. A*. **2001**, *105*, 5000-5009, DOI: 10.1021/jp0045033.
- [128] R. S. Brown, A. Tse, T. Nakashima, R. C. Haddon, *Symmetries of hydrogen-bonded enol forms of diketones as determined by x-ray photoelectron spectroscopy*. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3157-3162, DOI: 10.1021/ja00506a003.
- [129] L. M. Jackman, J. C. Trewella, R. C. Haddon, *Studies in nuclear magnetic resonance spectroscopy. 17. Deuteron quadrupole coupling constants in intramolecularly hydrogen bonded systems*. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2519-2525, DOI: 10.1021/ja00528a001.
- [130] R. Rossetti, R. C. Haddon, L. E. Brus, *Intramolecular proton tunneling in the ground and lowest excited singlet states of 9-hydroxyphenalenone*. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6913-6916, DOI: 10.1021/ja00543a002.
- [131] K. L. Kunze, J. R. De la Vega, *Intramolecular proton exchange in 9-hydroxyphenalen-1-one and methyl-9-hydroxyphenalen-1-one*. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6528-6533, DOI: 10.1021/ja00334a012.
- [132] C. Svensson, S. Abrahams, J. Bernstein, R. Haddon, *Crystal structure of 9-hydroxyphenalenone: a very short intramolecular hydrogen bond system*. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5759-5764, DOI: 10.1021/ja00513a048.
- [133] Y. Demura, T. Kawato, H. Kanatomi, I. Murase, *Metal Chelates of 9-hydroxy-1-phenalenone*. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 2820-2824.
- [134] A. Mukherjee, P. P. Samuel, C. Schulzke, S. K. Mandal, *Main group chemistry of 9-hydroxyphenalenone: Syntheses and structural characterization of the alkaline earth and zinc complexes*. *J. Chem. Soc.* **2014**, *126*, 1581-1588, DOI: 10.1007/s12039-014-0692-y.
- [135] I. C. Paul, G. A. Sim, *Proc. Chem. Soc.* **1964**, 352.
- [136] K. V. Raman, A. M. Kamerbeek, A. Mukherjee, N. Atodiresei, T. K. Sen, P. Lazić, V. Caciuc, R. Michel, D. Stalke, S. K. Mandal, S. Blügel, M. Münzenberg, J. S. Moodera, *Interface-engineered templates for molecular spin memory devices*. *Nature* **2013**, *493*, 509-513, DOI: 10.1038/nature11719.
- [137] A. Das, T. M. Scherer, S. M. Mobin, W. Kaim, G. K. Lahiri, *9-Oxidophenalenone: A Noninnocent β -Diketonate Ligand?* *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4390-4397, DOI: 10.1021/ic300207d.
- [138] K. D. Franz, R. L. Martin, *1,9-Disubstituted phenalenes—I: Synthesis of n- and s-derivatives of 9-hydroxy-1-phenalenone*. *Tetrahedron* **1978**, *34*, 2147-2151, DOI: 10.1016/0040-4020(78)89016-4.
- [139] D. H. Reid, *The chemistry of the phenalenes*. *Q. Rev. Chem. Soc.* **1965**, *19*, 274-302, DOI: 10.1039/QR9651900274.

- [140] J.-F. Scutto, D. Mathieu, R. Gallo, R. Phan-Tan-Luu, J. Metzger, M. Desbois, *Friedel-Crafts Synthesis of Benzophenone with Little Lewis Acid Catalyst. Factorial Design and Mechanism*. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1985**, 94, 897-907, DOI: 10.1002/bscb.19850941117.
- [141] T. Laue, A. Plagens, *Namen-und Schlagwort-Reaktionen der Organischen Chemie*, Springer-Verlag, **2006**.
- [142] M. Sakamoto, X. Cai, M. Hara, S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Majima, *Transient Absorption Spectra and Lifetimes of Benzophenone Ketyl Radicals in the Excited State*. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 8147-8150, DOI: 10.1021/jp047058a.
- [143] X. Cai, M. Hara, K. Kawai, S. Tojo, T. Majima, *Sensitized reactions by benzophenones in the higher triplet excited state*. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 371, 68-73, DOI: 10.1016/S0009-2614(03)00164-7.
- [144] C. Bräuchle, D. Burland, G. Bjorklund, *Hydrogen abstraction by benzophenone studied by holographic photochemistry*. *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 123-127.
- [145] W. Adam, K. Peters, E. M. Peters, V. R. Stegmann, *Hydroxy-Directed Regio- and Diastereoselective [2+2] Photocycloaddition (Paternò-Büchi Reaction) of Benzophenone to Chiral Allylic Alcohols*. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 2958-2959, DOI: 10.1021/ja994279z.
- [146] X.-L. Liu, J.-B. Wang, Y. Tong, Q.-H. Song, *Regioselectivity and Competition of the Paternò-Büchi Reaction and Triplet-Triplet Energy Transfer between Triplet Benzophenones and Pyrimidines: Control by Triplet Energy Levels*. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 13216-13223, DOI: 10.1002/chem.201300958.
- [147] J. F. Mao, W. Li, C. N. Ong, Y. He, M.-C. Jong, K. Y.-H. Gin, *Assessment of human exposure to benzophenone-type UV filters: A review*. *Environ. Int.* **2022**, 167, 107405, DOI: 10.1016/j.envint.2022.107405.
- [148] R. S. P. Teixeira, R. J. Correa, A. Belvino, R. S. V. Nascimento, *UV Irradiation-induced crosslinking of aqueous solution of poly(ethylene oxide) with benzophenone as initiator*. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 130, 2458-2467, DOI: 10.1002/app.39381.
- [149] E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of organic compounds*, John Wiley & Sons, **1994**.
- [150] J. Falbe, M. Regitz, *RÖMPP Lexikon Chemie, 10. Auflage, 1996-1999: Band 6: T-Z*, Georg Thieme Verlag, **2014**.
- [151] C. M. Kormos, N. E. Leadbeater, *Preparation of Nonsymmetrically Substituted Stilbenes in a One-Pot Two-Step Heck Strategy Using Ethene As a Reagent*. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 3854-3858, DOI: 10.1021/jo800235c.
- [152] M. Oelgemöller, R. Frank, P. Lemmen, D. Lenoir, J. Lex, Y. Inoue, *Synthesis, structural characterization and photoisomerization of cyclic stilbenes*. *Tetrahedron* **2012**, 68, 4048-4056, DOI: 10.1016/j.tet.2012.03.038.
- [153] W.-G. Han, T. Lovell, T. Liu, L. Noodleman, *Density Functional Studies of the Ground- and Excited-State Potential-Energy Curves of Stilbene cis-trans Isomerization*. *ChemPhysChem* **2002**, 3, 167-178, DOI: 10.1002/1439-7641(20020215)3:2<167::AID-CPHC167>3.0.CO;2-G.
- [154] H. Karimi-Alavijeh, F. Panahi, A. Gharavi, *Photo-switching effect in stilbene organic field effect transistors*. *J. Appl. Phys.* **2014**, 115, DOI: 10.1063/1.4864019.
- [155] K. B. Jørgensen, *Photochemical Oxidative Cyclisation of Stilbenes and Stilbenoids—The Mallory-Reaction*. *mol.* **2010**, 15, 4334-4358.
- [156] Y.-D. Lin, T. J. Chow, *Geometrical effect of stilbene on the performance of organic dye-sensitized solar cells*. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 14907-14916, DOI: 10.1039/C1JM11623A.
- [157] S. O. Kim, L. K. Hee, K. H. Joo, K. Y. Kwan, S. S. and Yoon, *Blue-Light-Emitting Bis(diarylamino)stilbene Derivatives: Synthesis, Photophysical Properties, and Highly Efficient OLEDs*. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2010**, 530, 40/[196]-147/[203], DOI: 10.1080/15421406.2010.495886.
- [158] S. Daniel, *Polymerisation von neuartigen 9-Hydroxyphenalenon-Konjugaten*, Masterarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2020**.

- [159] J. Roncali, *Synthetic Principles for Bandgap Control in Linear π -Conjugated Systems*. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 173-206, DOI: 10.1021/cr950257t.
- [160] S.-Y. Song, M. S. Jang, H.-K. Shim, D.-H. Hwang, T. Zyung, *Highly Efficient Light-Emitting Polymers Composed of Both Hole and Electron Affinity Units in the Conjugated Main Chain*. *Macromol.* **1999**, *32*, 1482-1487, DOI: 10.1021/ma981452n.
- [161] A. Jebnoui, M. Chemli, P. L  v  que, S. Fall, M. Majdoub, N. Leclerc, *Effects of vinylene and azomethine bridges on optical, theoretical electronic structure and electrical properties of new anthracene and carbazole based π -conjugated molecules*. *Org. Electron.* **2018**, *56*, 96-110, DOI: 10.1016/j.orgel.2018.01.022.
- [162] H. Yu, Y. Wang, H. K. Kim, X. Wu, Y. Li, Z. Yao, M. Pan, X. Zou, J. Zhang, S. Chen, D. Zhao, F. Huang, X. Lu, Z. Zhu, H. Yan, *A Vinylene-Linker-Based Polymer Acceptor Featuring a Coplanar and Rigid Molecular Conformation Enables High-Performance All-Polymer Solar Cells with Over 17% Efficiency*. *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2200361, DOI: 10.1002/adma.202200361.
- [163] V. Joseph, K. R. J. Thomas, S. Sahoo, M. Singh, D. K. Dubey, J.-H. Jou, *Vinyl-Linked Cyanocarbazole-Based Emitters: Effect of Conjugation and Terminal Chromophores on the Photophysical and Electroluminescent Properties*. *ACS Omega* **2018**, *3*, 16477-16488, DOI: 10.1021/acsomega.8b02198.
- [164] S. Varghese, S. Das, *Role of Molecular Packing in Determining Solid-State Optical Properties of π -Conjugated Materials*. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 863-873, DOI: 10.1021/jz200099p.
- [165] J. Li, M. Yan, Y. Xie, Q. Qiao, *Linker effects on optoelectronic properties of alternate donor-acceptor conjugated polymers*. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 4276-4283, DOI: 10.1039/C1EE02055B.
- [166] U. K. Das, R. Clément, C. W. Johannes, E. G. Robins, H. Jong, R. T. Baker, *One-pot Suzuki-Heck relay to prepare industrially valuable intermediates using the Pd-Cy*Phine catalyst system*. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 4599-4603, DOI: 10.1039/C7CY01344B.
- [167] Z. Liu, W. Wei, L. Xiong, Q. Feng, Y. Shi, N. Wang, L. Yu, *Selective and efficient synthesis of trans-arylvinyboronates and trans-hetarylvinyboronates using palladium catalyzed cross-coupling*. *New J. Chem.* **2017**, *41*, 3172-3176, DOI: 10.1039/C6NJ03984G.
- [168] J. J. Molloy, C. P. Seath, M. J. West, C. McLaughlin, N. J. Fazakerley, A. R. Kennedy, D. J. Nelson, A. J. B. Watson, *Interrogating Pd(II) Anion Metathesis Using a Bifunctional Chemical Probe: A Transmetalation Switch*. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 126-130, DOI: 10.1021/jacs.7b11180.
- [169] W. Mabey, T. Mill, *Critical review of hydrolysis of organic compounds in water under environmental conditions*. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1978**, *7*, 383-415, DOI: 10.1063/1.555572.
- [170] J. Moon, S. Lee, *Palladium catalyzed-dehalogenation of aryl chlorides and bromides using phosphite ligands*. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 473-477, DOI: 10.1016/j.jorganchem.2008.10.052.
- [171] A. J. Bard, L. R. Faulkner, H. S. White, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, **2022**.
- [172] V. V. Pavlishchuk, A. W. Addison, *Conversion constants for redox potentials measured versus different reference electrodes in acetonitrile solutions at 25  C*. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *298*, 97-102, DOI: DOI: 10.1016/S0020-1693(99)00407-7.
- [173] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters*. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165-195, DOI: 10.1021/cr00002a004.
- [174] H. C. Brown, Y. Okamoto, *Substituent Constants for Aromatic Substitution1-3*. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1913-1917, DOI: 10.1021/ja01565a039.
- [175] K. Sakthivel, F. V. Singh, *Photophysical Properties and Metal-Free Synthesis of Thiophene-Based D- π -A Stilbenes with Enhanced Stokes Shift*. *ChemistrySelect* **2024**, *9*, e202403407, DOI: 10.1002/slct.202403407.

- [176] C. G. Fortuna, U. Mazzucato, G. Musumarra, D. Pannacci, A. Spalletti, *Photochemistry and DNA-affinity of some stilbene and distyrylbenzene analogues containing pyridinium and imidazolium iodides*. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2010**, 216, 66-72, DOI: 10.1016/j.jphotochem.2010.09.007.
- [177] C. Reichardt, *Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators*. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2319-2358, DOI: 10.1021/cr00032a005.
- [178] M. Homocianu, *Exploring solvatochromism: A comprehensive analysis of research data*. *Microchem. J.* **2024**, 198, 110166, DOI: 10.1016/j.microc.2024.110166.
- [179] C. Reichardt, T. Welton, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, **2010**, 359-424, DOI: 10.1002/9783527632220.ch6.
- [180] J. R. Albani, *Structure and Dynamics of Macromolecules: Absorption and Fluorescence Studies*, Elsevier Science, Amsterdam, **2004**, 141-192, DOI: 10.1016/B978-044451449-3/50004-6.
- [181] M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. Petersson, *Gaussian 016 Revision A. 03*, **2016**.
- [182] G. Scalmani, M. J. Frisch, *Continuous surface charge polarizable continuum models of solvation. I. General formalism*. *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, DOI: 10.1063/1.3359469.
- [183] A. D. Becke, *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648-5652, DOI: 10.1063/1.464913.
- [184] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785-789, DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785.
- [185] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields*. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623-11627, DOI: 10.1021/j100096a001.
- [186] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis*. *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200-1211, DOI: 10.1139/p80-159.
- [187] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules*. *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2257-2261, DOI: 10.1063/1.1677527.
- [188] J. A. Pople, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, *Kohn-Sham density-functional theory within a finite basis set*. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 199, 557-560, DOI: 10.1016/0009-2614(92)85009-Y.
- [189] L. R. Snyder, *Role of the solvent in liquid-solid chromatography*. *Review. Anal. Chem.* **1974**, 46, 1384-1393, DOI.
- [190] I. François, K. Sandra, P. Sandra, *Comprehensive liquid chromatography: Fundamental aspects and practical considerations—A review*. *Anal. Chim. Acta* **2009**, 641, 14-31, DOI: 10.1016/j.aca.2009.03.041.
- [191] J. Nawrocki, *The silanol group and its role in liquid chromatography*. *J. Chromatogr. A* **1997**, 779, 29-71, DOI: 10.1016/S0021-9673(97)00479-2.
- [192] N. Matussek, *Chromatographische Methoden*. *Dtsch Med Wochenschr* **1956**, 81, 353-355, DOI: 10.1055/s-0028-1115694.
- [193] E. Wende, *Gewerbehygiene und Klinik der Kieselgursilikose: zugleich ein Beitrag zur Gewerbehygiene lungenaggressiver Stäube*, Steinkopff, Heidelberg, **1962**, 2-7, DOI: 10.1007/978-3-642-86861-0_2.
- [194] J. G. Dorsey, K. A. Dill, *The molecular mechanism of retention in reversed-phase liquid chromatography*. *Chem. Rev.* **1989**, 89, 331-346, DOI: 10.1021/cr00092a005.
- [195] 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.* 202312024, 202316263, e202316246., DOI: 10.1002/ange.202316246.
- [196] Y. Wu, S. Schneider, C. Walter, A. H. Chowdhury, B. Bahrami, H.-C. Wu, Q. Qiao, M. F. Toney, Z. Bao, *Fine-Tuning Semiconducting Polymer Self-Aggregation and Crystallinity Enables Optimal Morphology and High-Performance Printed All-Polymer Solar Cells*. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 392-406, DOI: 10.1021/jacs.9b10935.

- [197] K. I. Moineau-Chane Ching, *Impact of Alkyl-Based Side Chains in Conjugated Materials for Bulk Heterojunction Organic Photovoltaic Cells—A Review*. *Energies* **2023**, *16*, 6639, DOI: 10.3390/en16186639.
- [198] J. M. Behrendt, J. A. Esquivel Guzman, L. Purdie, H. Willcock, J. J. Morrison, A. B. Foster, R. K. O'Reilly, M. C. McCairn, M. L. Turner, *Scalable synthesis of multicolour conjugated polymer nanoparticles via Suzuki-Miyaura polymerisation in a miniemulsion and application in bioimaging*. *React. Funct. Polym.* **2016**, *107*, 69-77, DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2016.08.006.
- [199] G. A. Guillory, J. G. Kennemur, *Investigating the effects of bulky allylic substituents on the regioregularity and thermodynamics of ROMP on cyclopentene*. *Eur. Polym. J.* **2019**, *120*, 109251, DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2019.109251.
- [200] A. J. J. Lennox, G. C. Lloyd-Jones, *Selection of boron reagents for Suzuki–Miyaura coupling*. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 412-443, DOI: 10.1039/C3CS60197H.
- [201] L. Vaska, R. E. Rhodes, *Homogeneous Catalytic Hydrogenation of Ethylene and Acetylene with Four-Coordinated Iridium and Rhodium Complexes. Reversible Catalyst-Substrate Adducts1*. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4970-4971, DOI: 10.1021/ja00949a062.
- [202] X. Zhao, Y. Chang, W.-J. Chen, Q. Wu, X. Pan, K. Chen, B. Weng, *Recent Progress in Pd-Based Nanocatalysts for Selective Hydrogenation*. *ACS Omega* **2022**, *7*, 17-31, DOI: 10.1021/acsomega.1c06244.
- [203] P. Maslak, *Photoinduced Electron Transfer V*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1993**, 1-46, DOI: 10.1007/3-540-56746-1_7.
- [204] C. B. Baltus, I. S. Chuckowree, N. J. Press, I. J. Day, S. J. Coles, G. J. Tizzard, J. Spencer, *Olefin cross-metathesis/Suzuki–Miyaura reactions on vinylphenylboronic acid pinacol esters*. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 1211-1217, DOI: 10.1016/j.tetlet.2012.12.081.

9 Anhang

9.1 NMR-Spektren

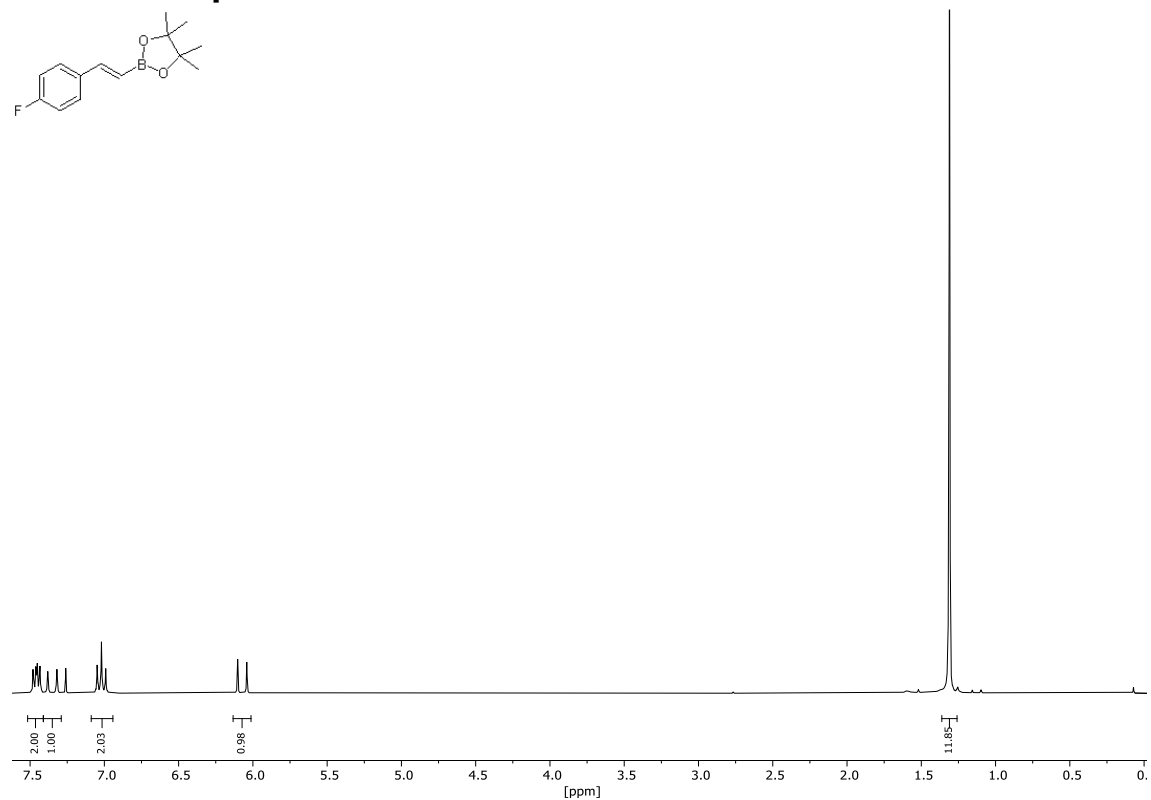
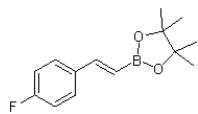


Abb. 9.1: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **2a** (300 MHz, CDCl_3 , 298K).

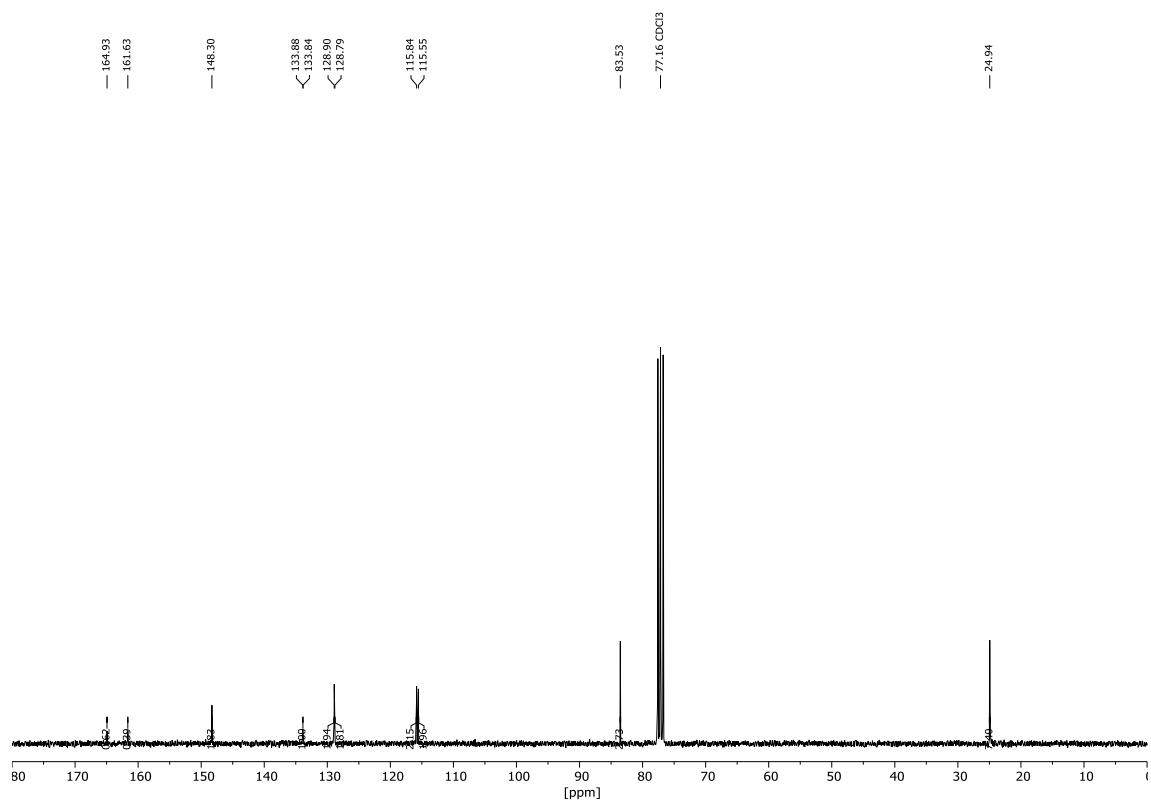


Abb. 9.2: ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **2a** (75 MHz, CDCl_3 , 298K).

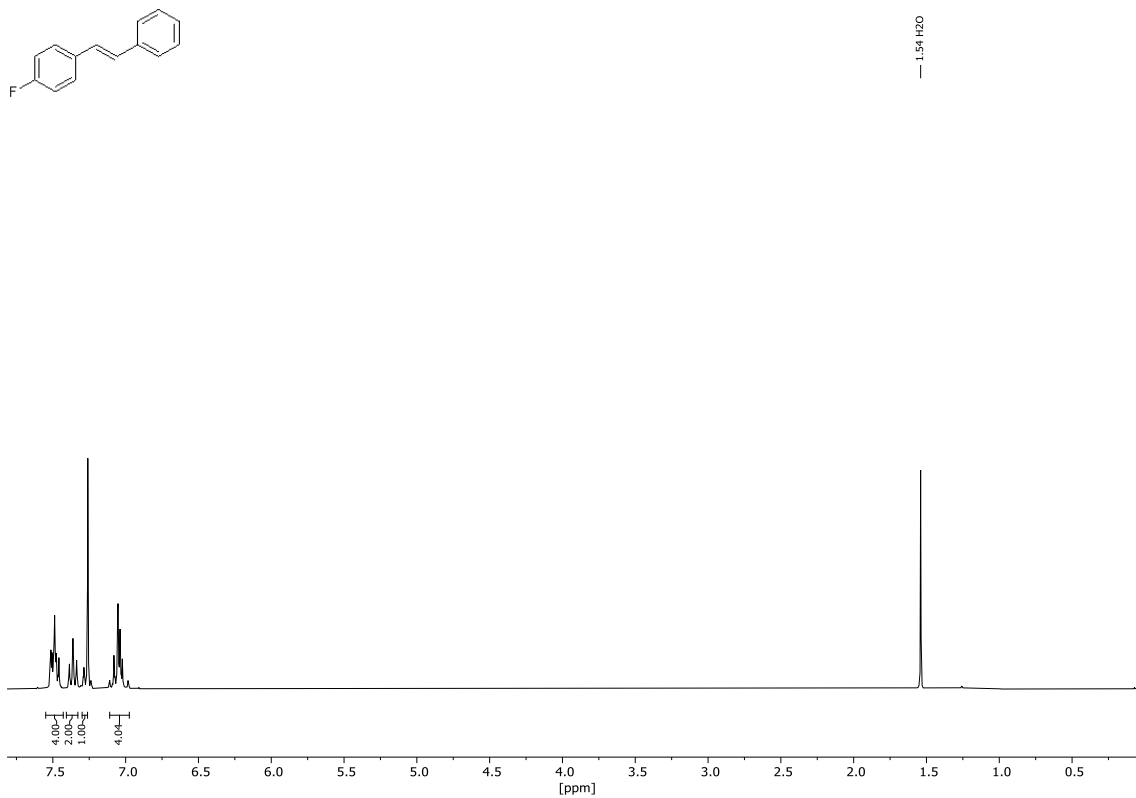


Abb. 9.3: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **2b** (300 MHz, CDCl_3 , 298K).

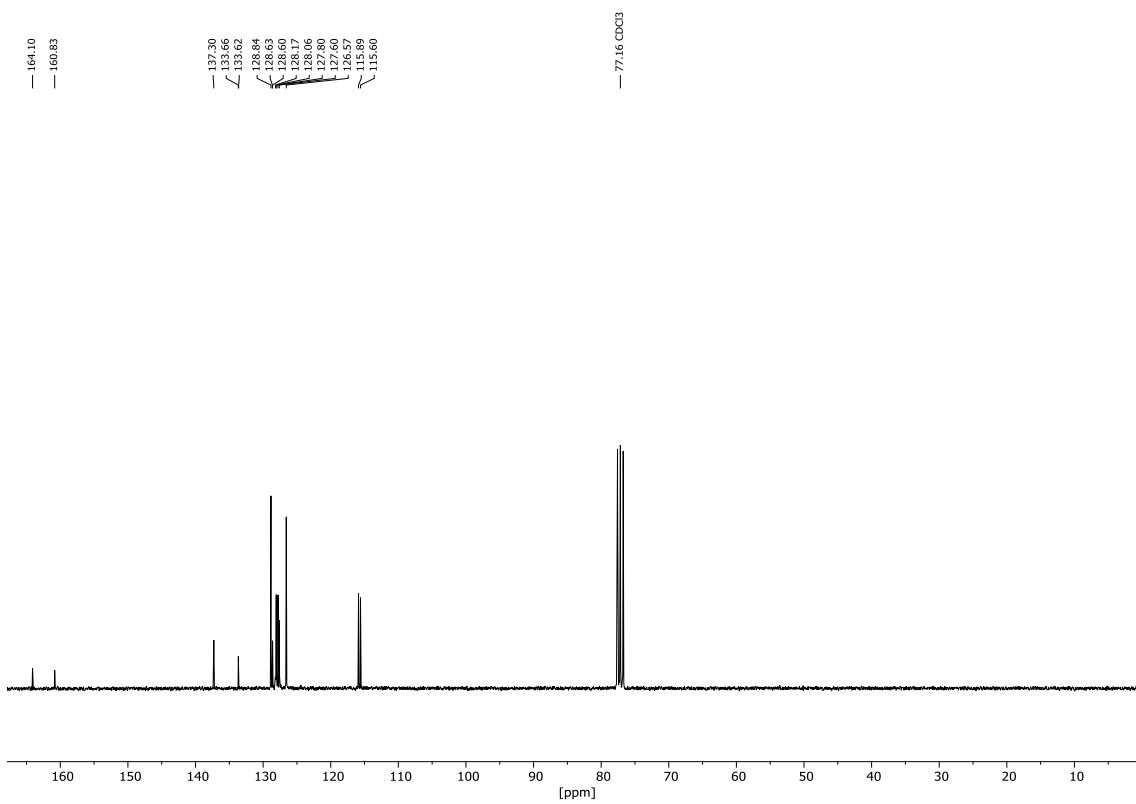


Abb. 9.4: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **2b** (75 MHz, CDCl_3 , 298K).

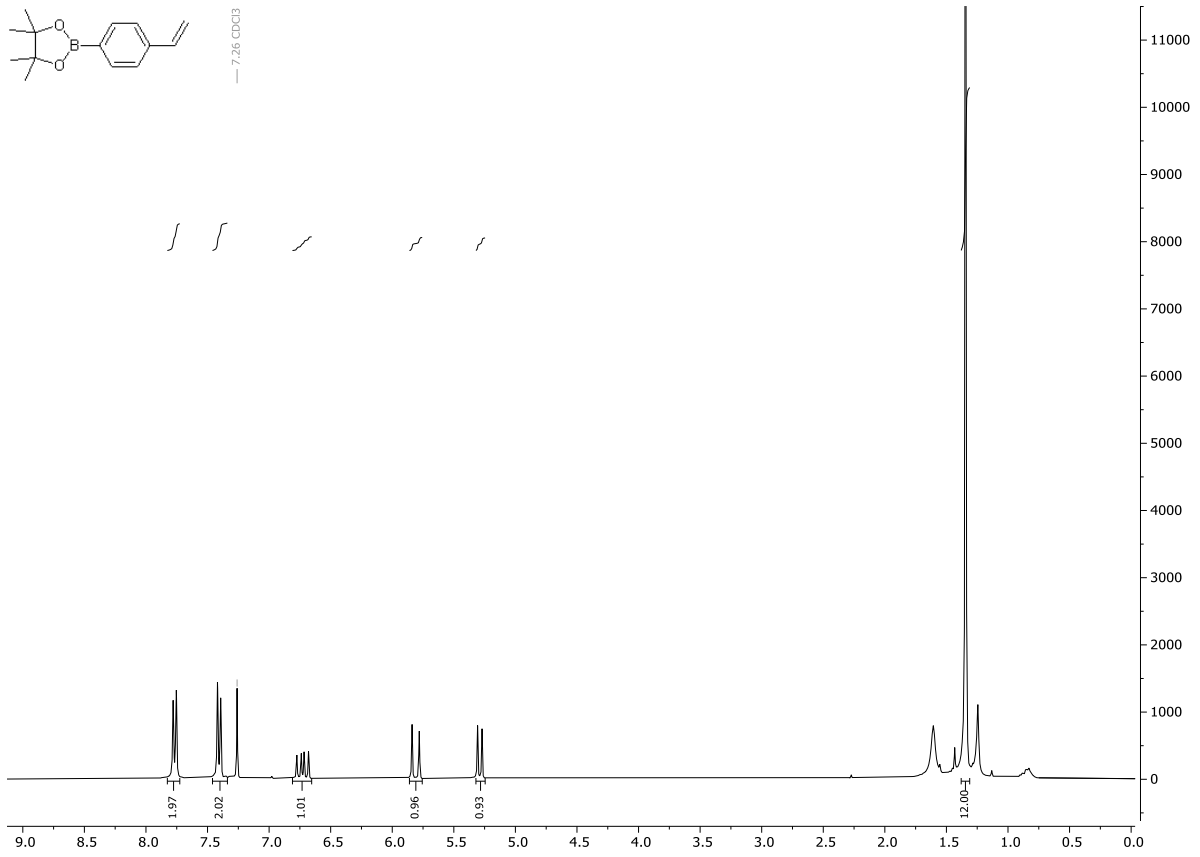


Abb. 9.5: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **2c** (300 MHz, CDCl₃, 298K).

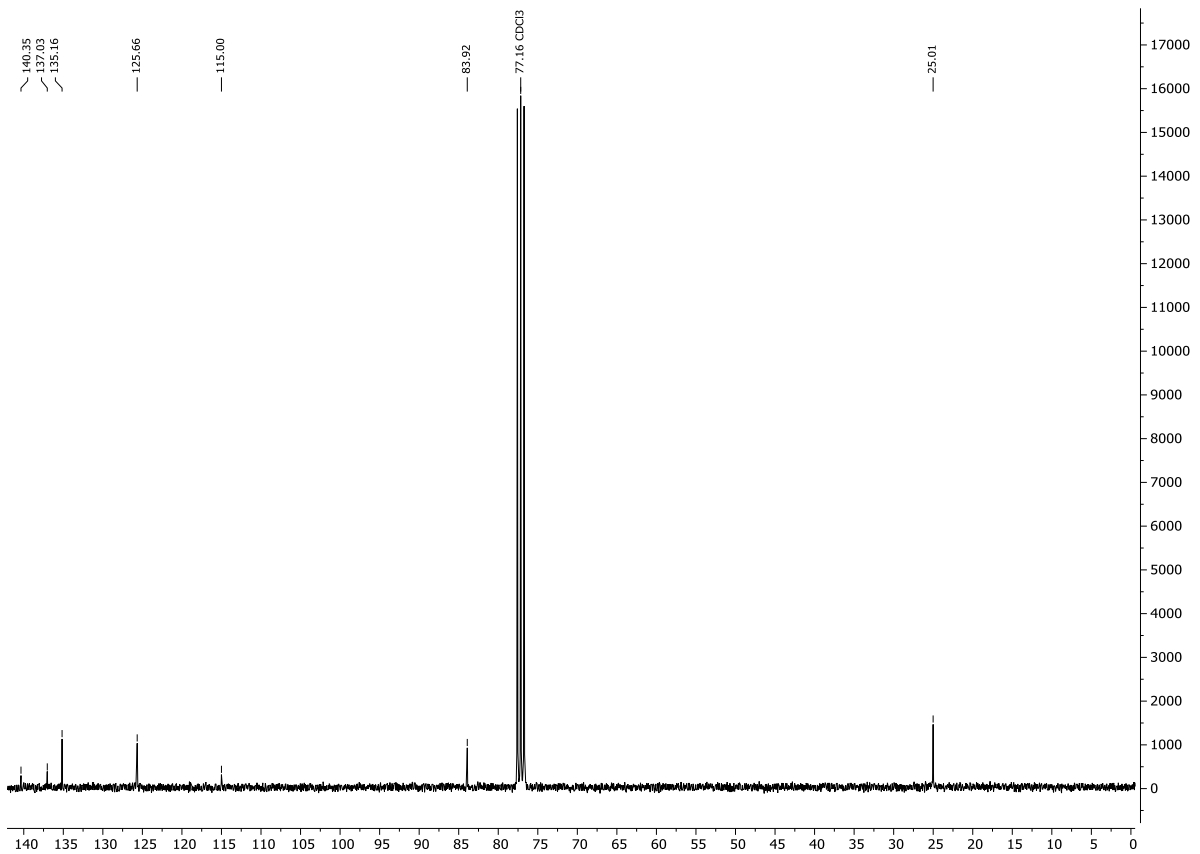


Abb. 9.6: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **2c** (75 MHz, CDCl₃, 298K).

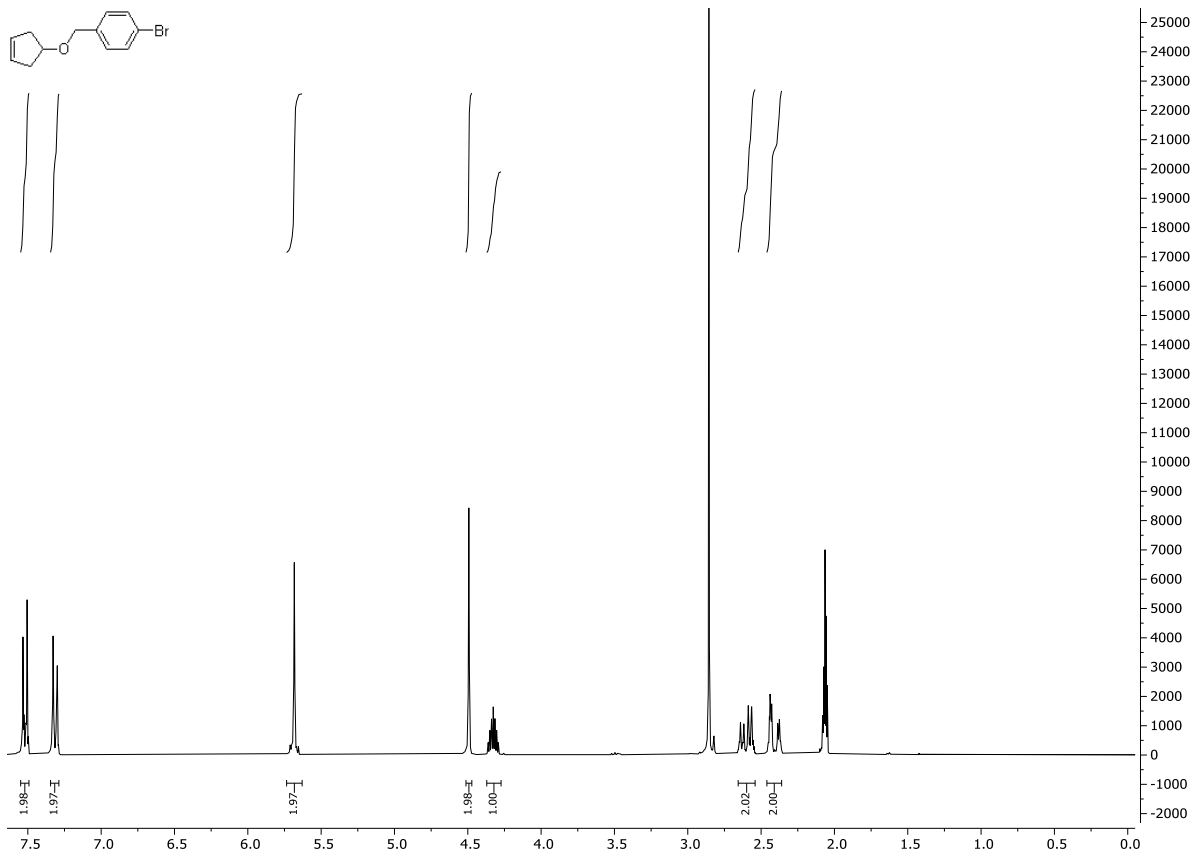


Abb. 9.7: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **2d** (300 MHz, Aceton-d₆, 298K).

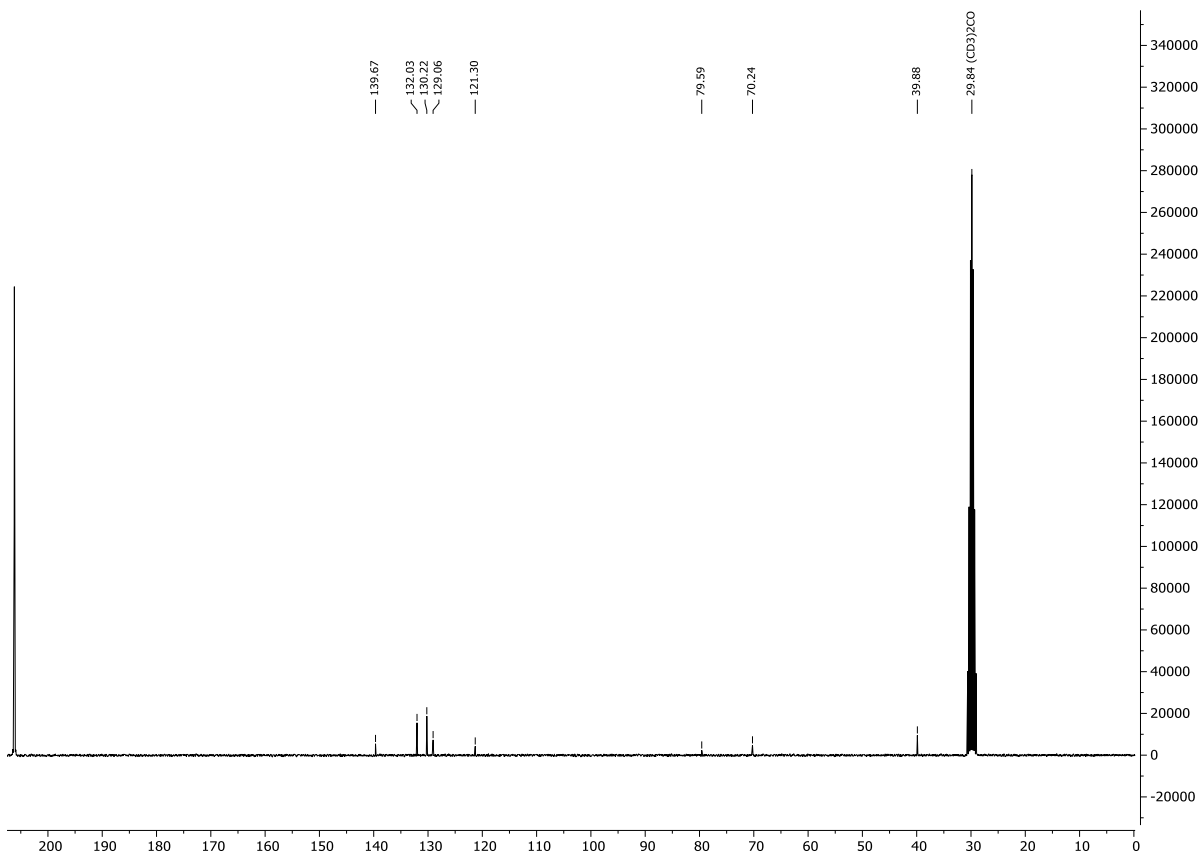


Abb. 9.8: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **2d** (75 MHz, CDCl₃, 298K).

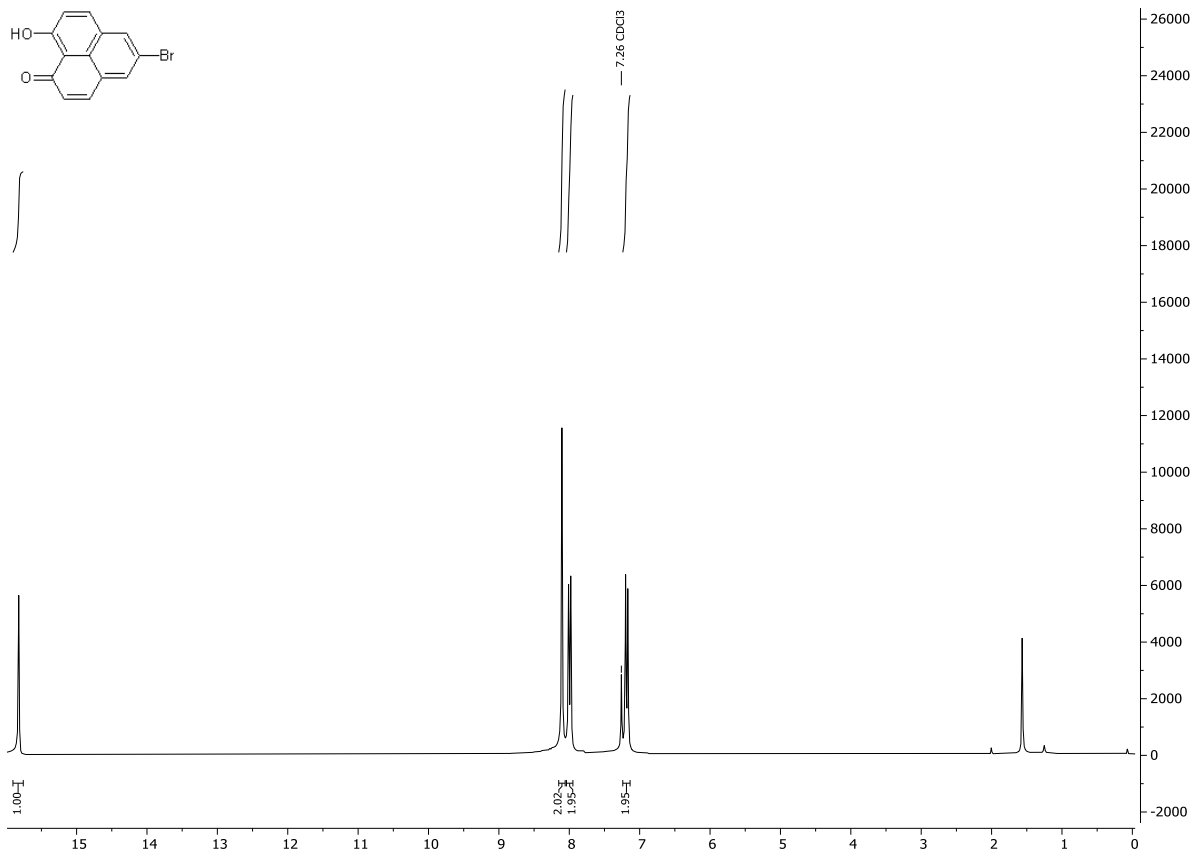


Abb. 9.9: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **3a** (300 MHz, CDCl_3 , 298K).

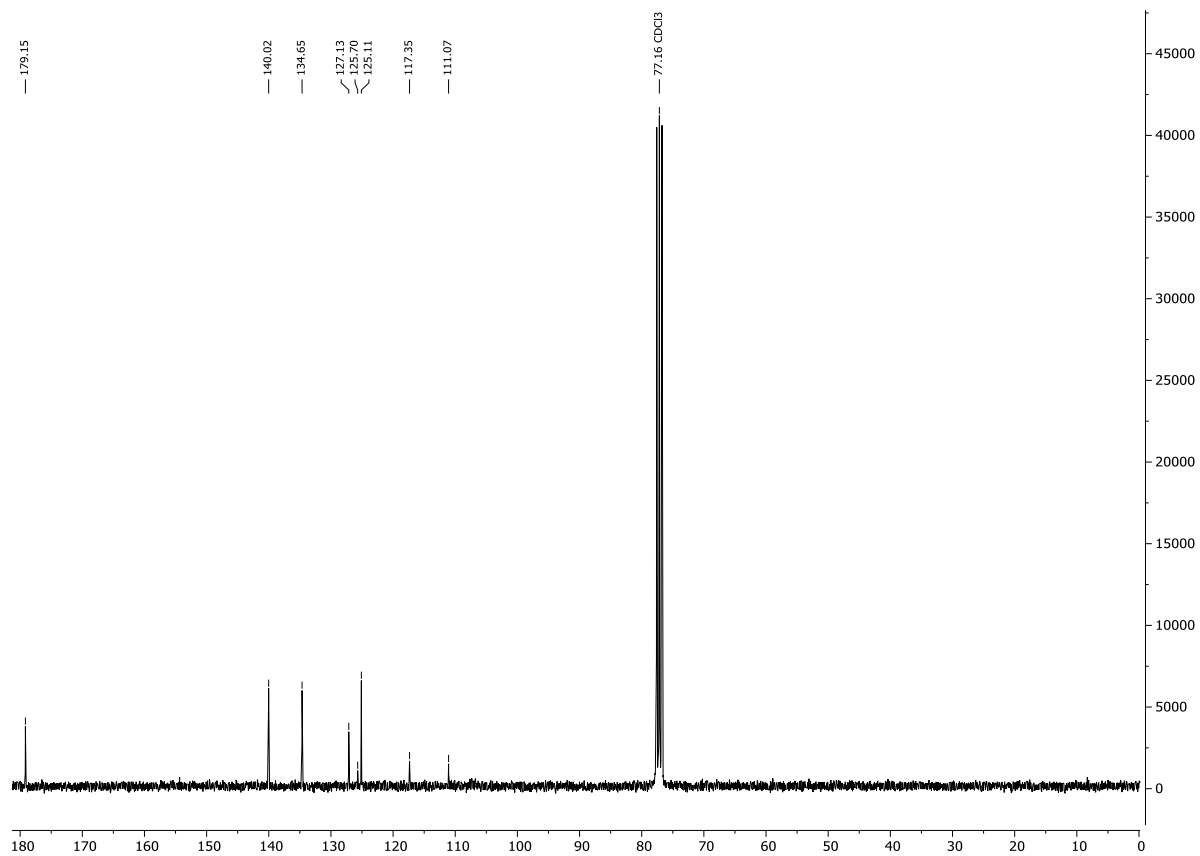


Abb. 9.10: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **3a** (75 MHz, CDCl_3 , 298K).

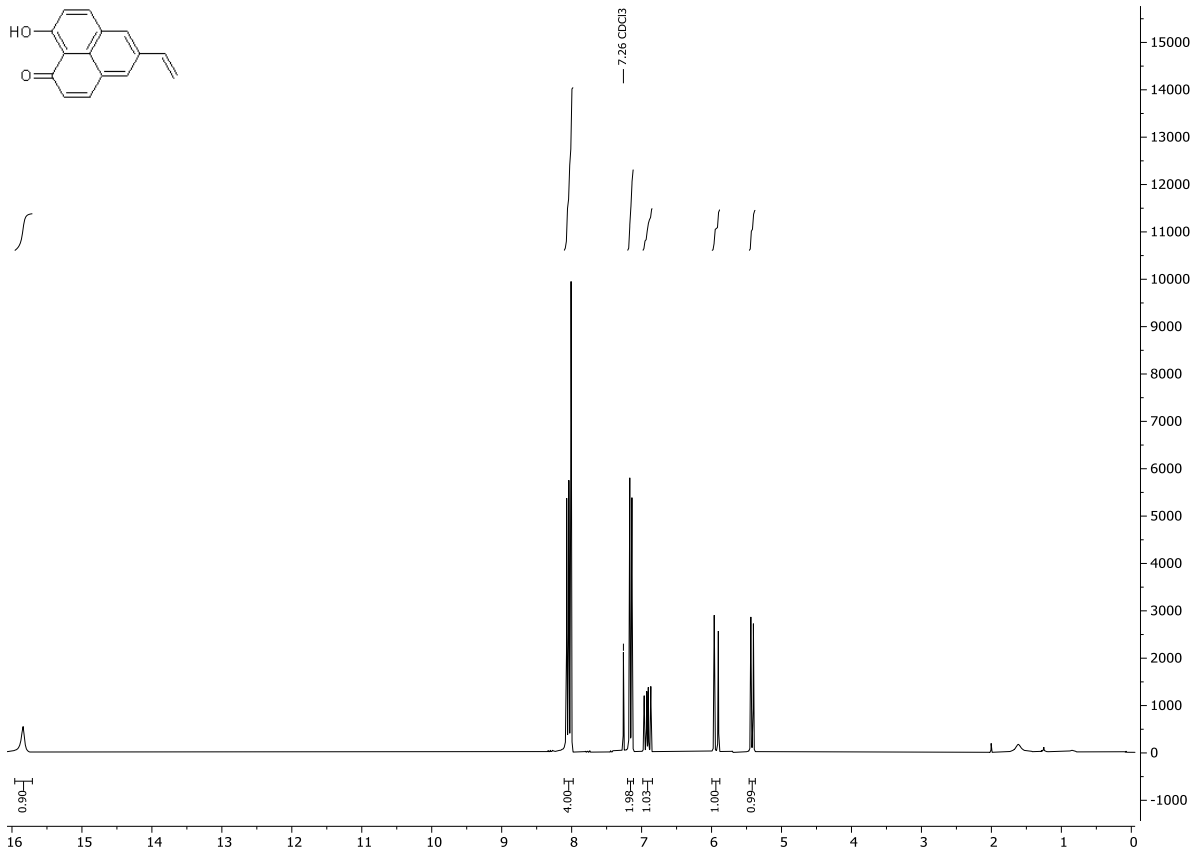


Abb. 9.11: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **4a** (300 MHz, CDCl₃, 298K).

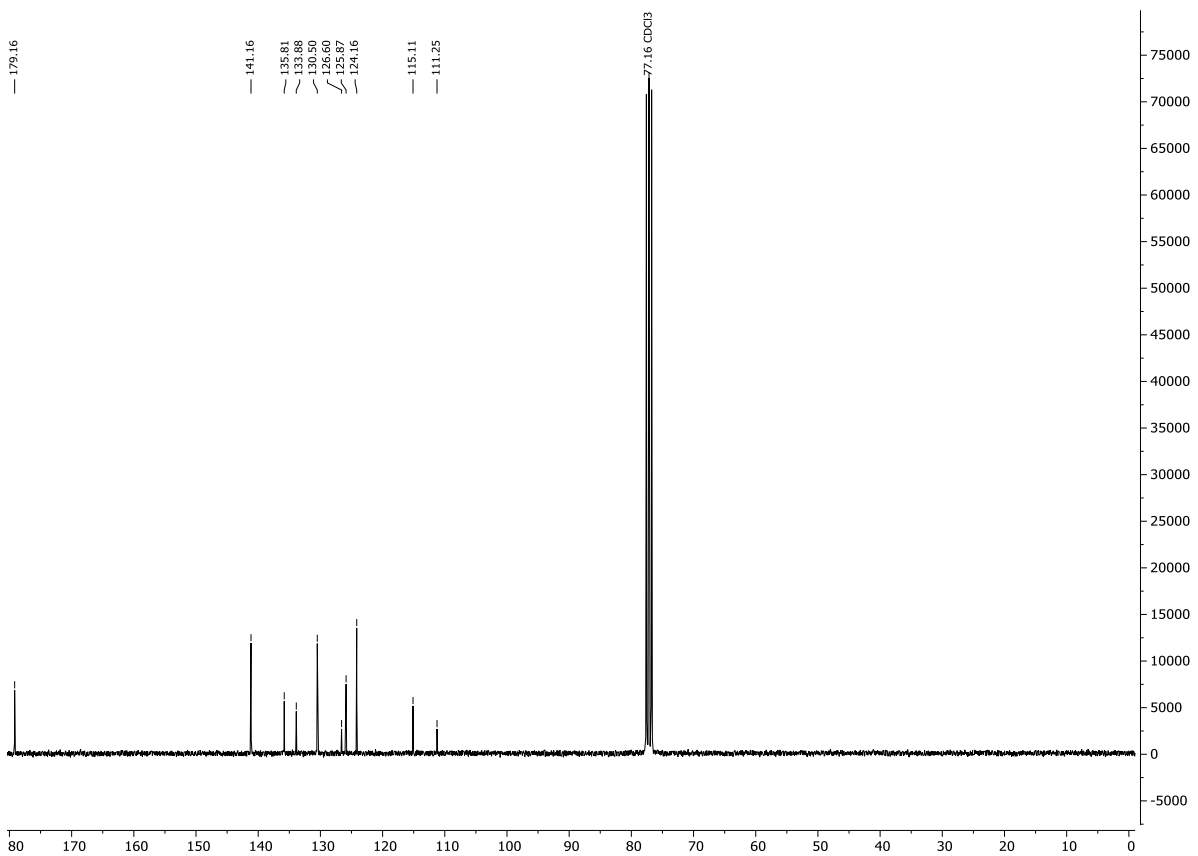


Abb. 9.12: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **4a** (75 MHz, CDCl₃, 298K).

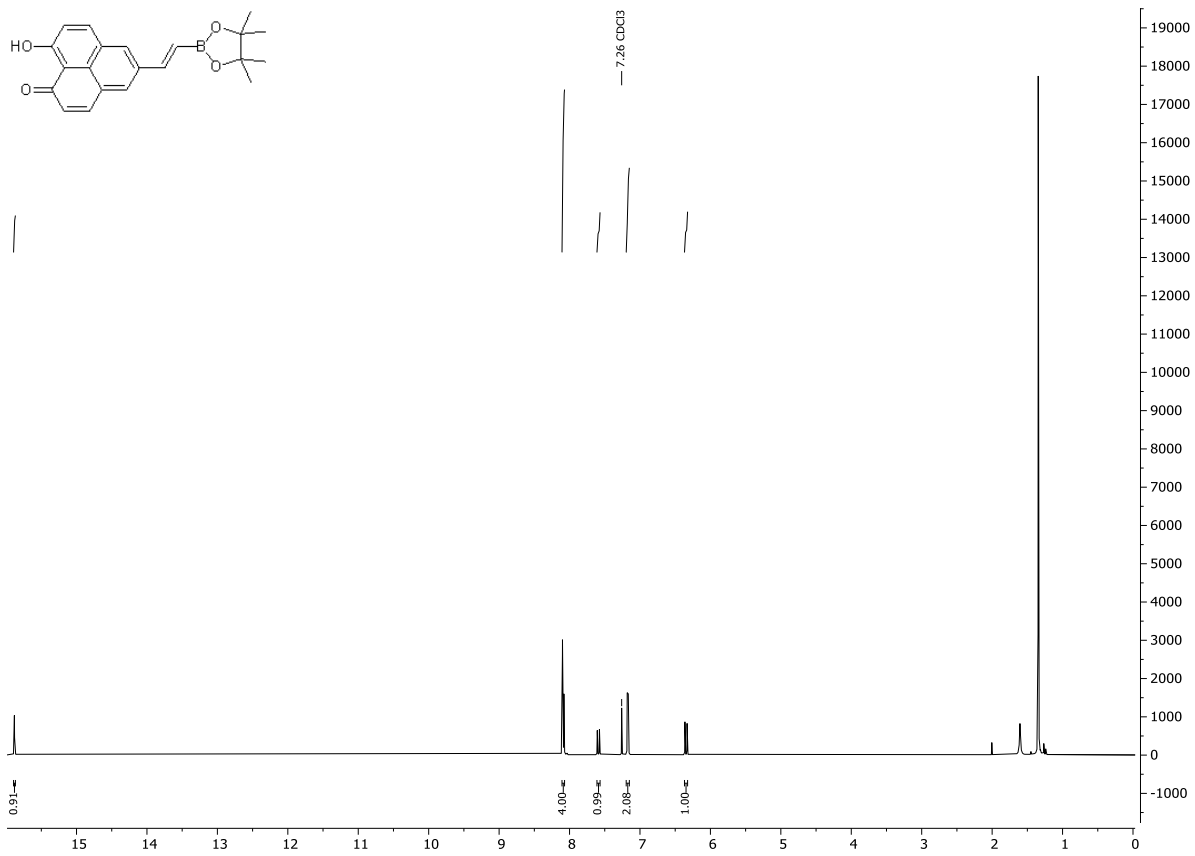


Abb. 9.13: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **4b** (600 MHz, CDCl₃, 298K).

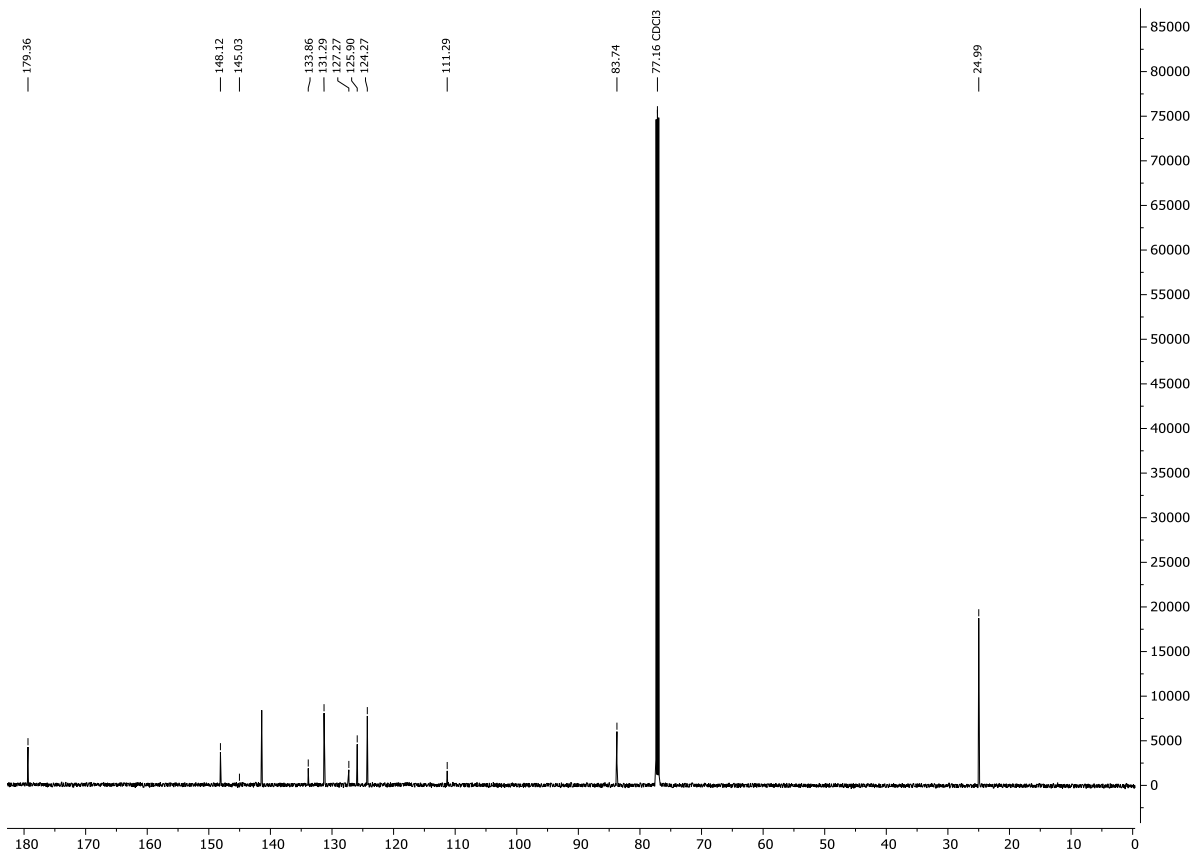


Abb. 9.14: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **4b** (75 MHz, CDCl₃, 298K).

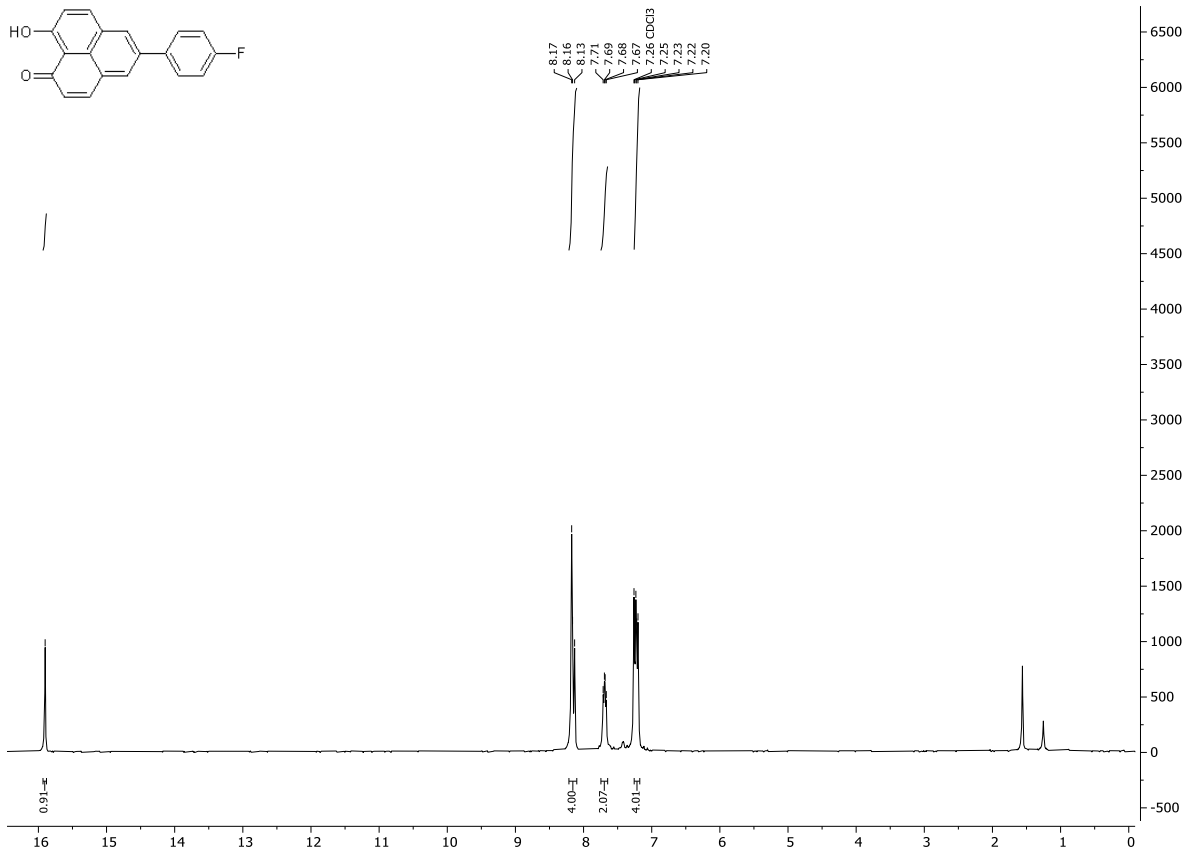


Abb. 9.17: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **4d** (300 MHz, CDCl_3 , 298K).

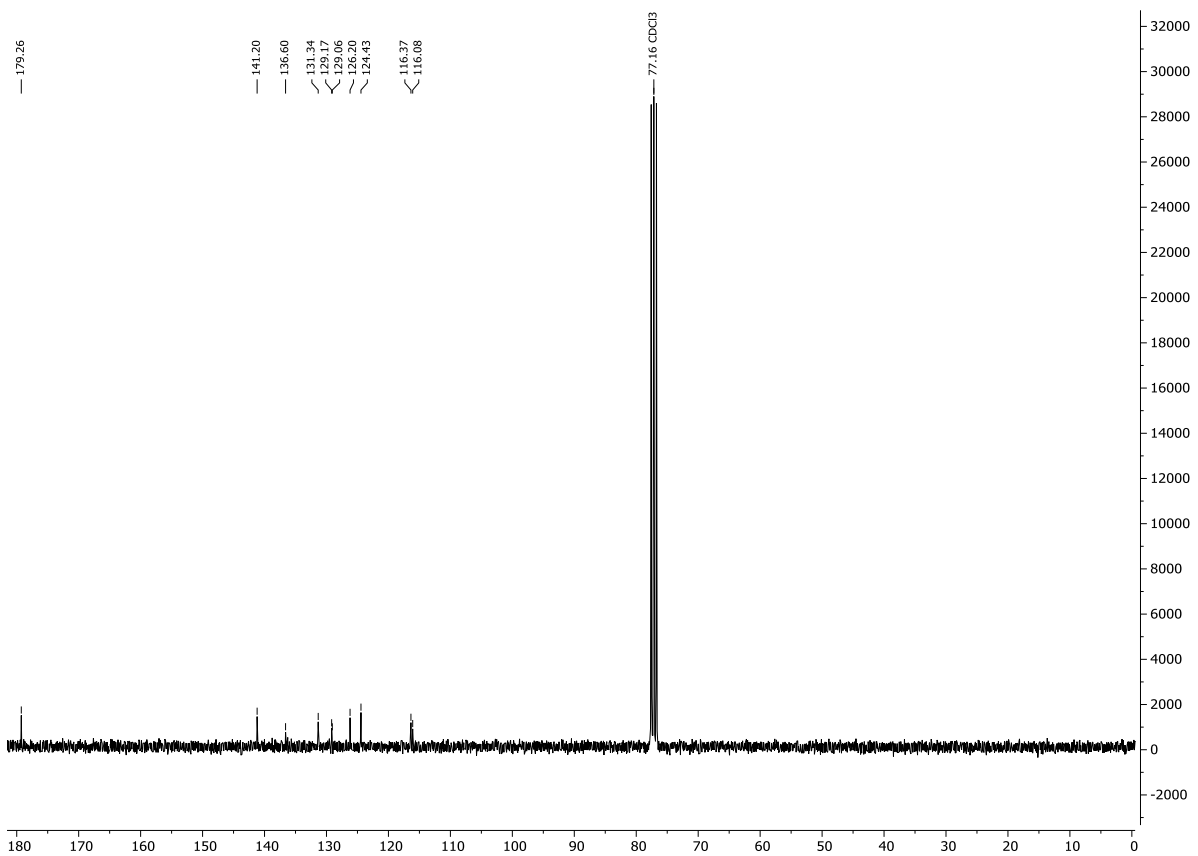


Abb. 9.18: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **4d** (75 MHz, CDCl_3 , 298K).

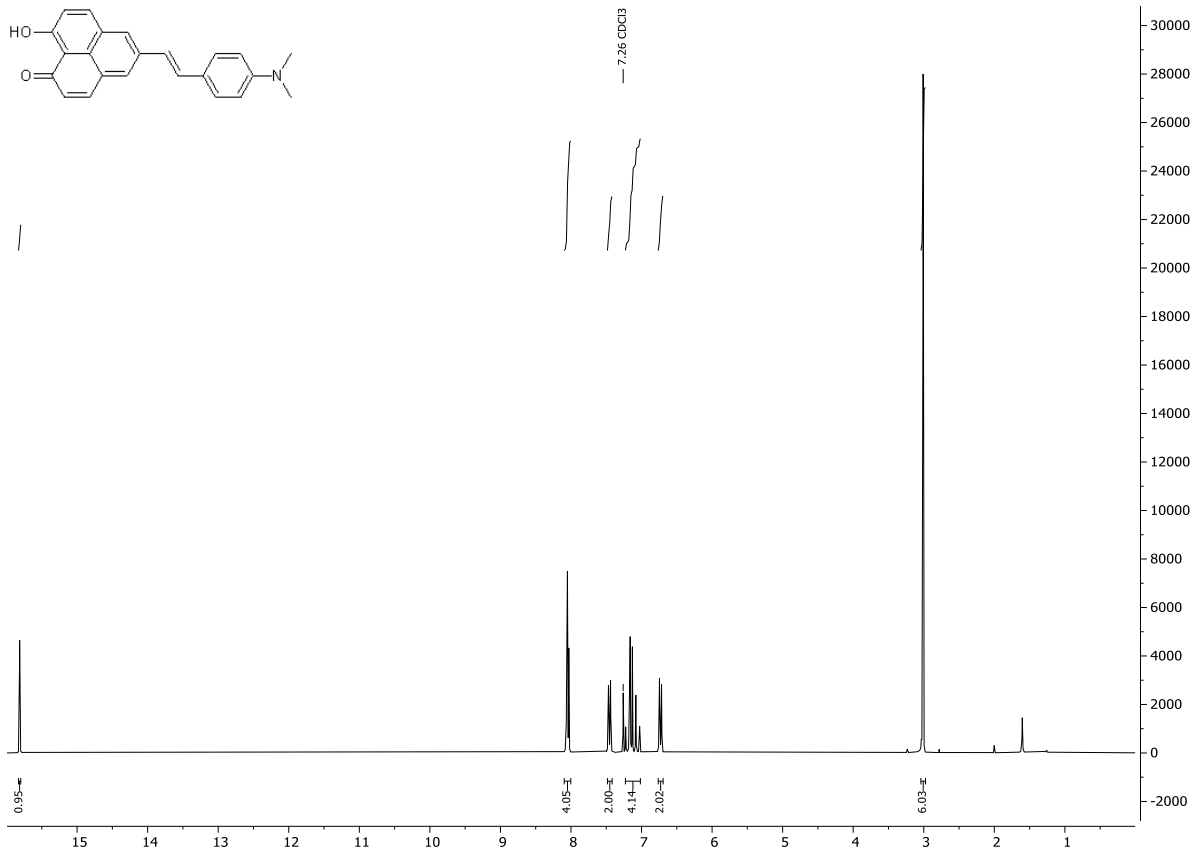


Abb. 9.19: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **5a** (300 MHz, CDCl₃, 298K).

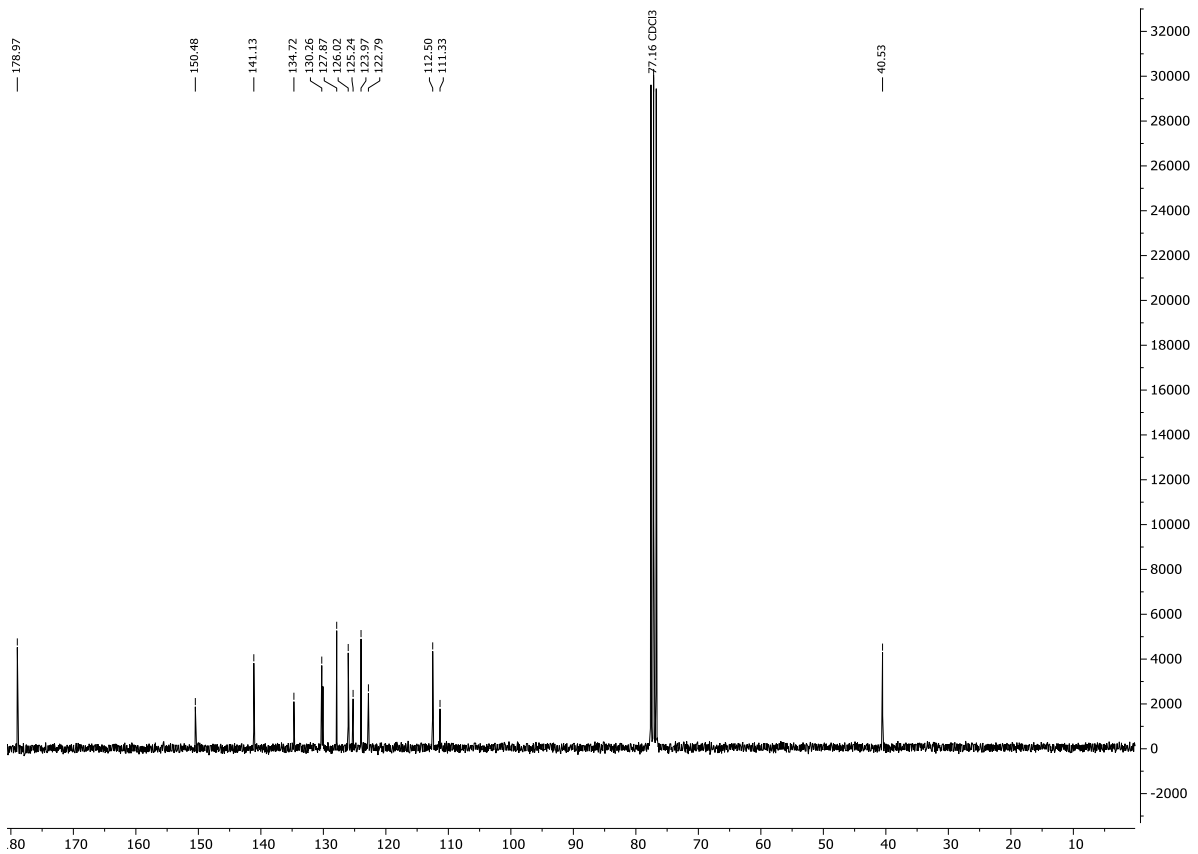


Abb. 9.20: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **5a** (75 MHz, CDCl₃, 298K).

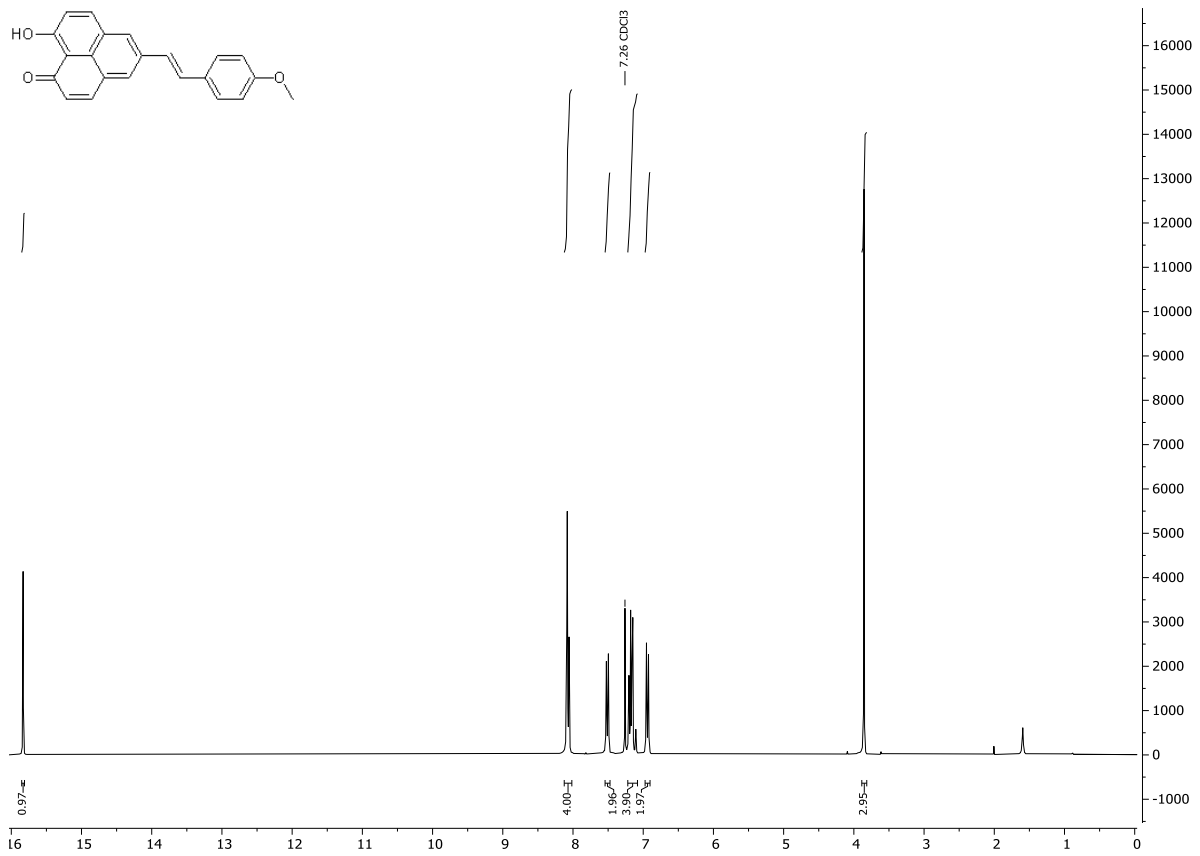


Abb. 9.21: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **5b** (600 MHz, CDCl₃, 298K).

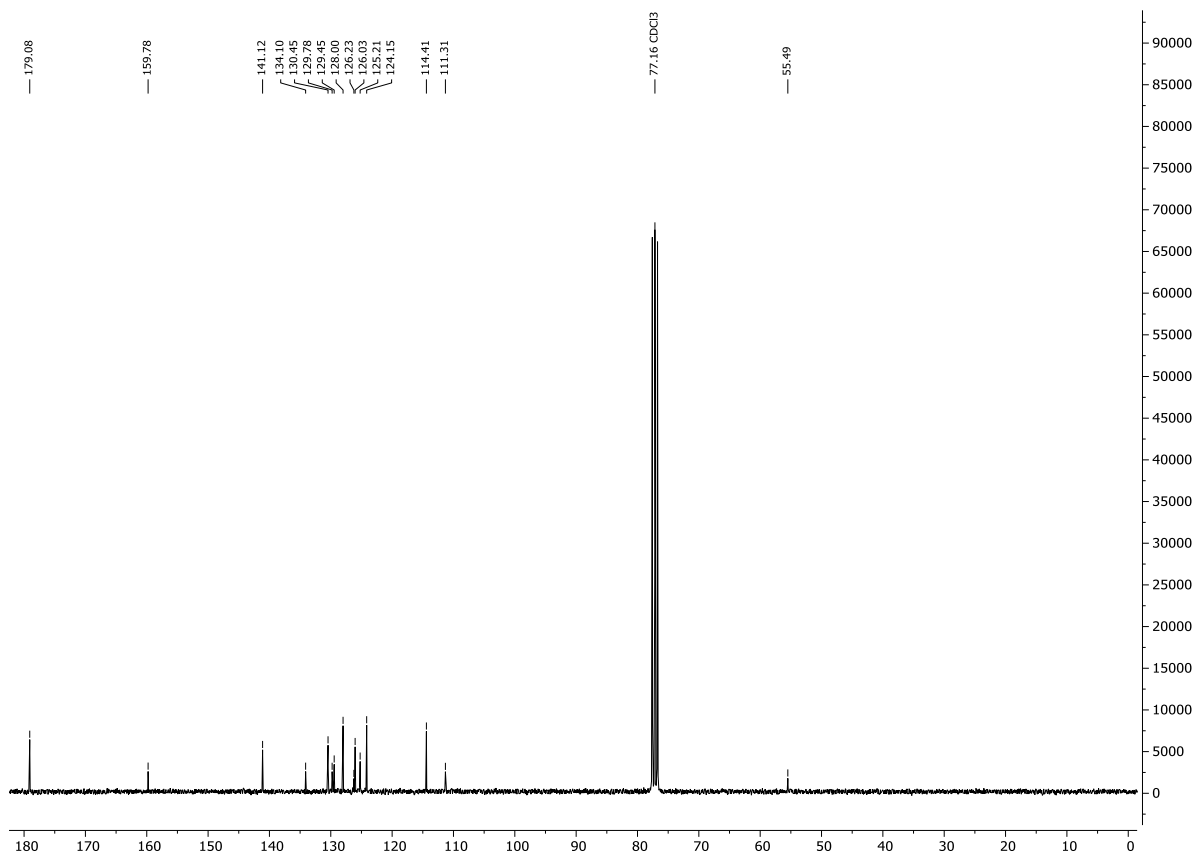


Abb. 9.22: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **5b** (75 MHz, CDCl₃, 298K).

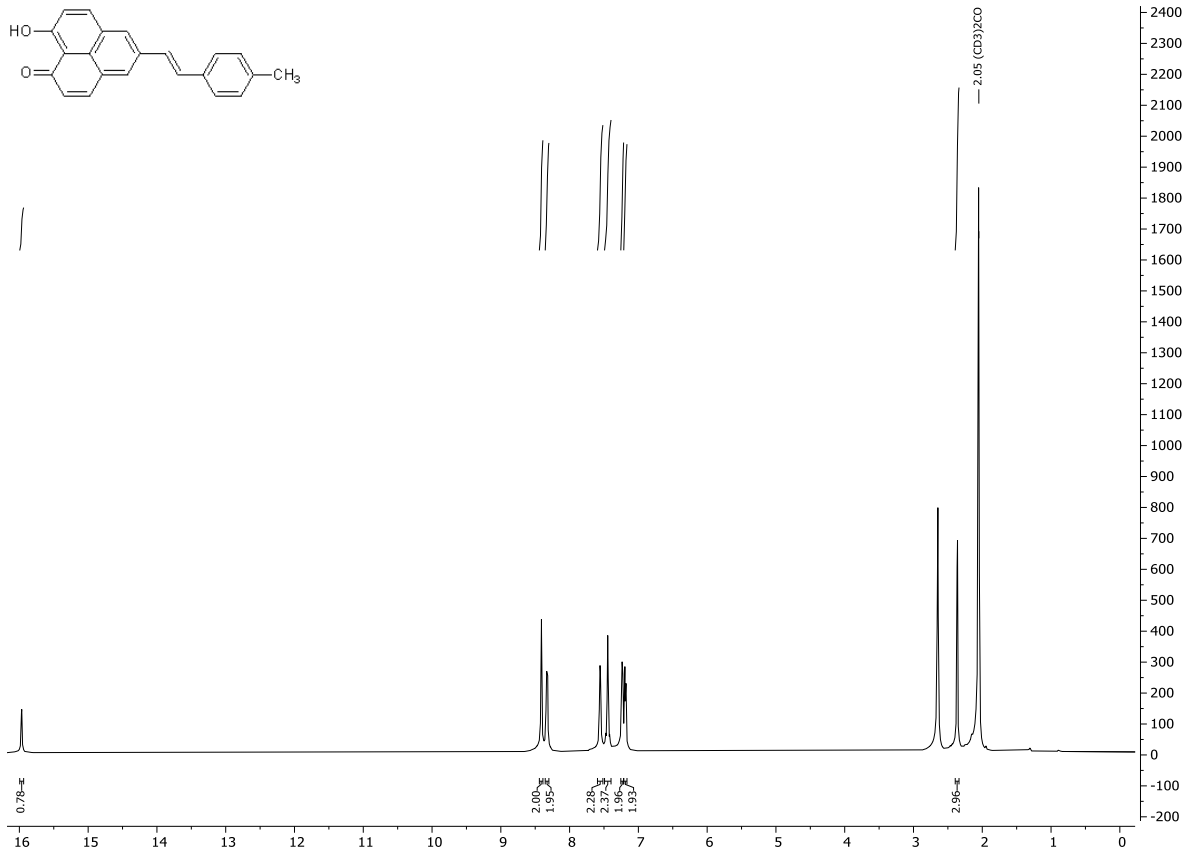


Abb. 9.23: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **5c** (600 MHz, Aceton-d₆, 298K).

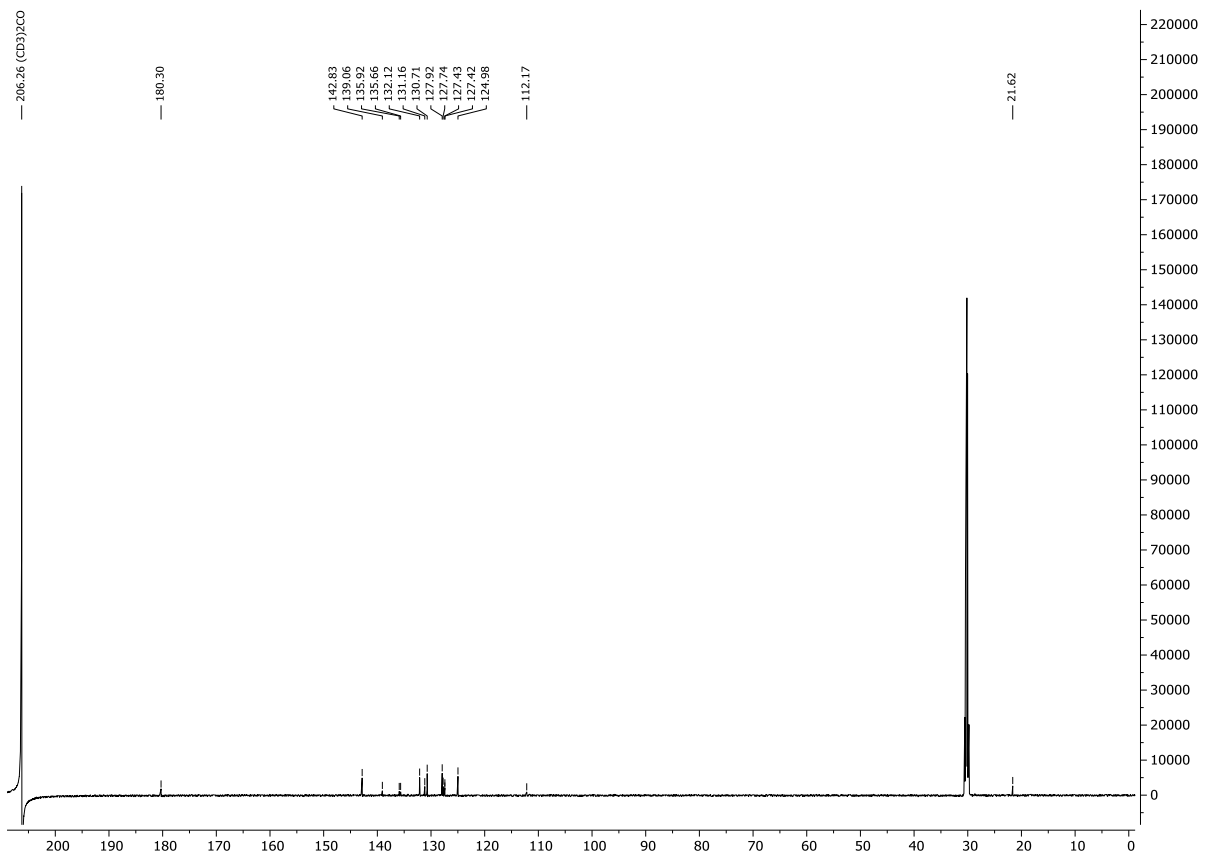


Abb. 9.24: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **5c** (150 MHz, Aceton-d₆, 298K).

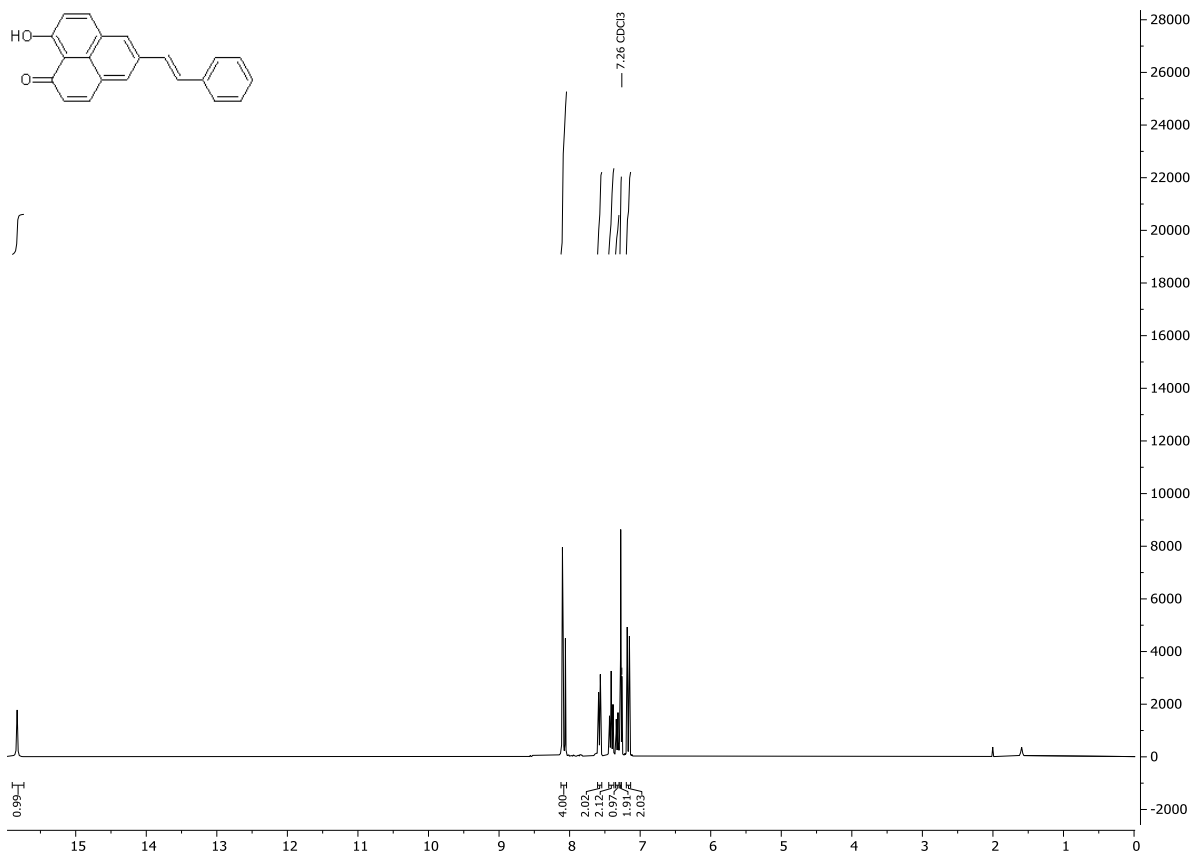


Abb. 9.25: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **5d** (300 MHz, CDCl_3 , 298K).

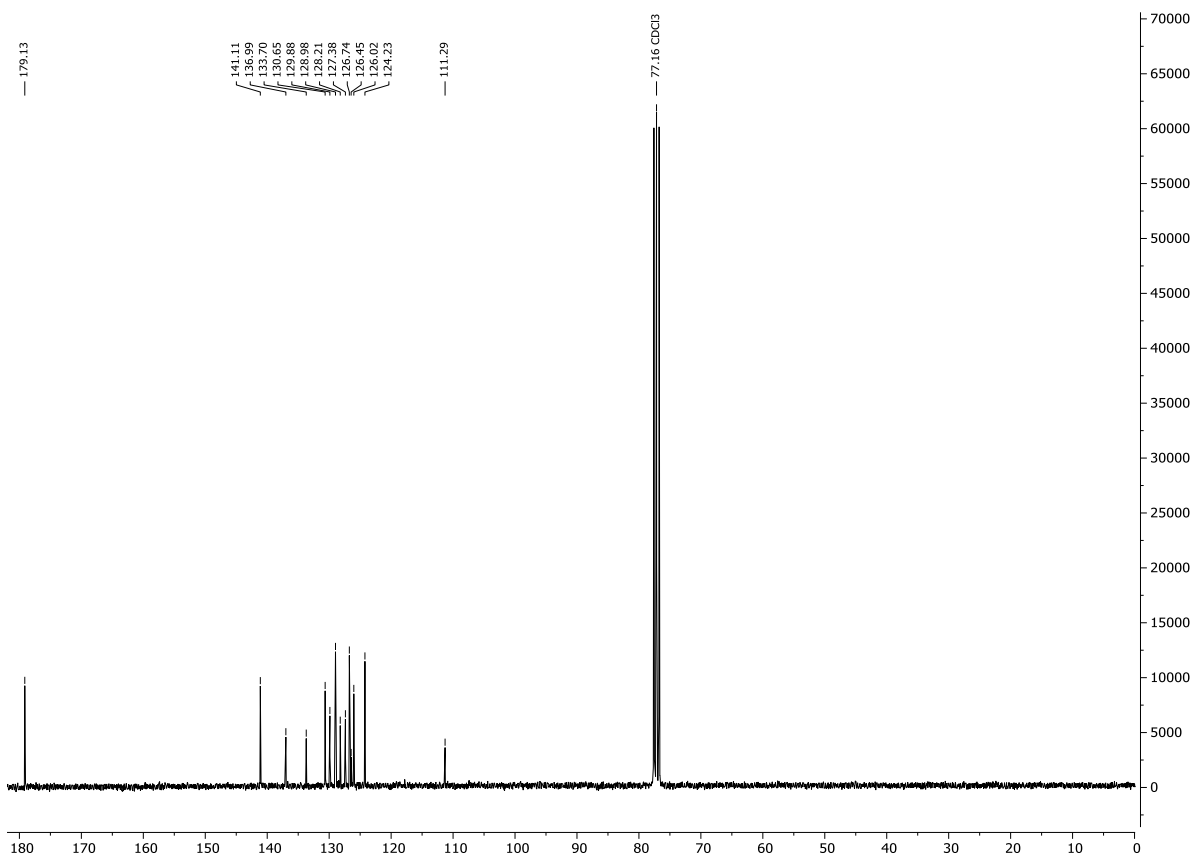


Abb. 9.26: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **5d** (75 MHz, CDCl_3 , 298K).

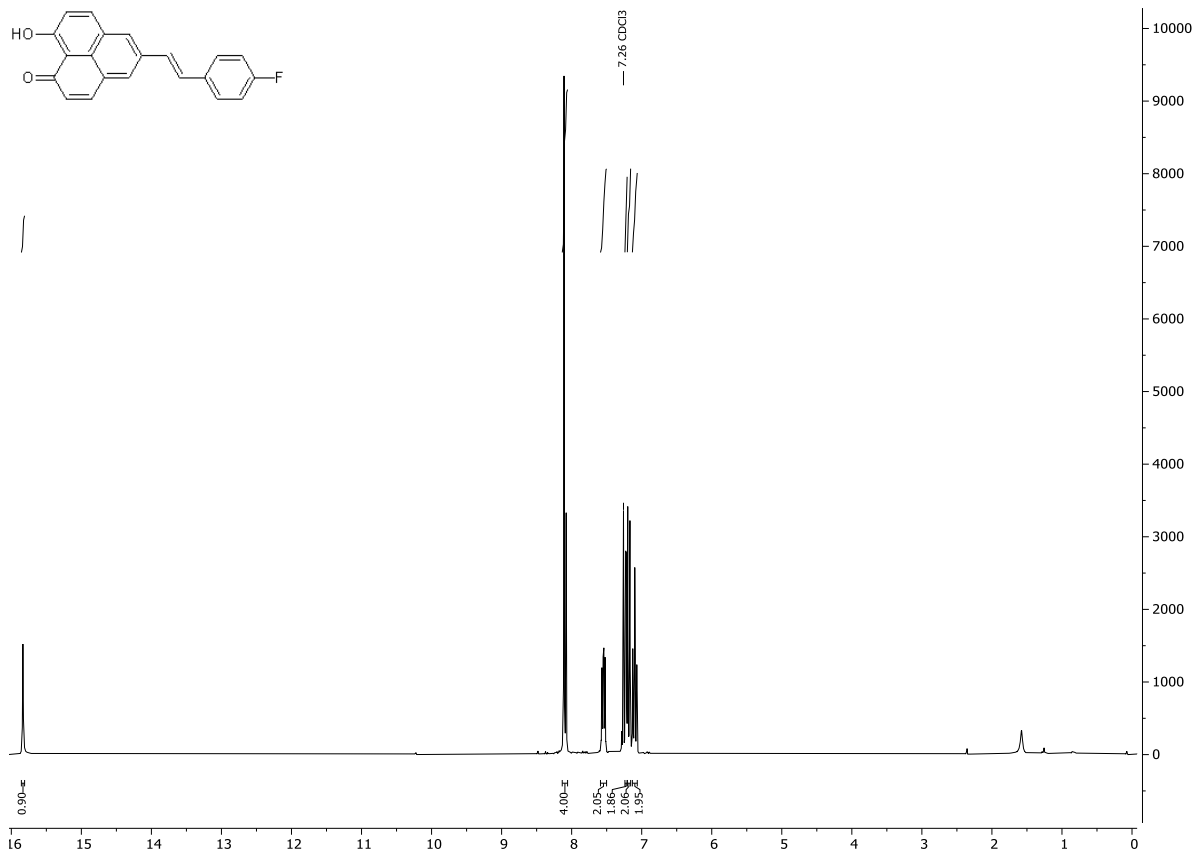


Abb. 9.27: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **5e** (300 MHz, CDCl₃, 298K).

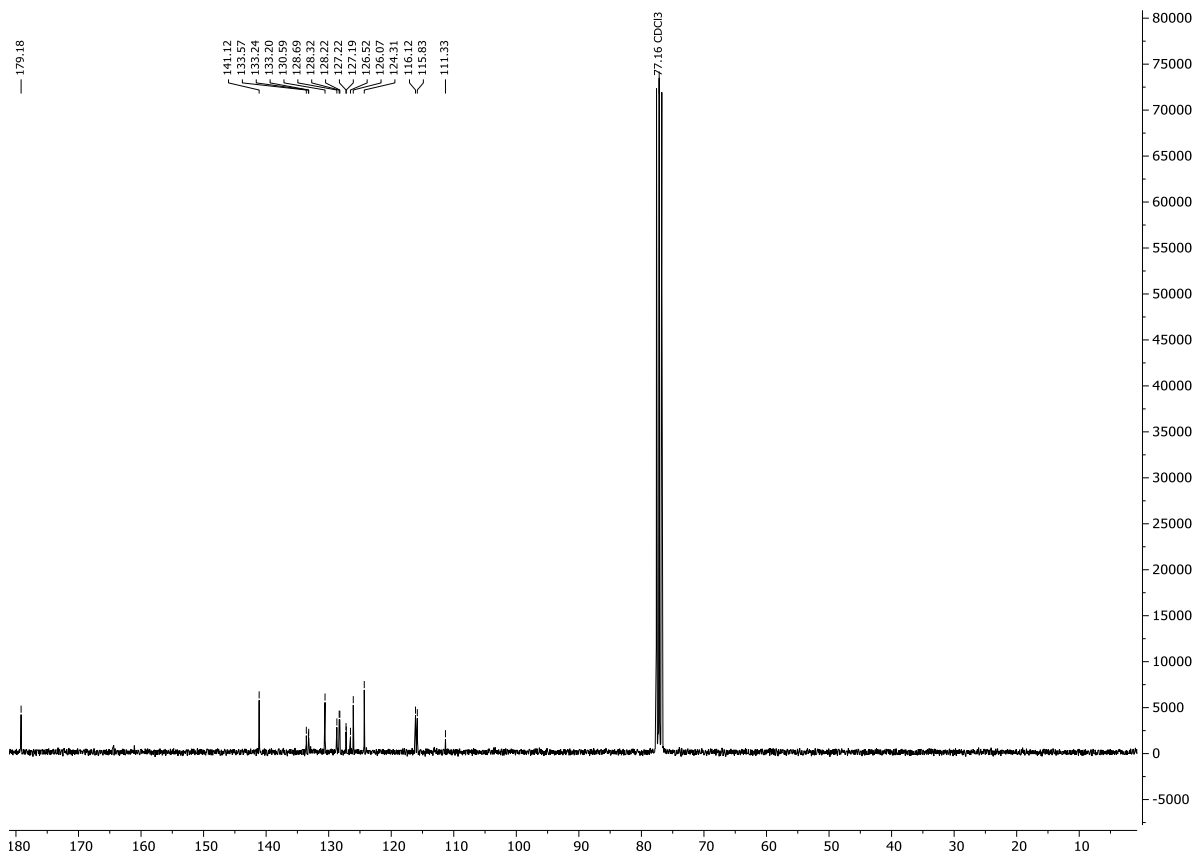


Abb. 9.28: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **5e** (75 MHz, CDCl₃, 298K).

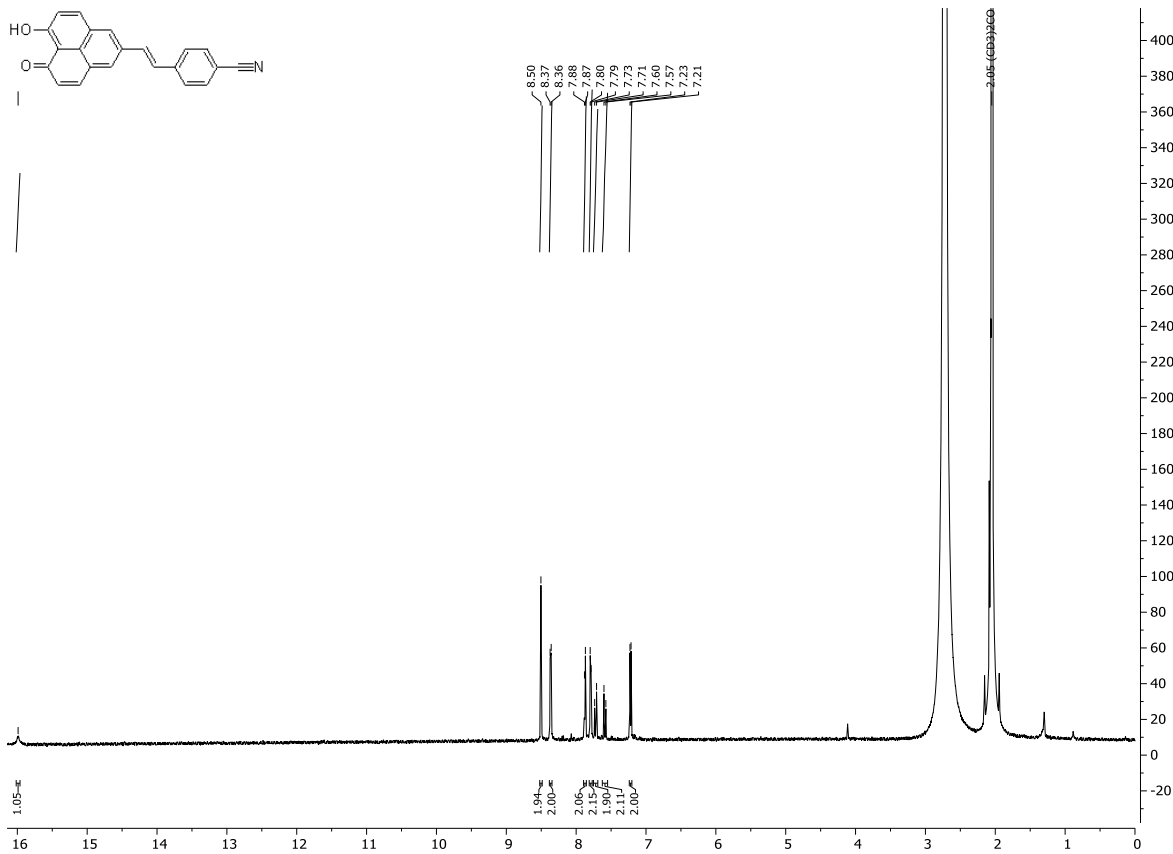


Abb. 9.29: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **5f** (300 MHz, Aceton-d₆, 298K).

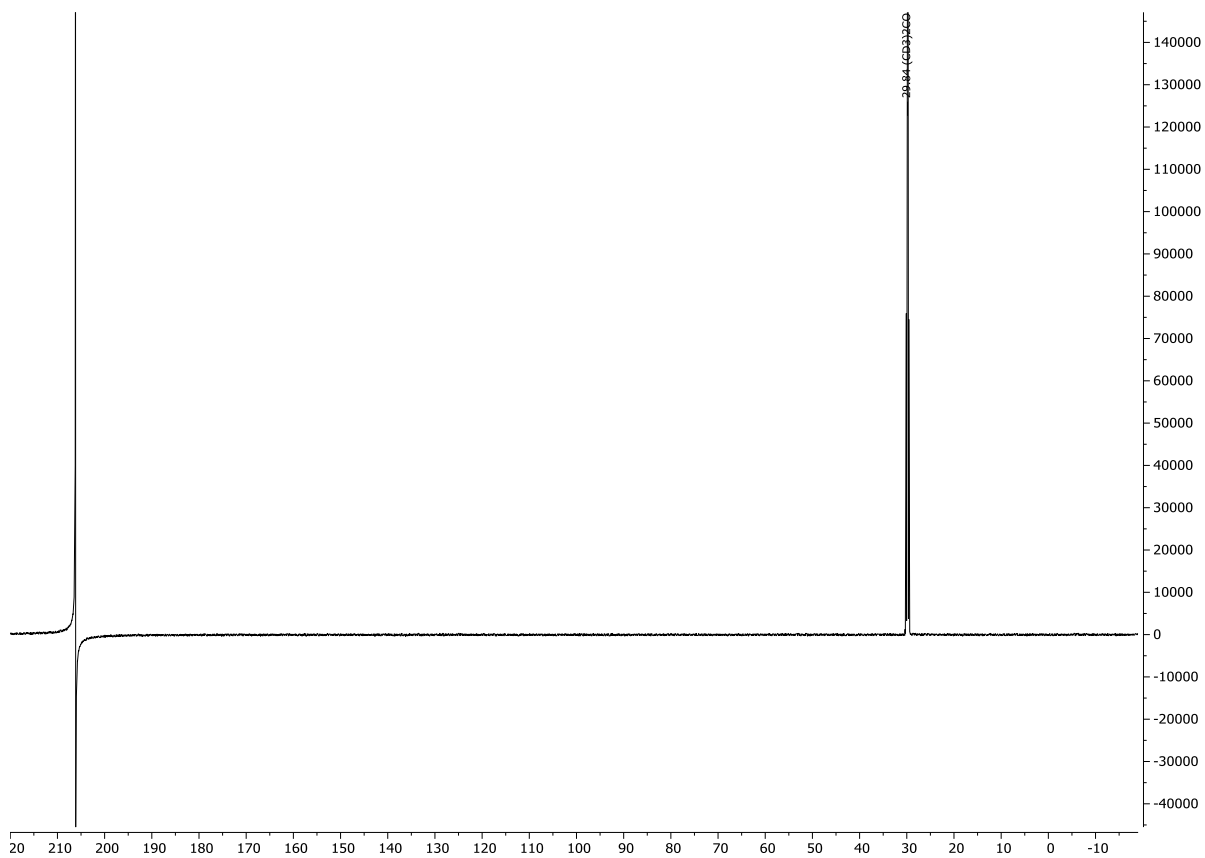


Abb. 9.30: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **5f** (75 MHz, Aceton-d₆, 298K).

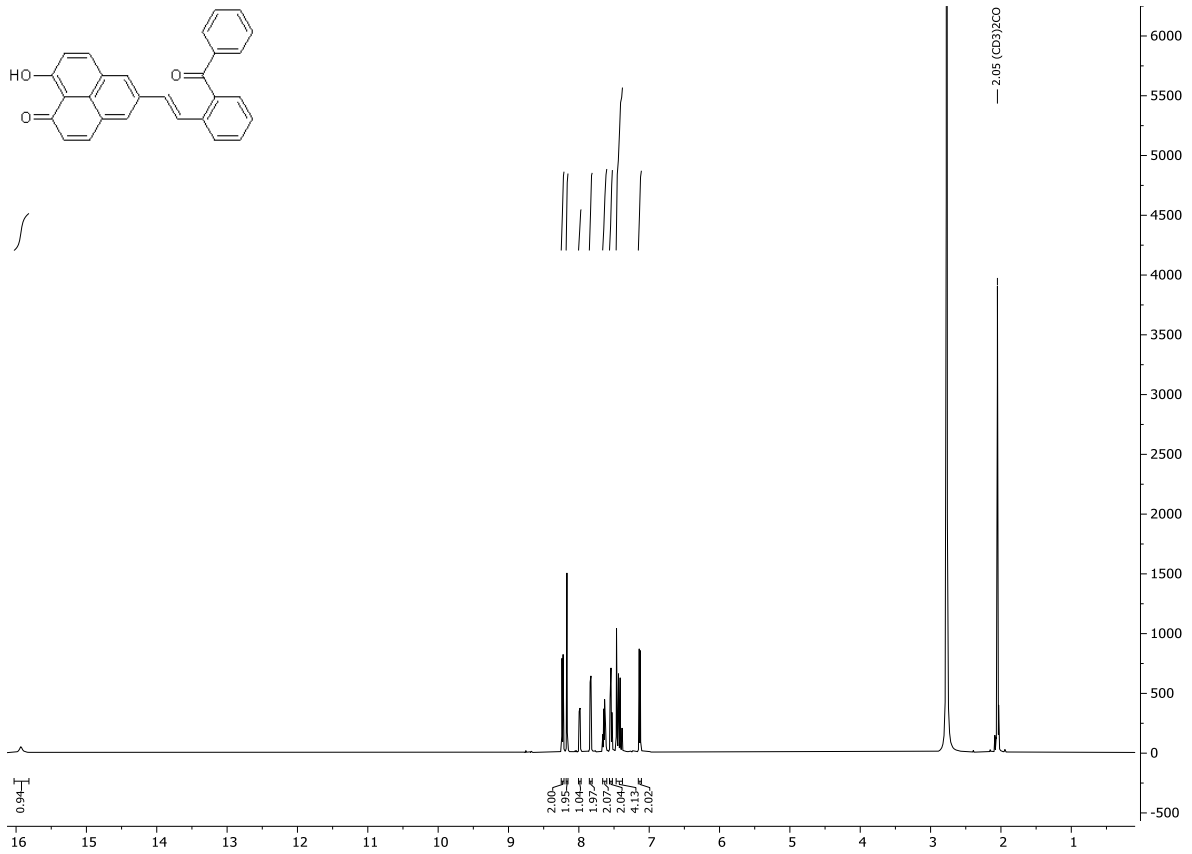


Abb. 9.31: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **5h** (600 MHz, Aceton- d_6 , 298K).

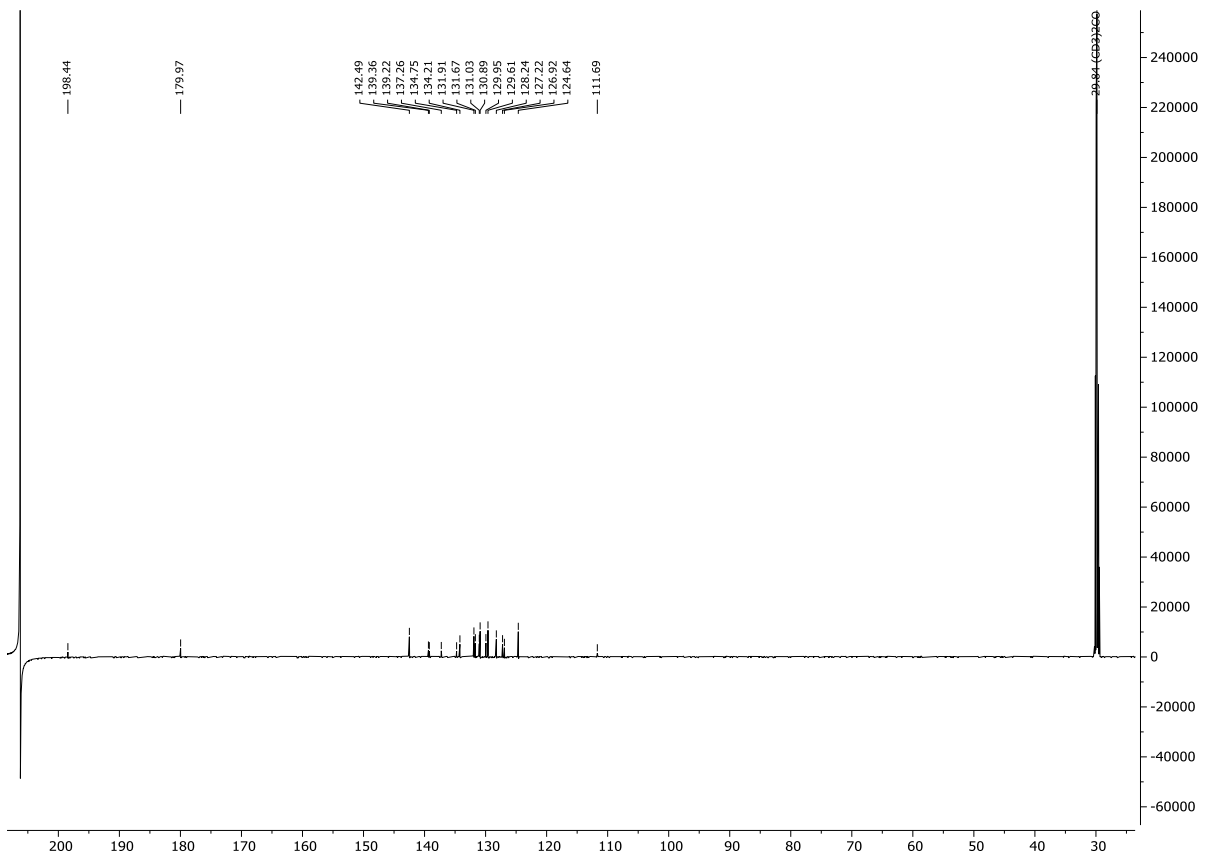


Abb. 9.32: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **5h** (150 MHz, Aceton- d_6 , 298K).

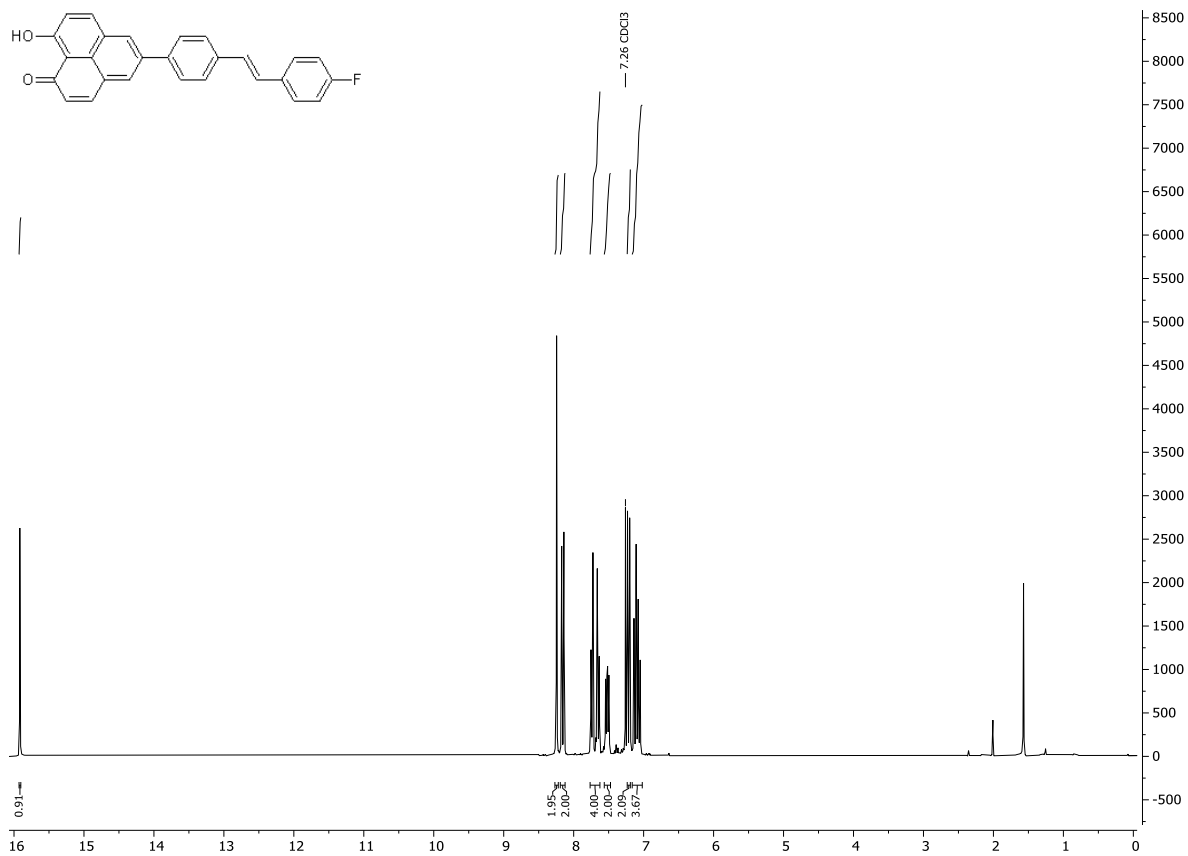


Abb. 9.33: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **6a** (300 MHz, CDCl_3 , 298K).

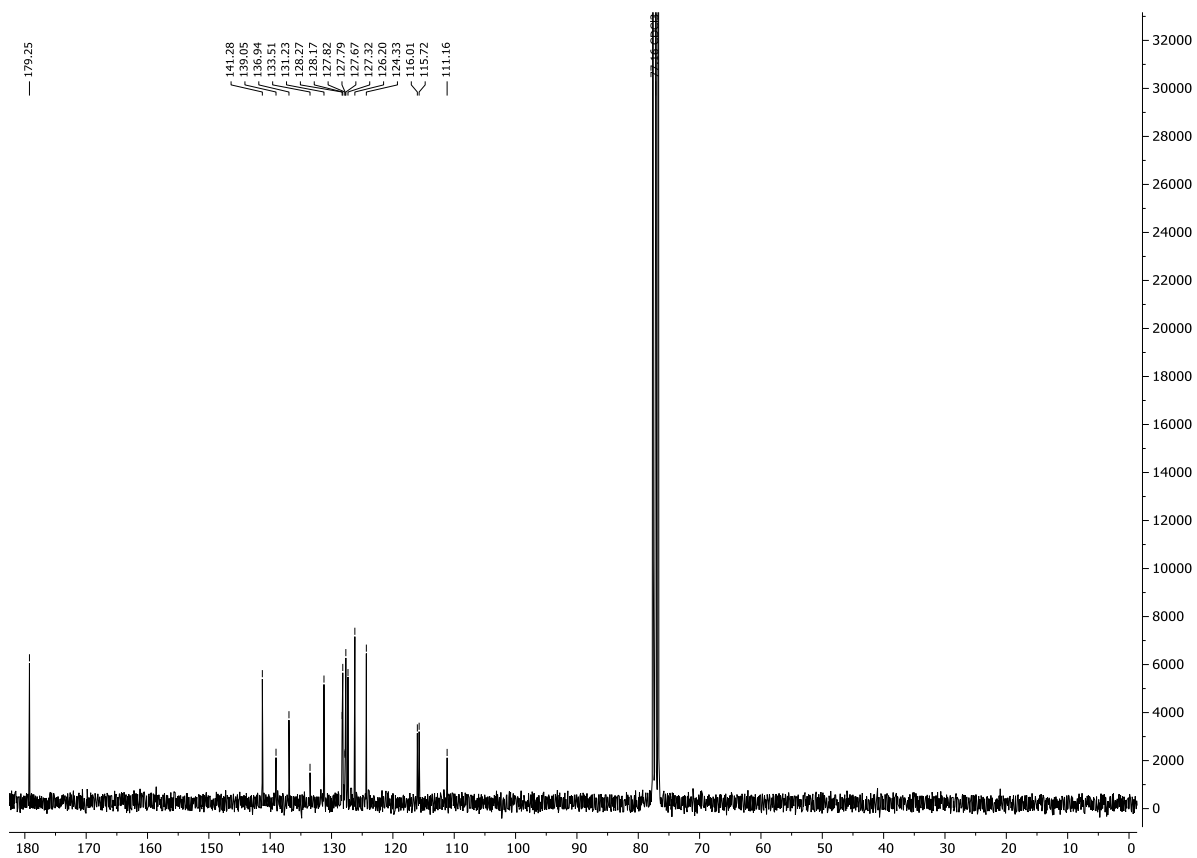


Abb. 9.34: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **6a** (75 MHz, CDCl_3 , 298K).

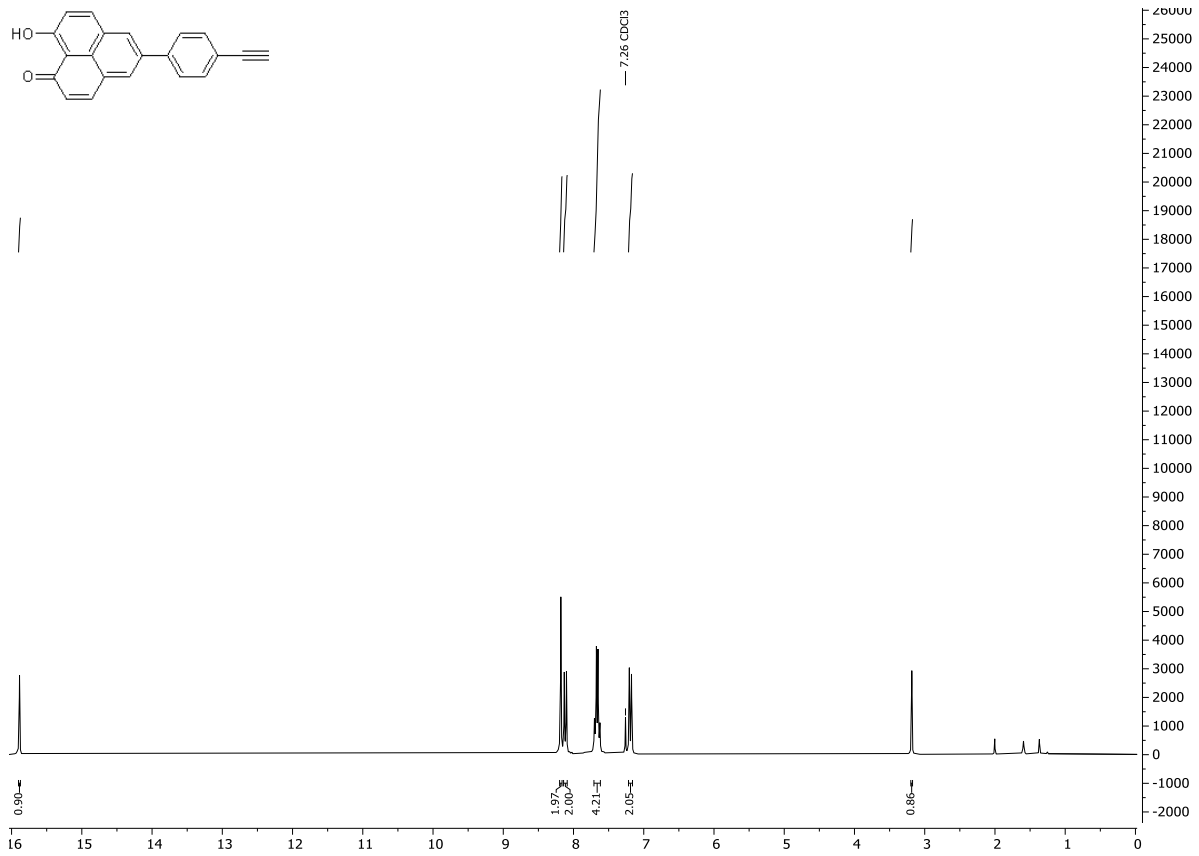


Abb. 9.35: ¹H-Spektrum der Verbindung 7.1a (300 MHz, CDCl₃, 298K).

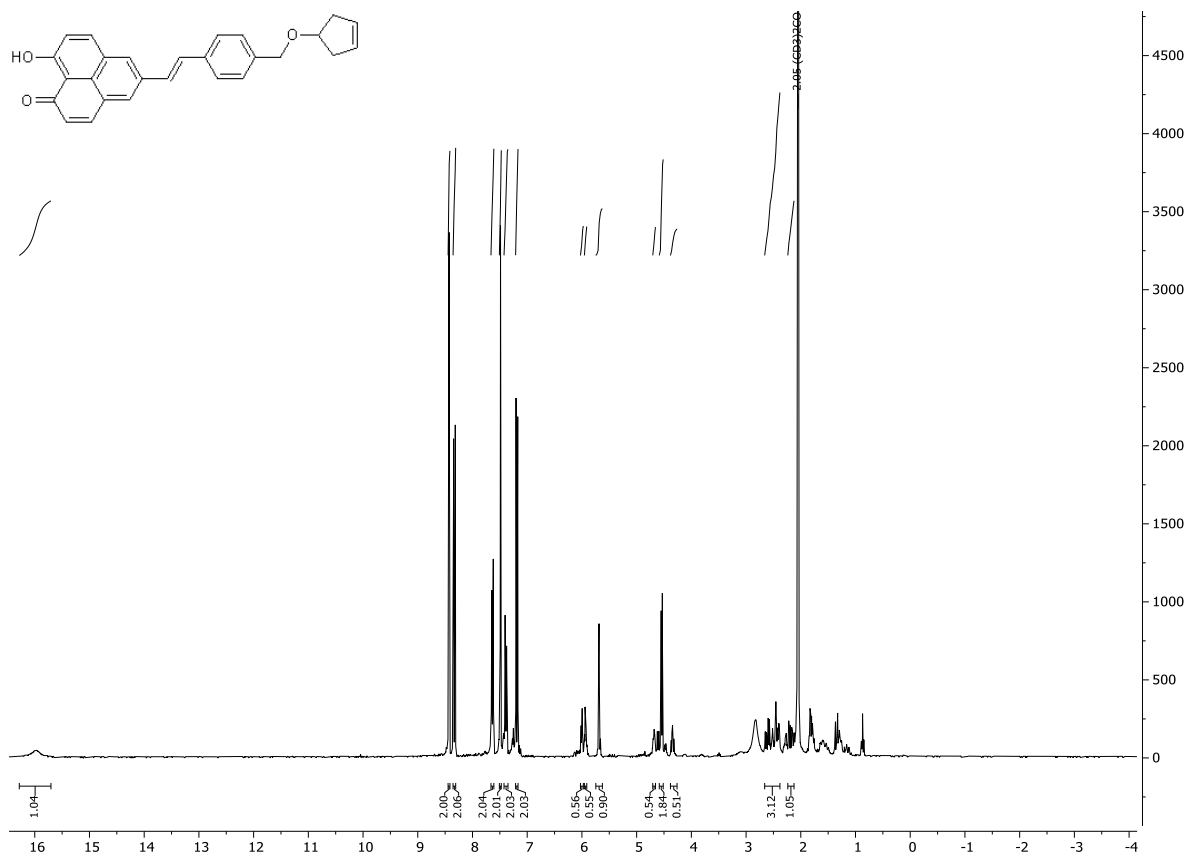


Abb. 9.36: ¹H-Spektrum der Verbindung 7.1b (300 MHz, Aceton-d₆, 298K).

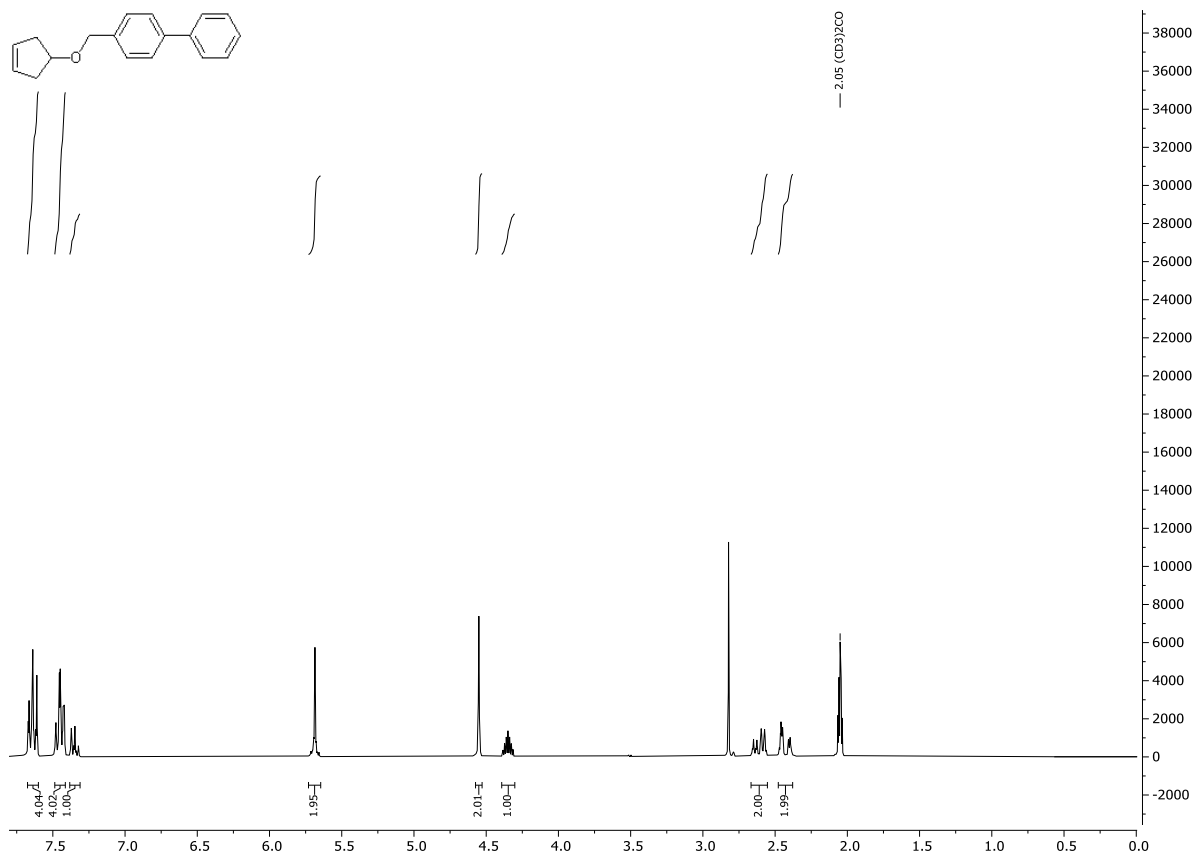


Abb. 9.37: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung 7.1c (300 MHz, Aceton-d₆, 298K).

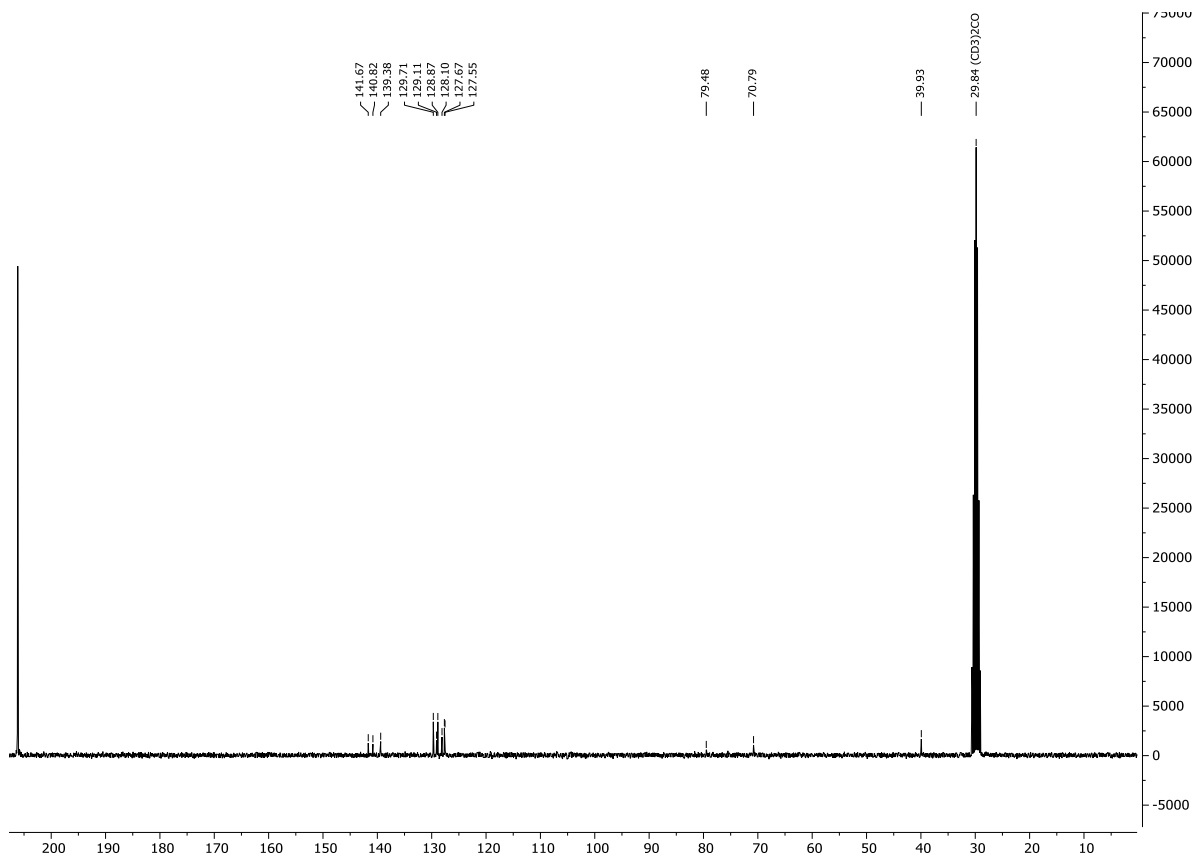


Abb. 9.38: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung 7.1c (75 MHz, Aceton-d₆, 298K).

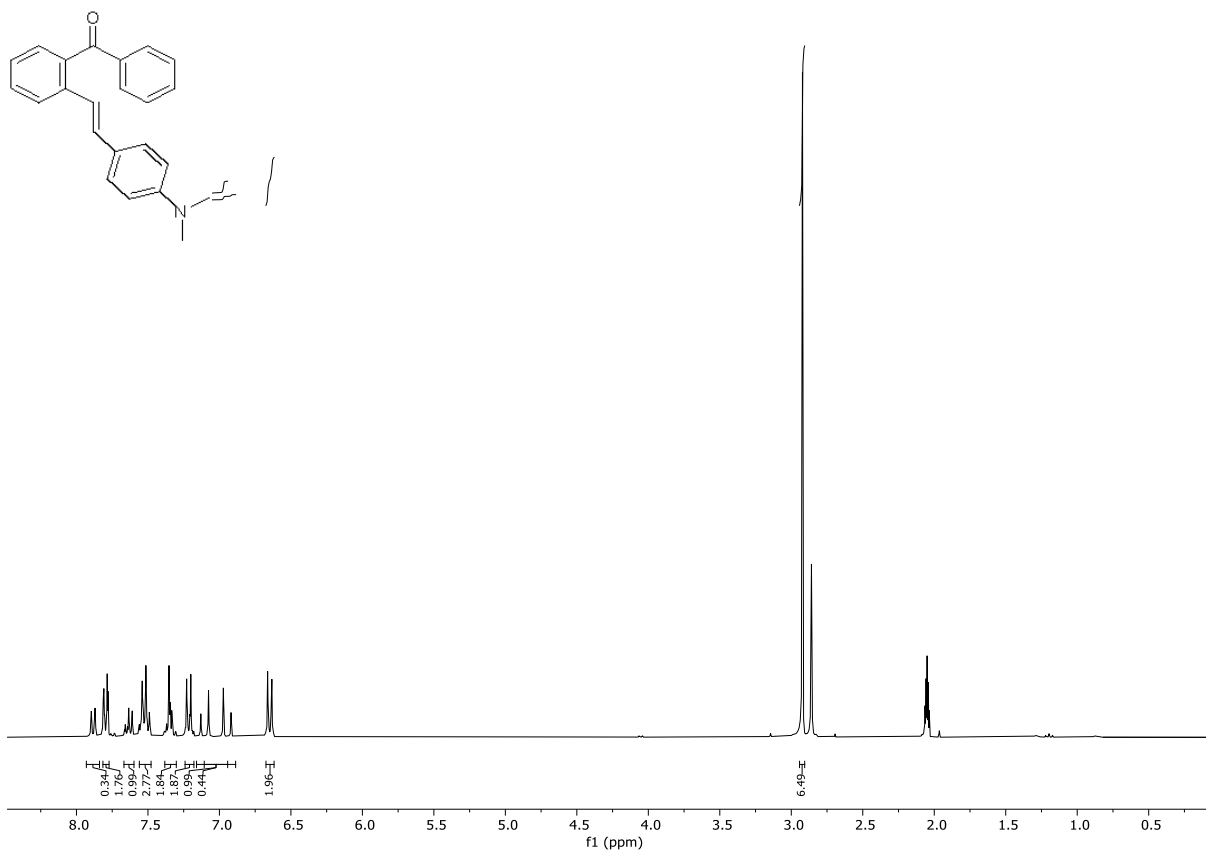


Abb. 9.39: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **9a** (300 MHz, Aceton-d₆, 298K).

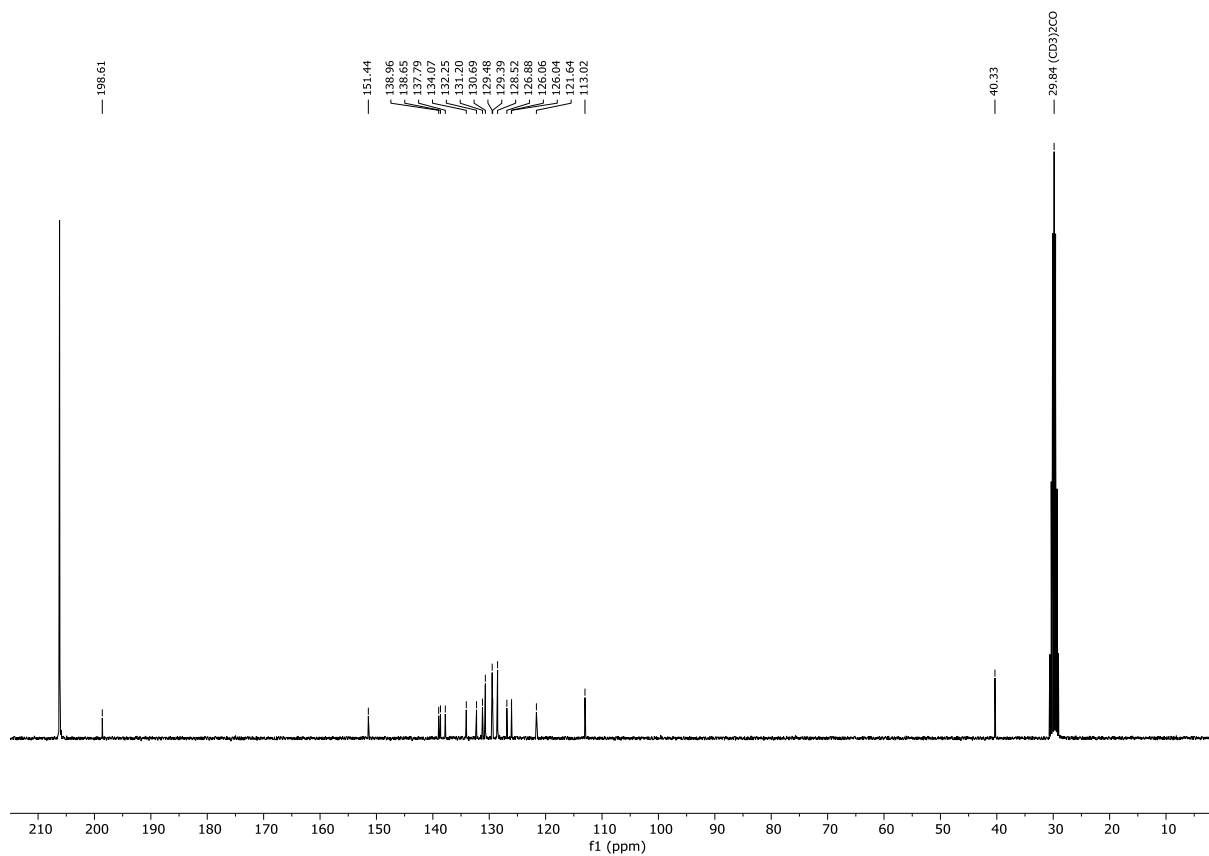


Abb. 9.40: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **9a** (75 MHz, Aceton-d₆, 298K)..

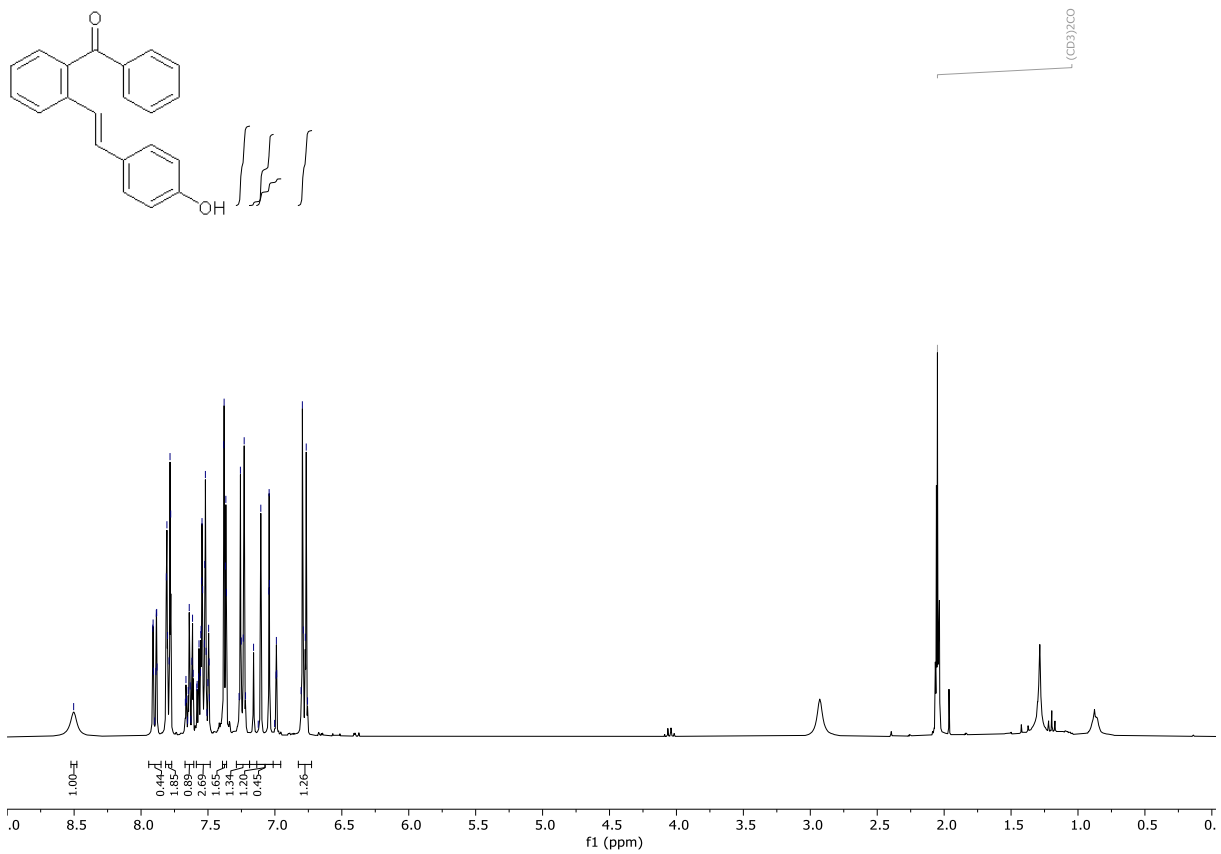


Abb. 9.41: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **9b** (300 MHz, Aceton-d₆, 298K).

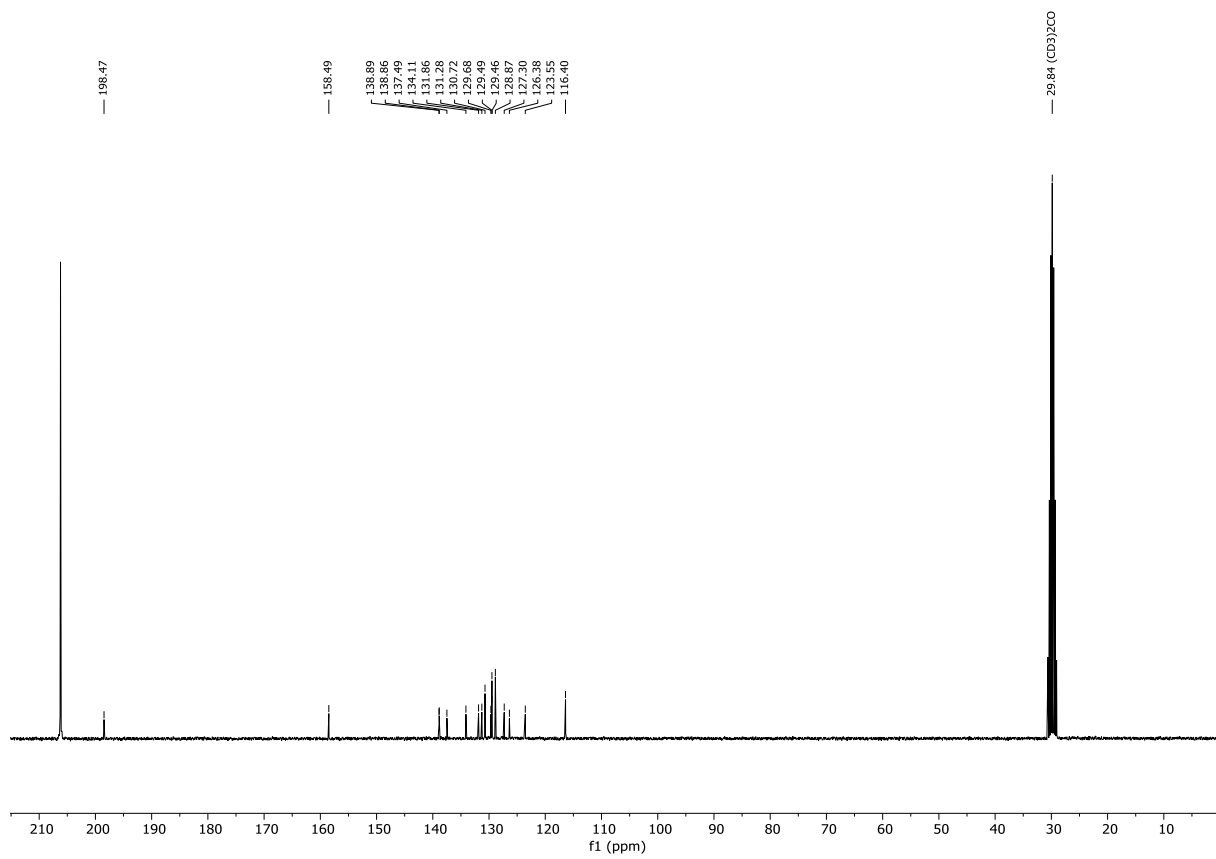


Abb. 9.42: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **9b** (75 MHz, Aceton-d₆, 298K)..

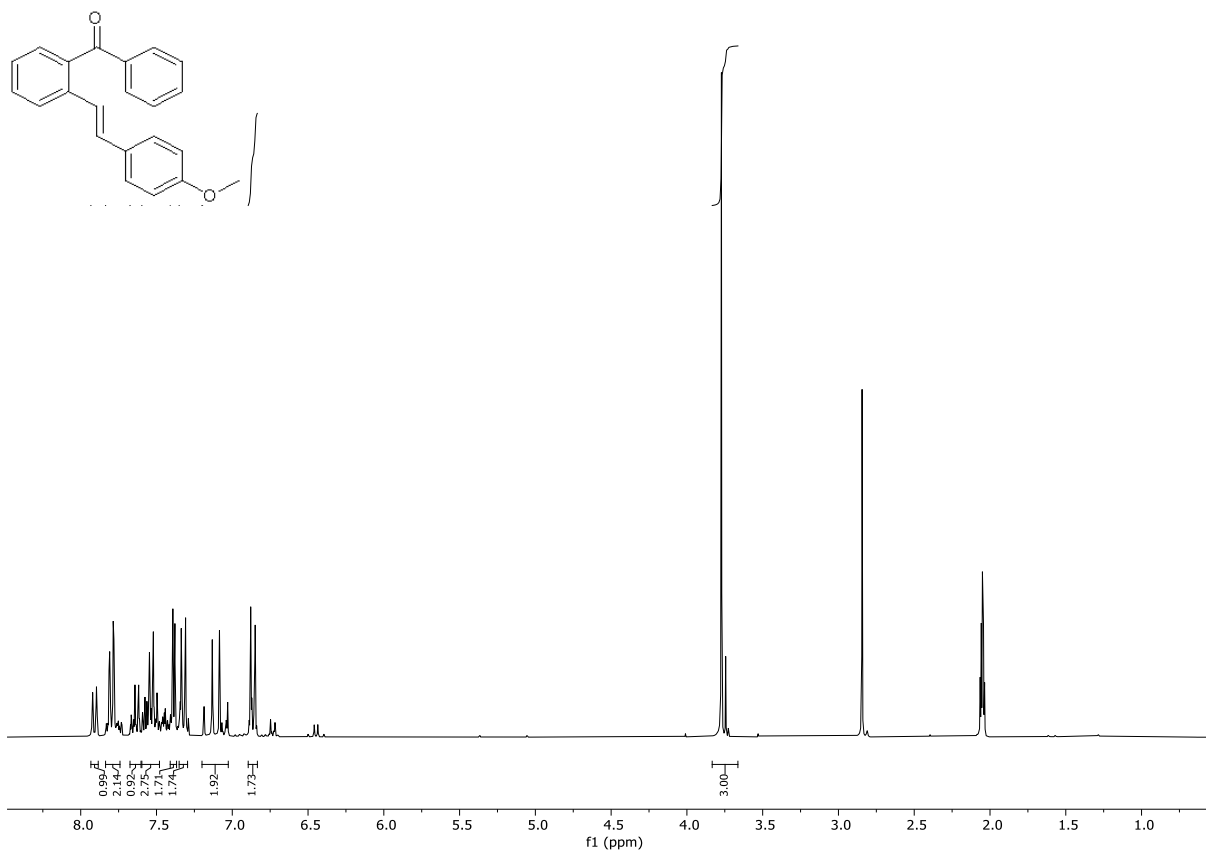


Abb. 9.43: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **9c** (300 MHz, Aceton-d₆, 298K).

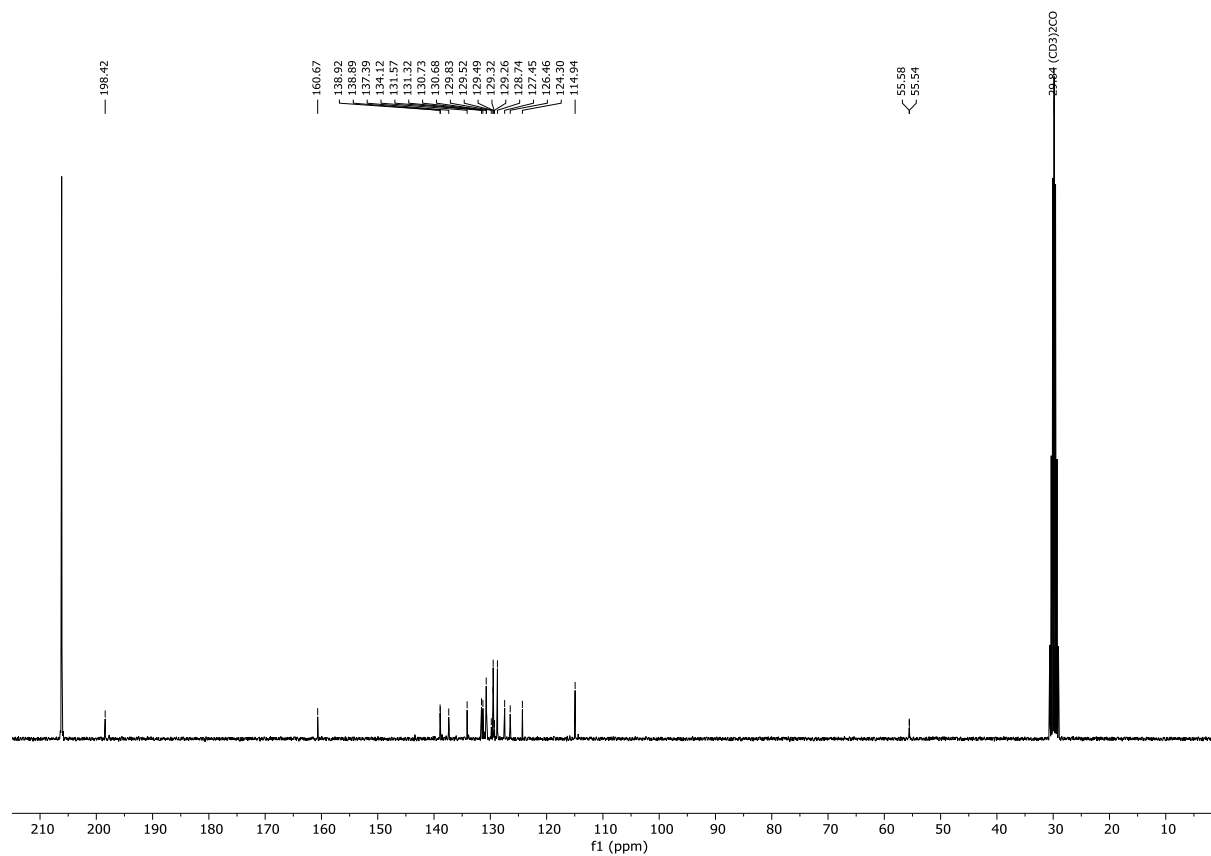


Abb. 9.44: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **9c** (75 MHz, Aceton-d₆, 298K)..

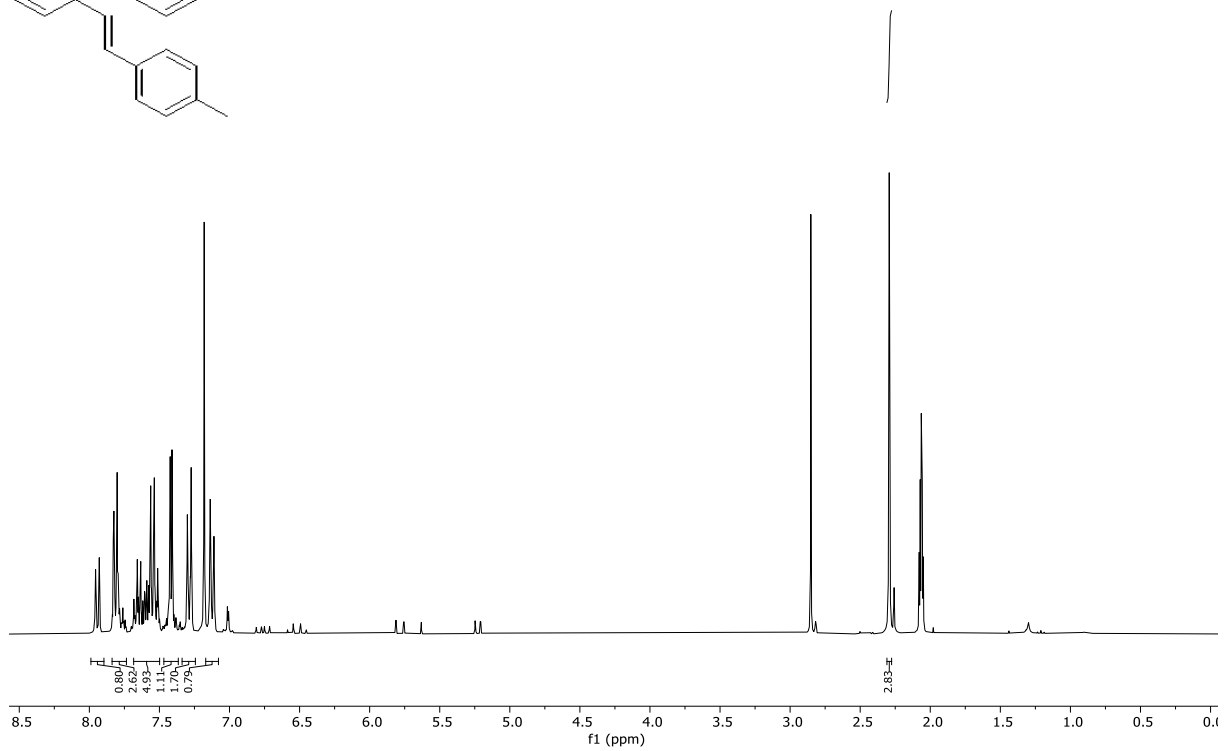
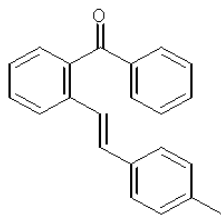


Abb. 9.45: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **9d** (300 MHz, Aceton- d_6 , 298K).

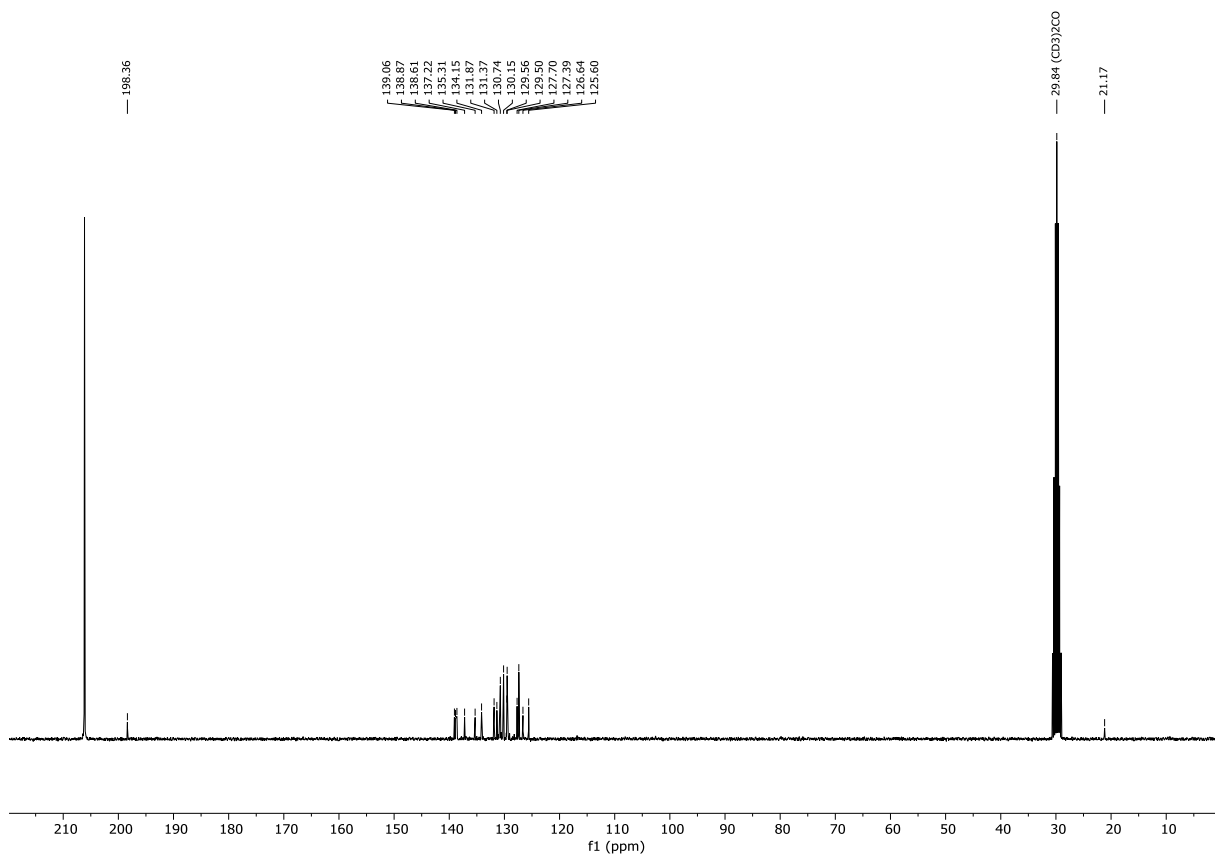


Abb. 9.46: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **9d** (75 MHz, Aceton- d_6 , 298K)..

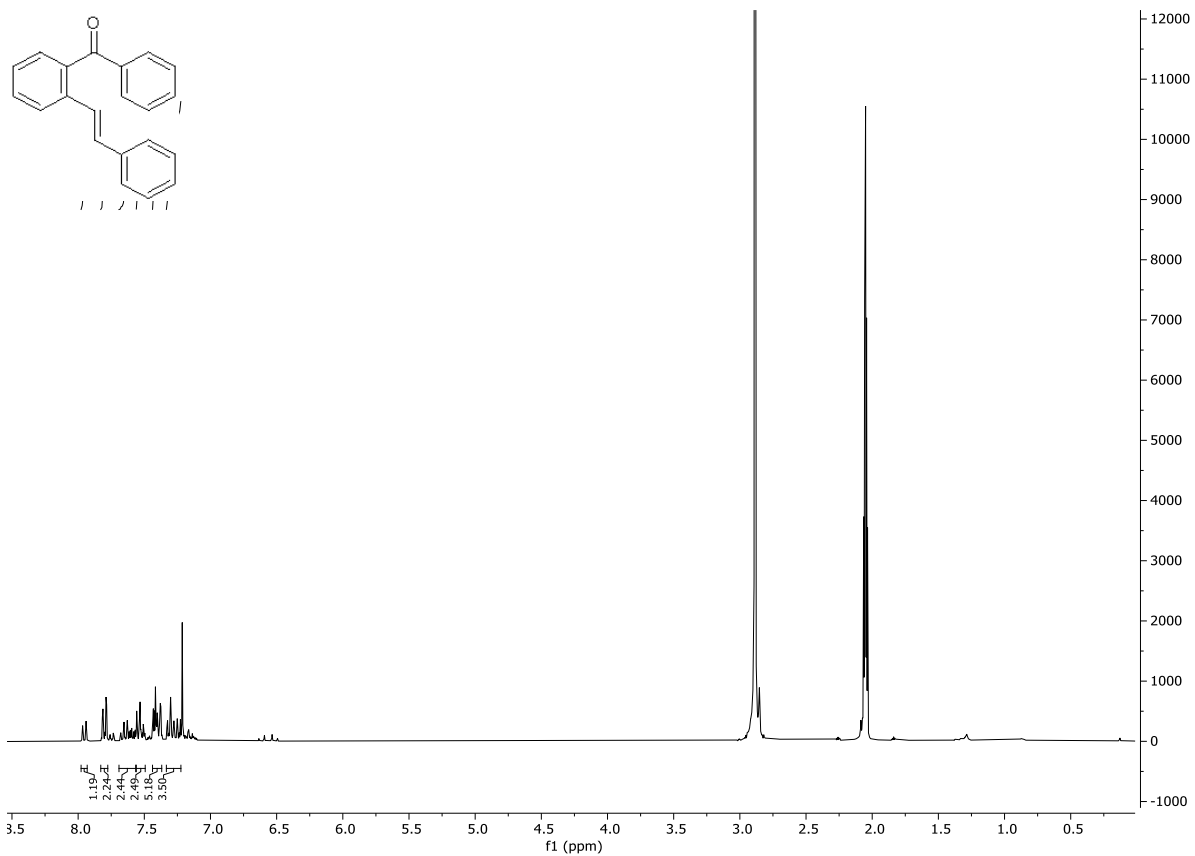


Abb. 9.47: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **9e** (300 MHz, Aceton-d₆, 298K).

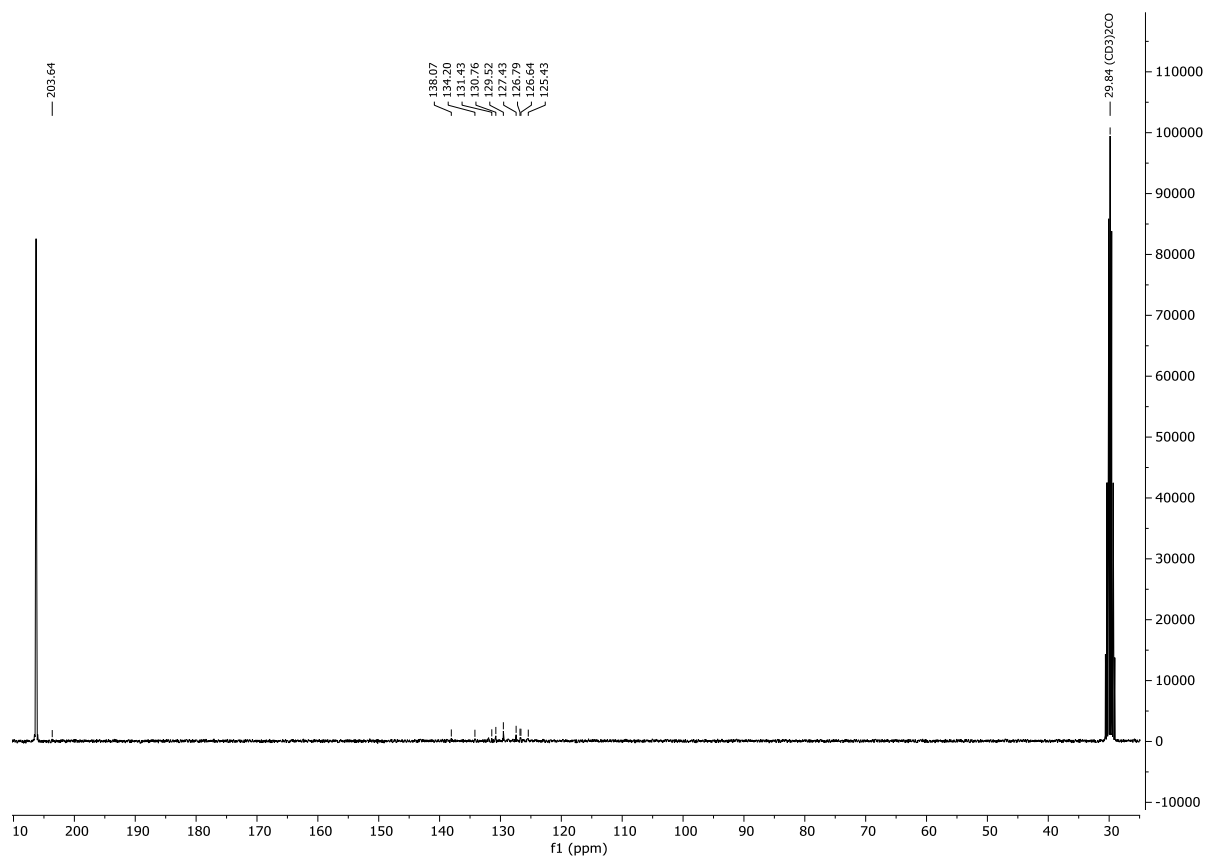


Abb. 9.48: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **9e** (75 MHz, Aceton-d₆, 298K)..

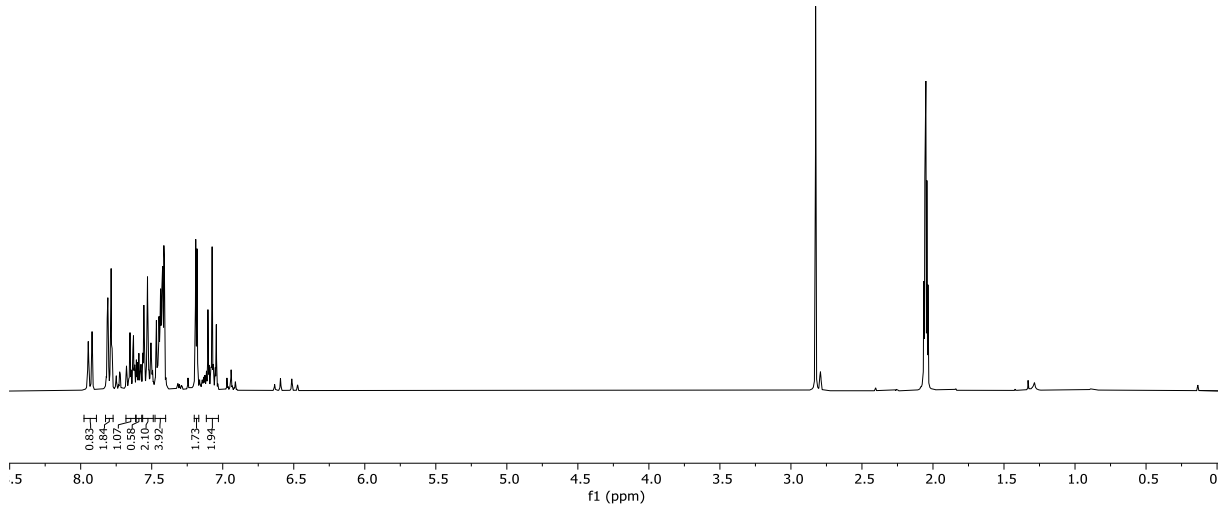
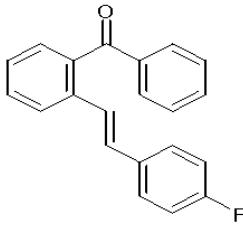


Abb. 9.49: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **9f** (300 MHz, Aceton- d_6 , 298K).

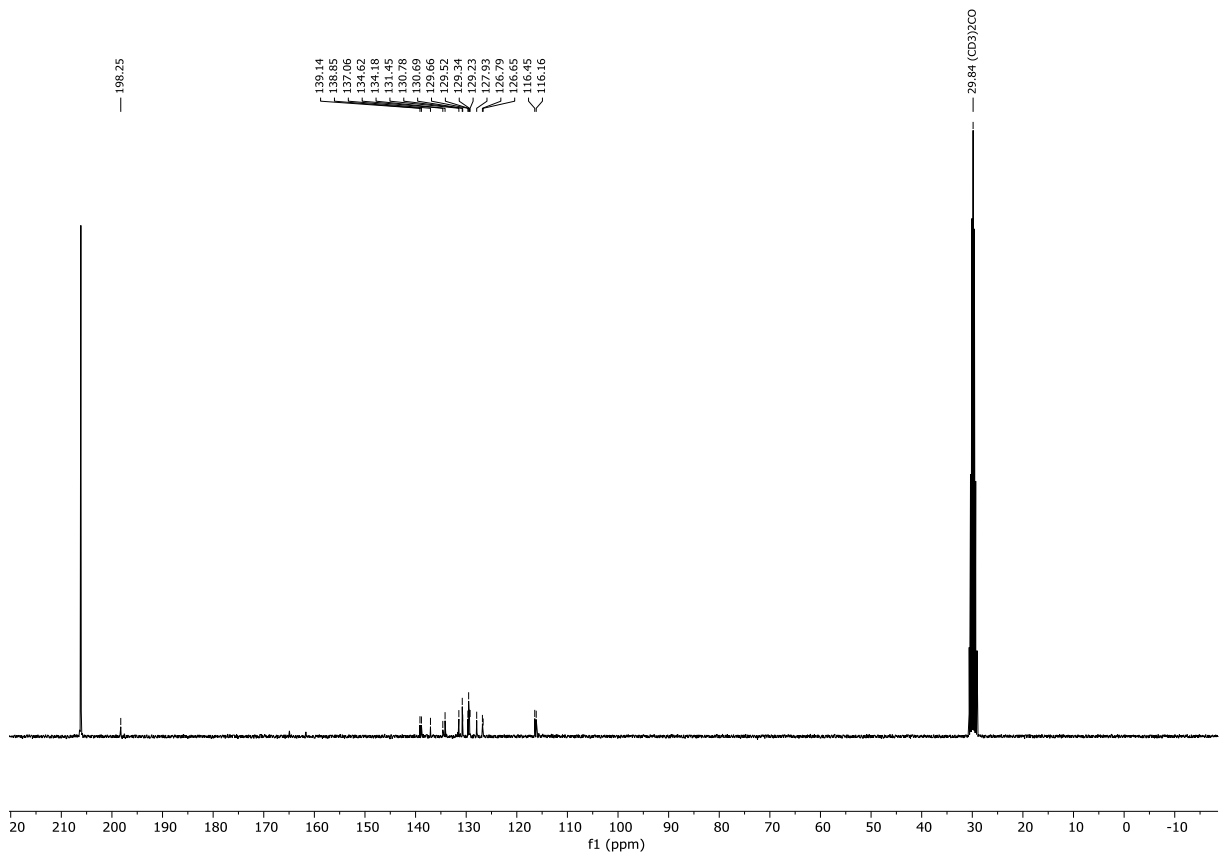


Abb. 9.50: ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **9f** (75 MHz, Aceton- d_6 , 298K)..

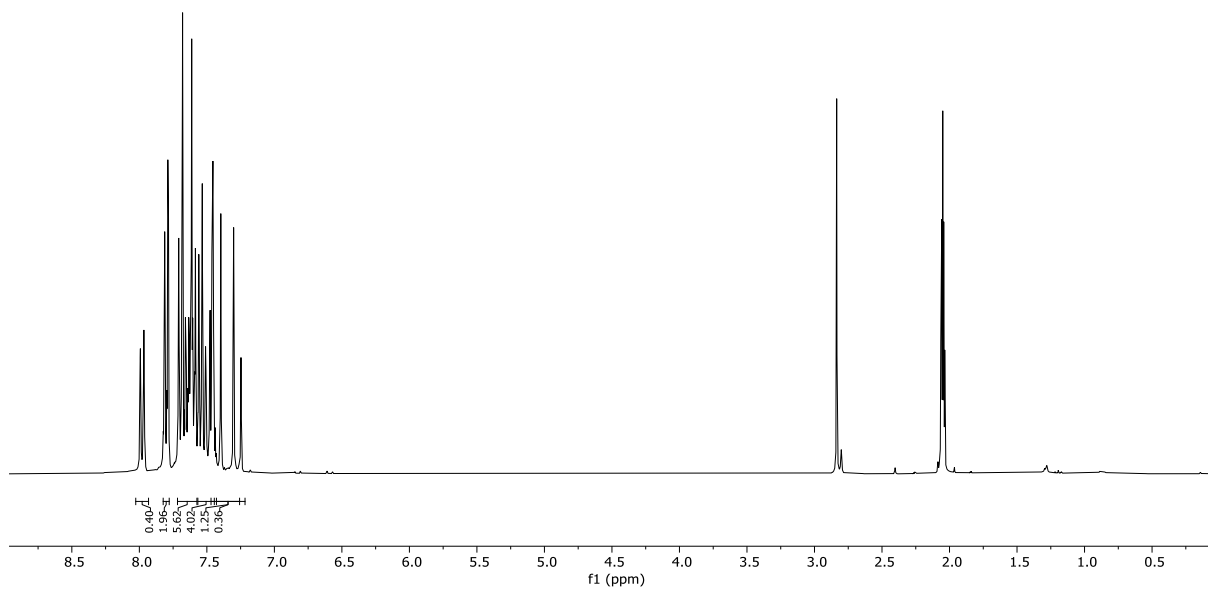
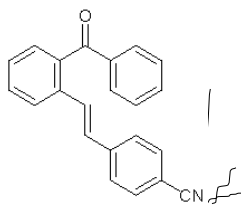


Abb. 9.51: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **9g** (300 MHz, Aceton- d_6 , 298K).

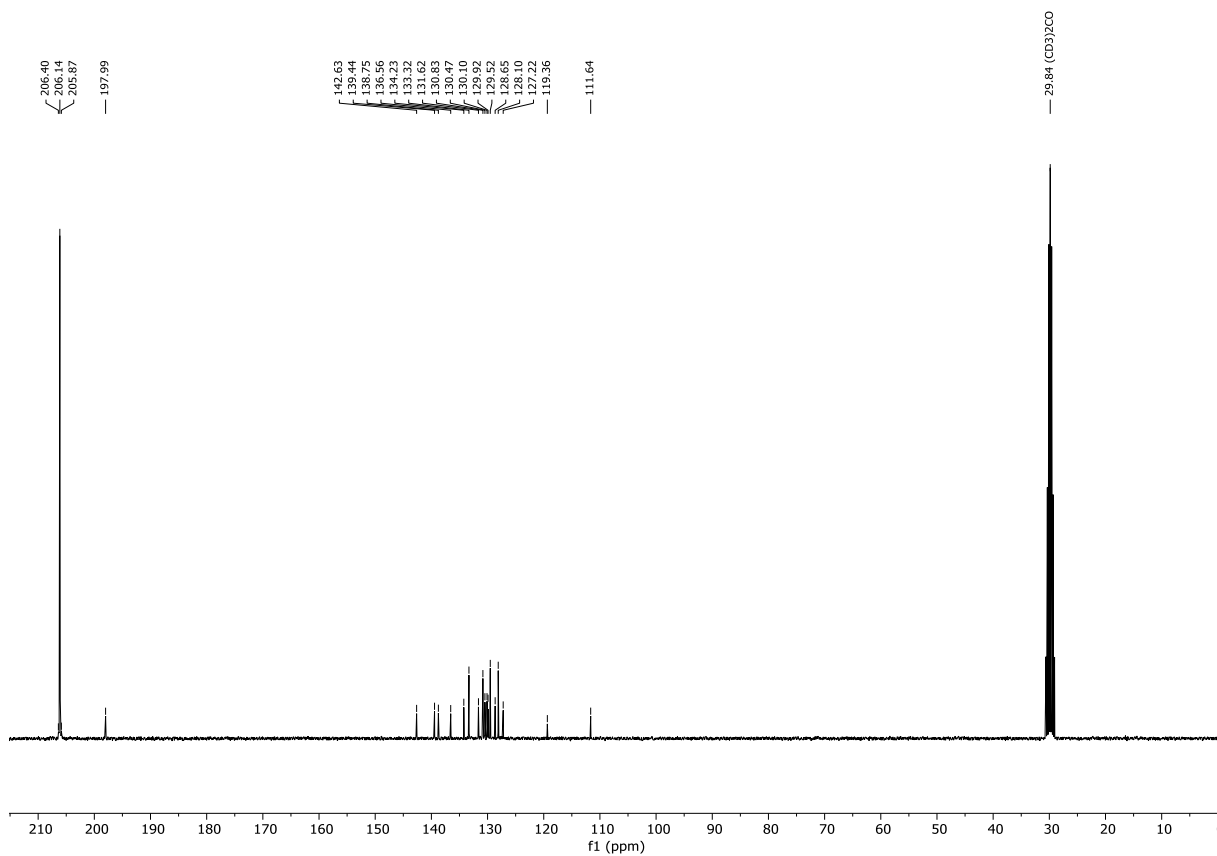


Abb. 9.52: ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **9g** (75 MHz, Aceton- d_6 , 298K)..

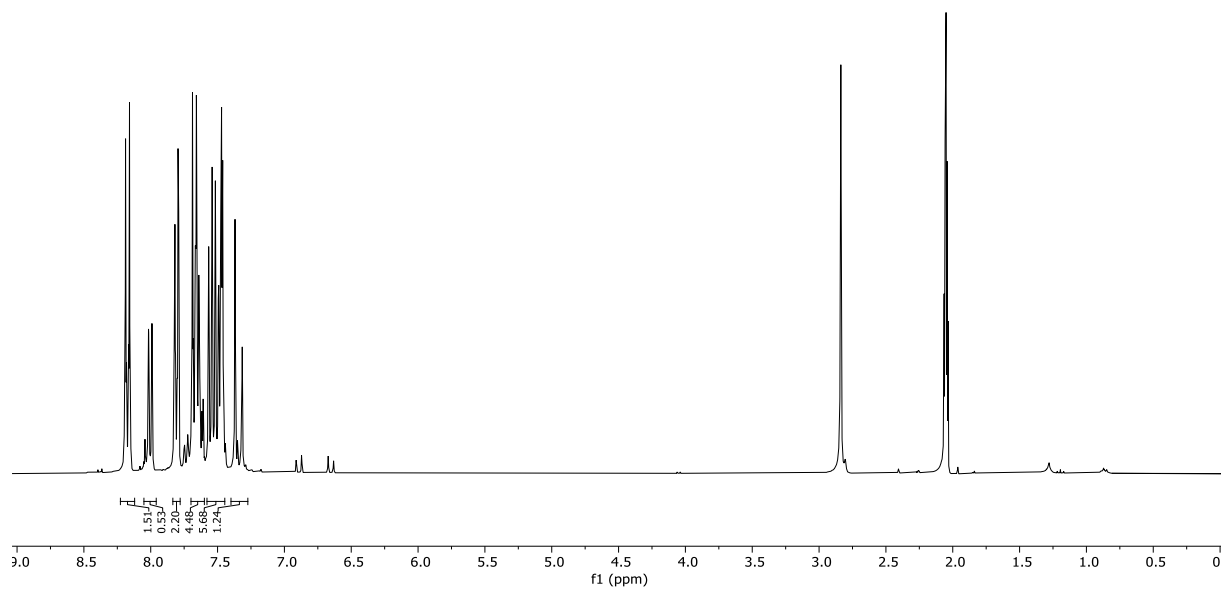
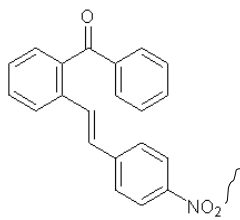


Abb. 9.53: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **9h** (300 MHz, Aceton- d_6 , 298K).

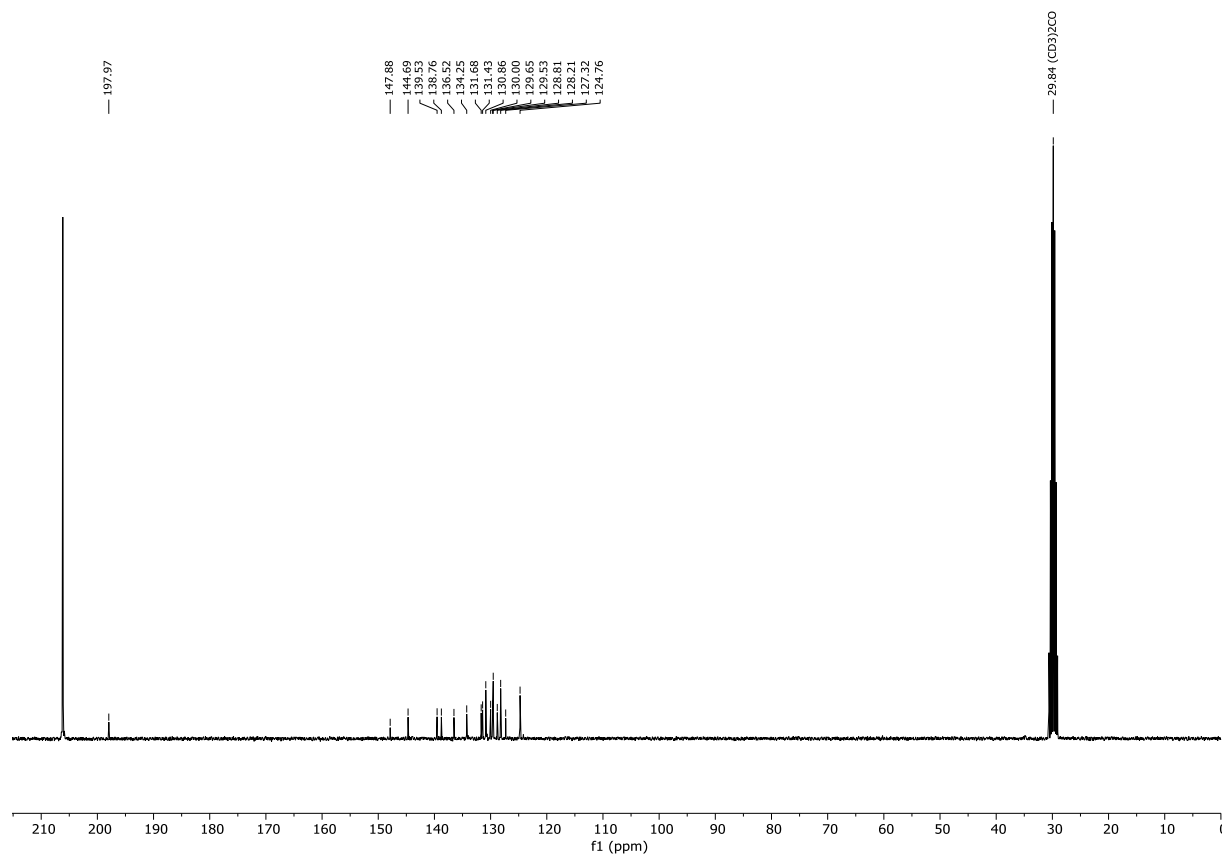


Abb. 9.54: ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **9h** (75 MHz, Aceton- d_6 , 298K)..

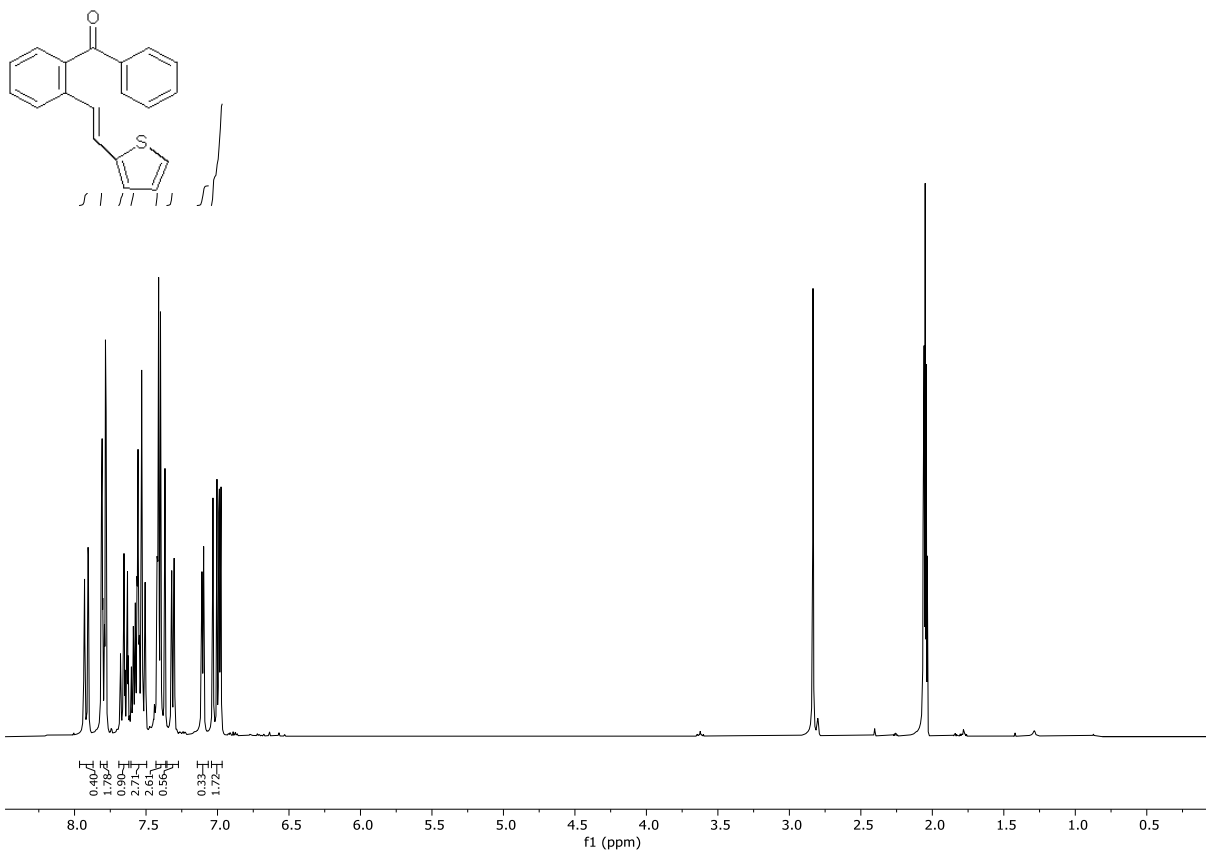


Abb. 9.55: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **9i** (300 MHz, Aceton-d₆, 298K).

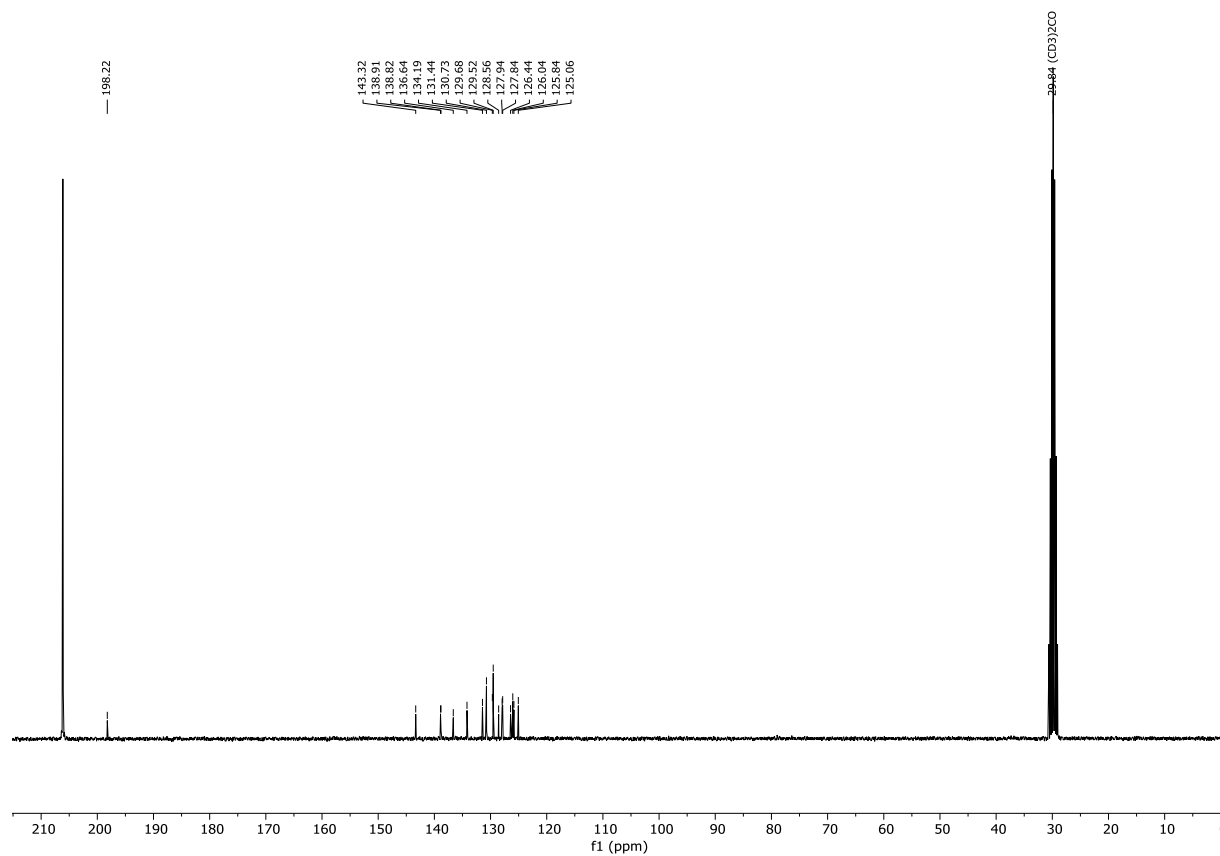


Abb. 9.56: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **9i** (75 MHz, Aceton-d₆, 298K)..

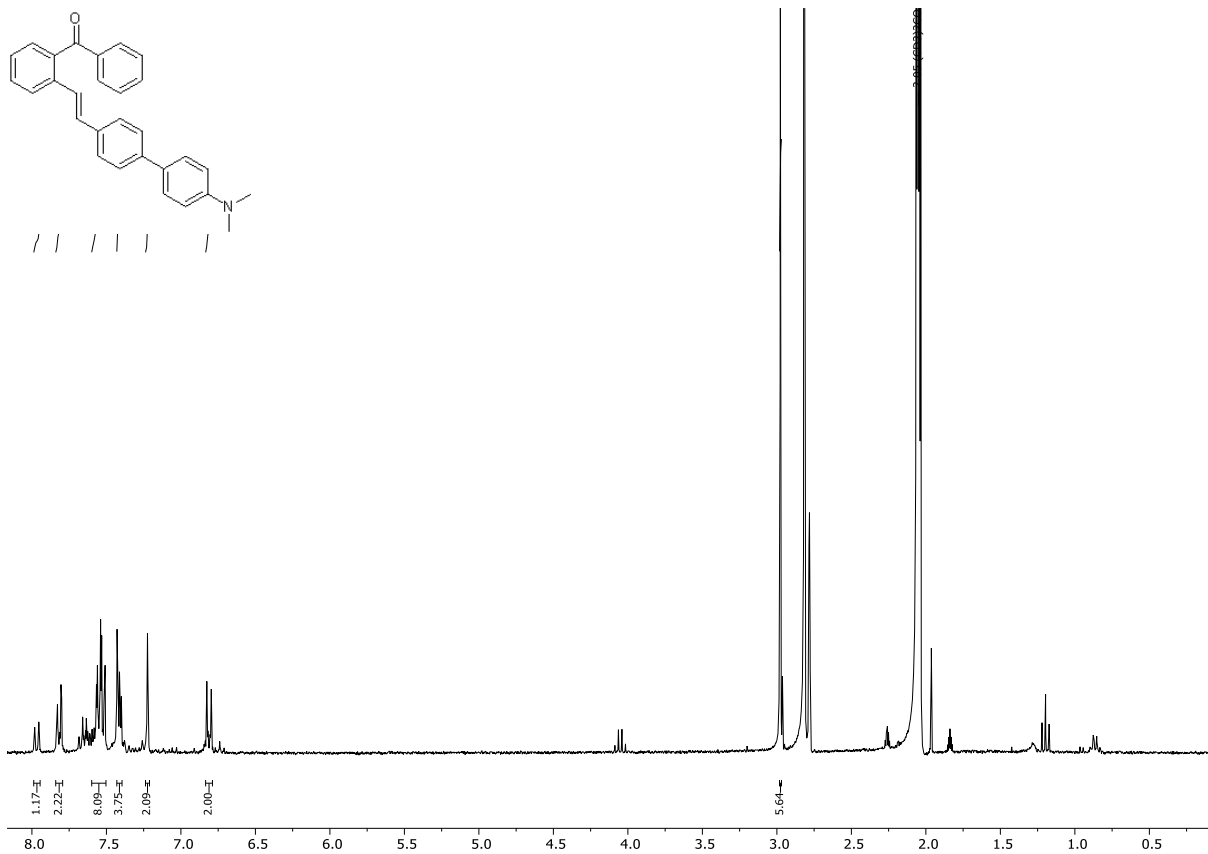


Abb. 9.57: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **10a** (300 MHz, Aceton-d₆, 298 K).

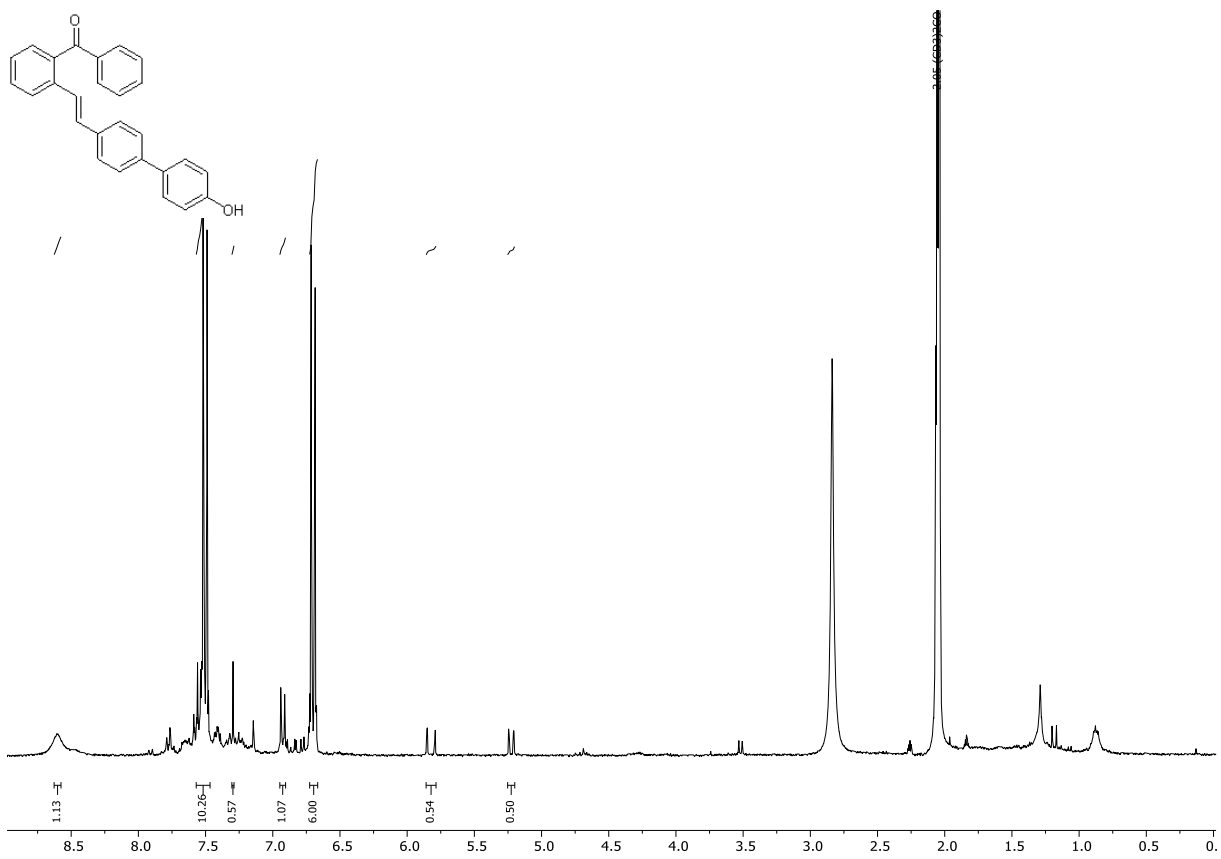


Abb. 9.58: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **10b** (300 MHz, Aceton-d₆, 298 K).

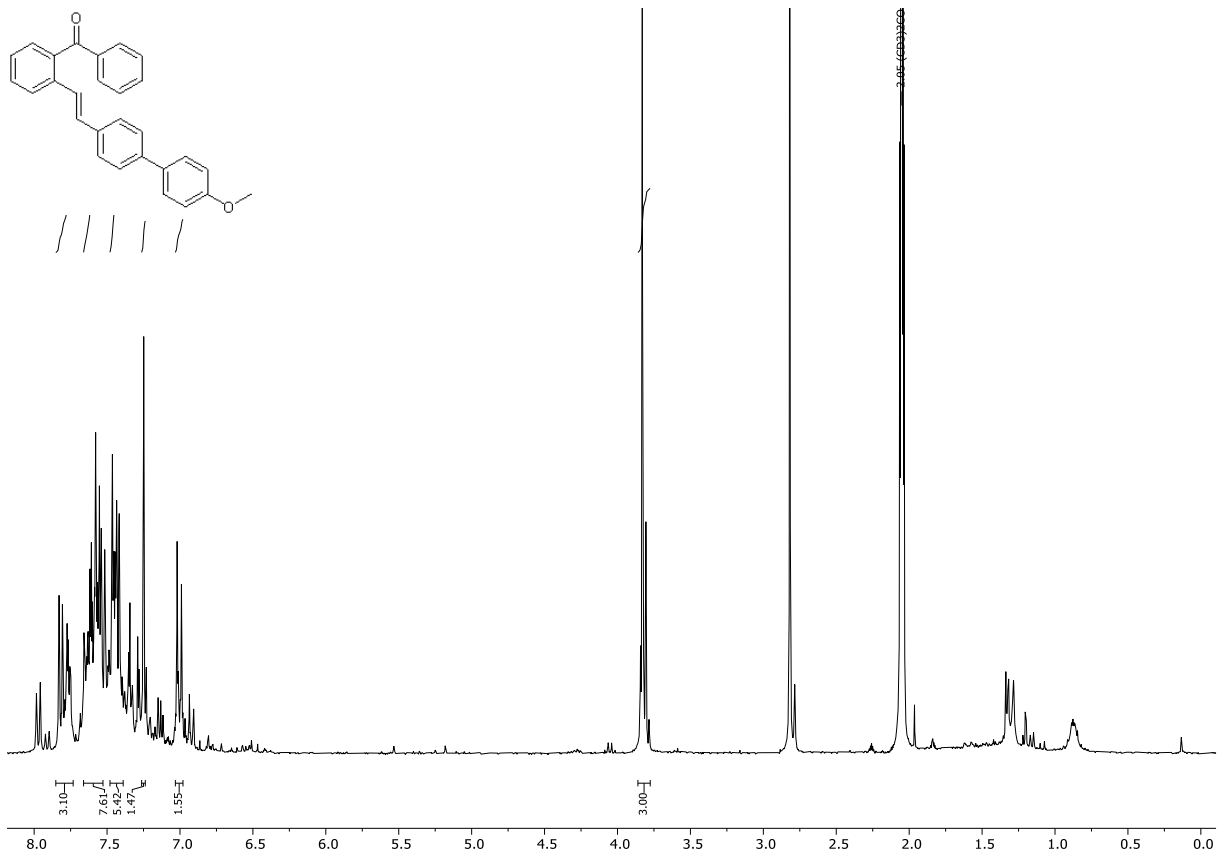


Abb. 9.59: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **10c** (300 MHz, Aceton- d_6 , 298 K).

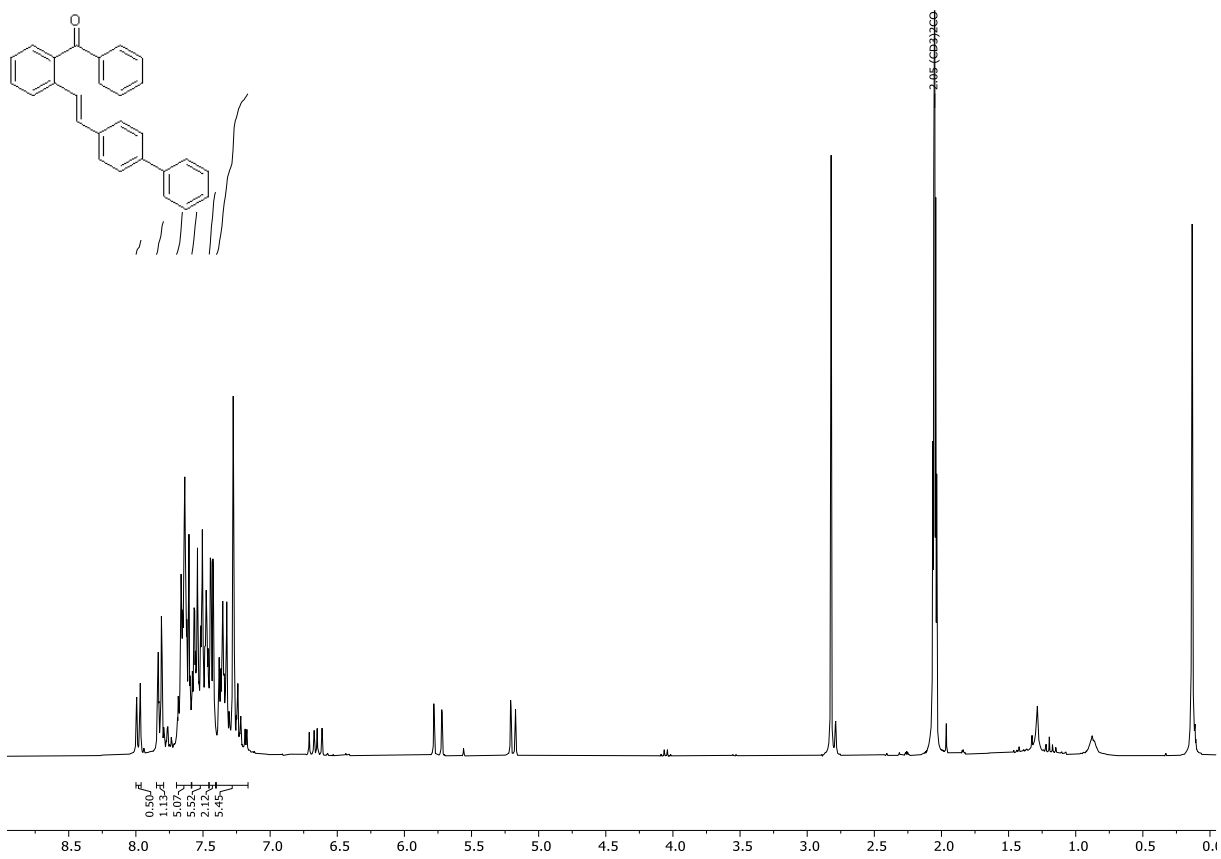


Abb. 9.60: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **10d** (300 MHz, Aceton- d_6 , 298 K).

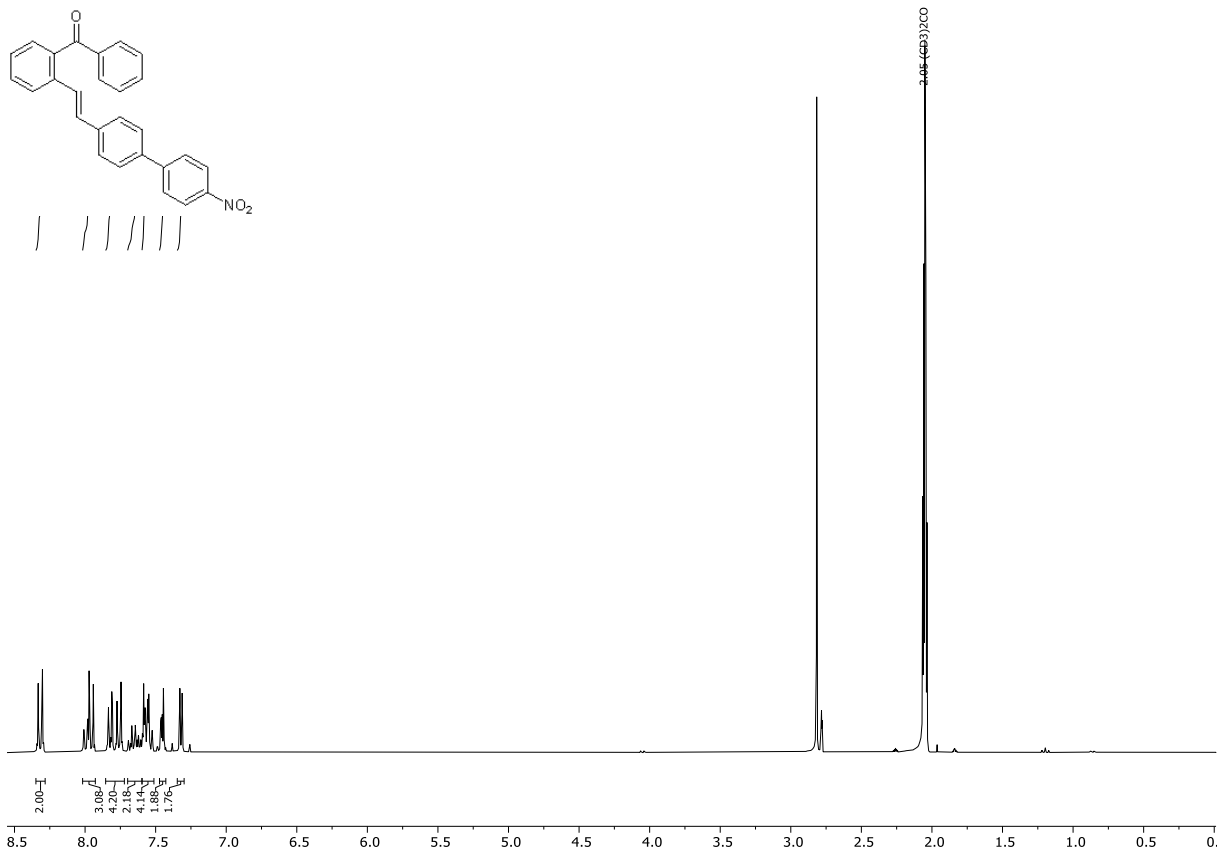


Abb. 9.61: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **10e** (300 MHz, Aceton-d₆, 298 K).

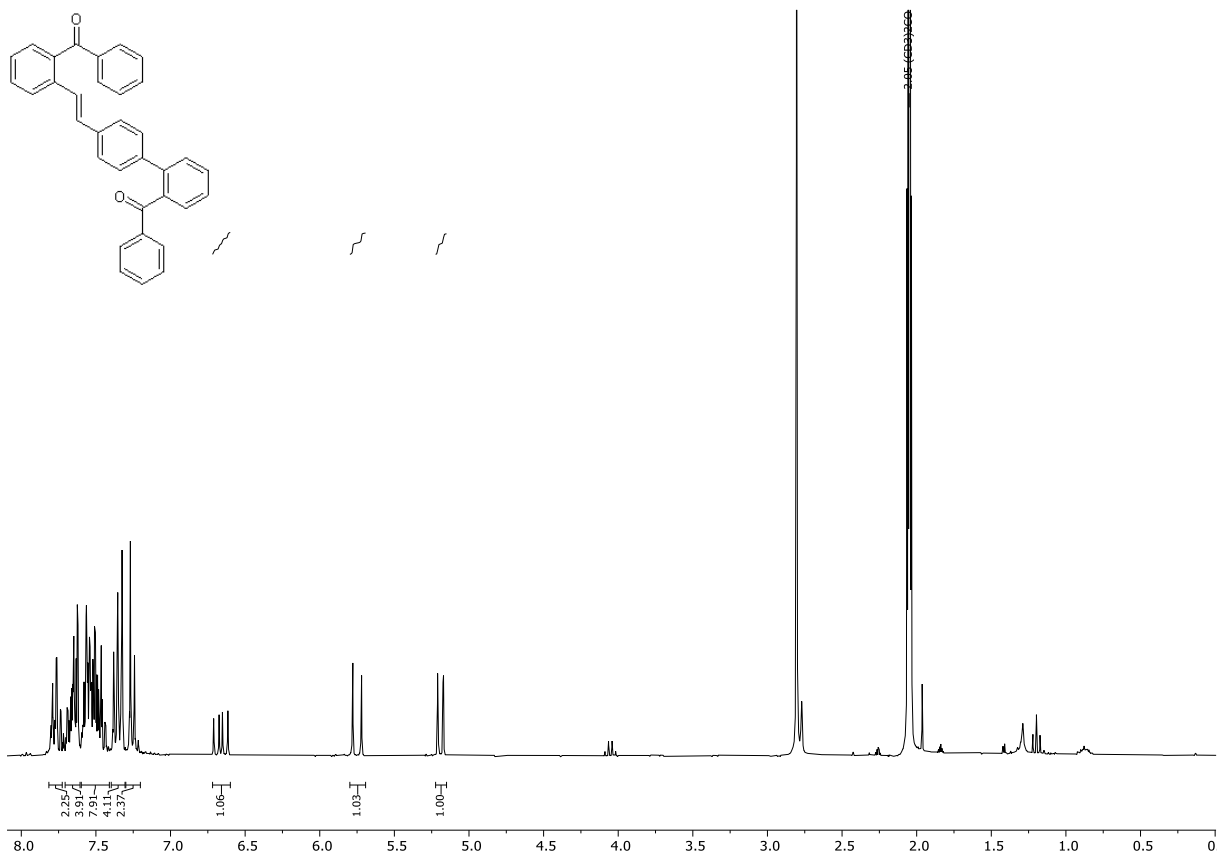


Abb. 9.62: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **10f** (300 MHz, Aceton-d₆, 298 K).

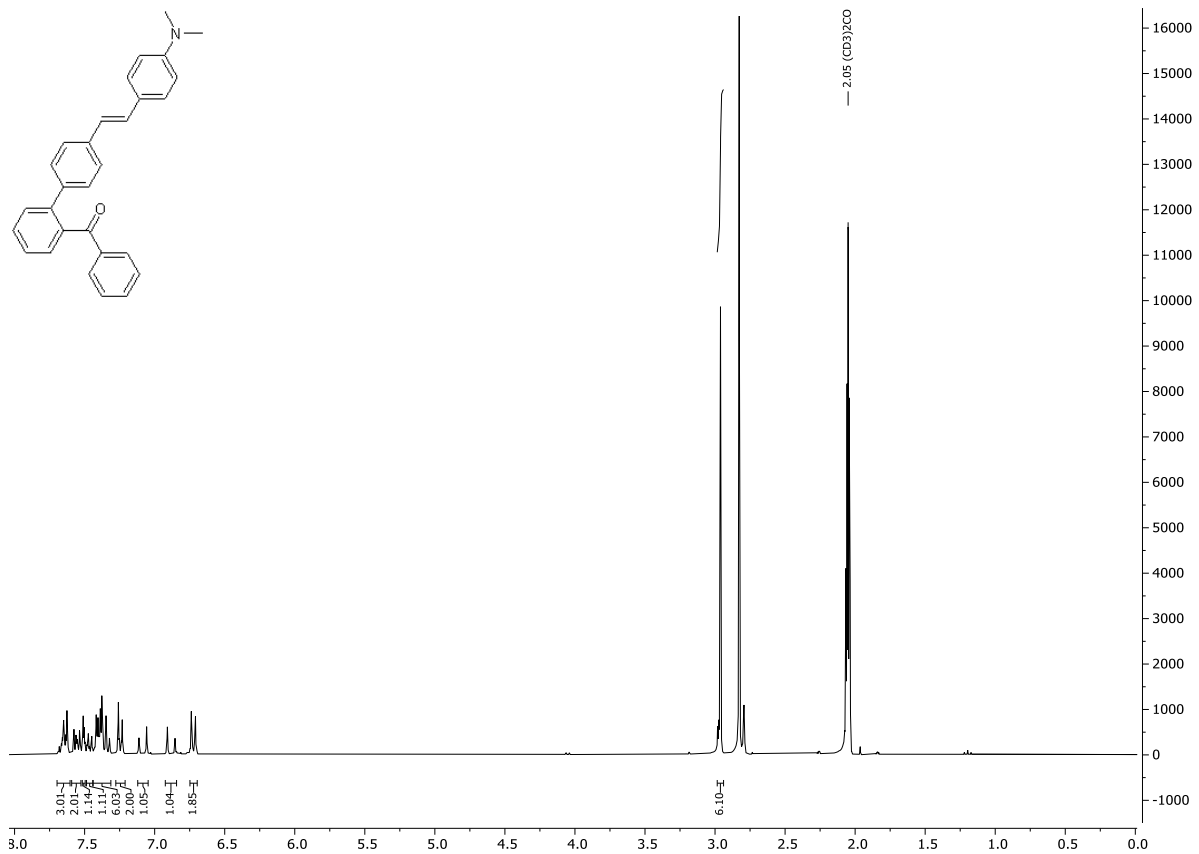


Abb. 9.63: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **11a** (300 MHz, Aceton-d₆, 298 K)

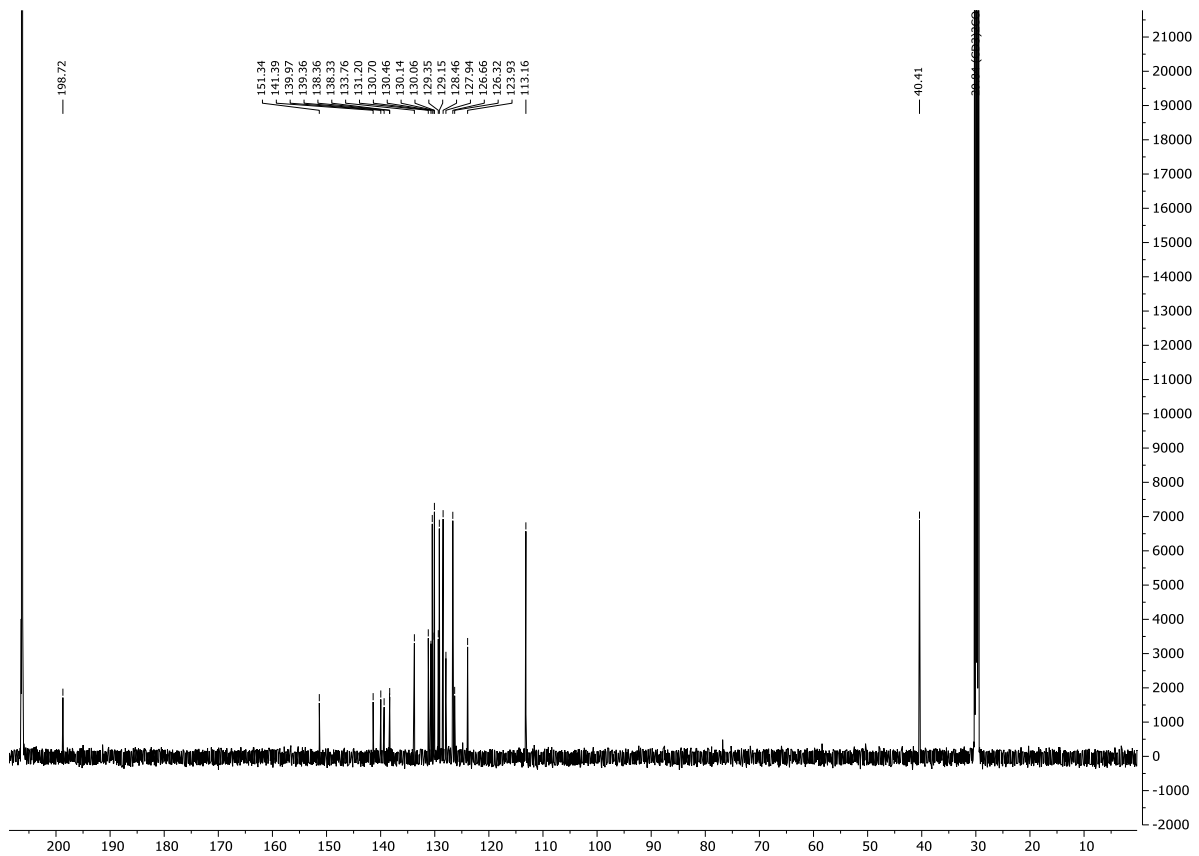


Abb. 9.64: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **11a** (150 MHz, Aceton-d₆, 298K)..

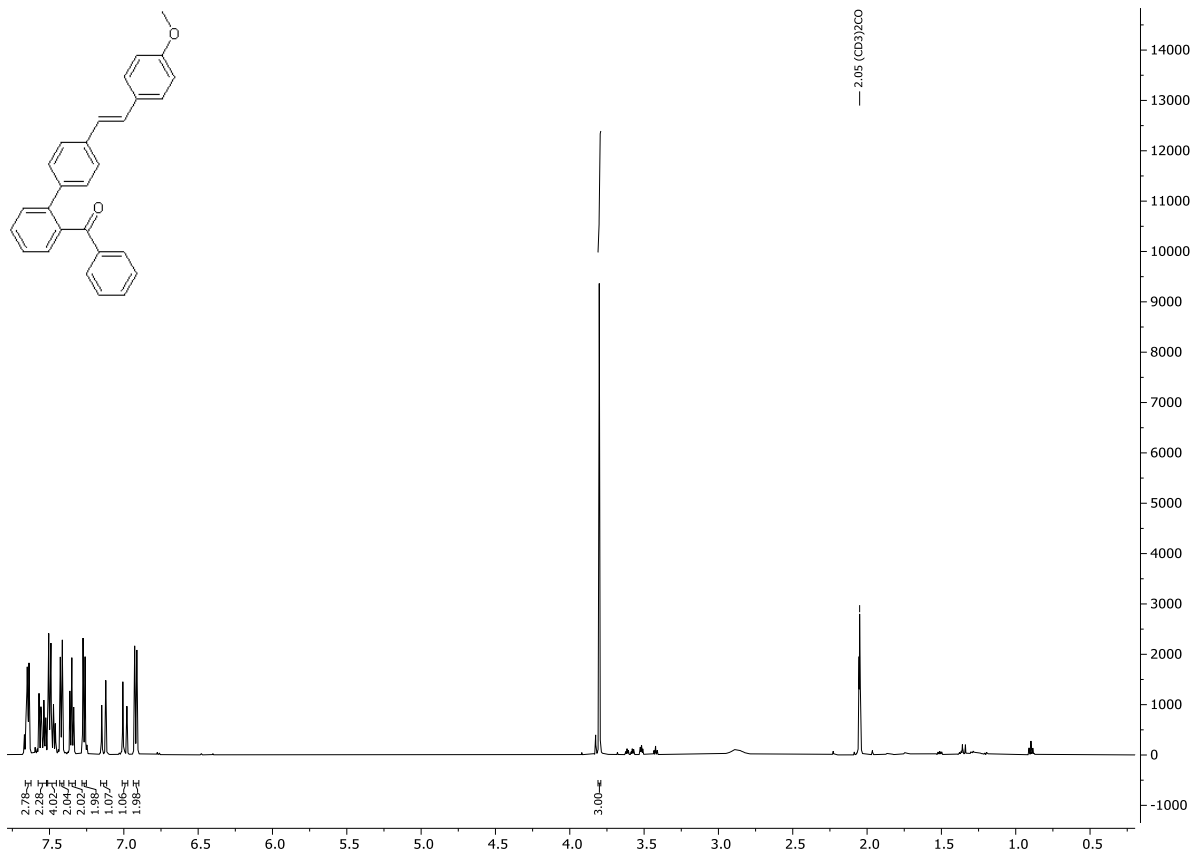


Abb. 9.65: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **11b** (600 MHz, Aceton- d_6 , 298 K)

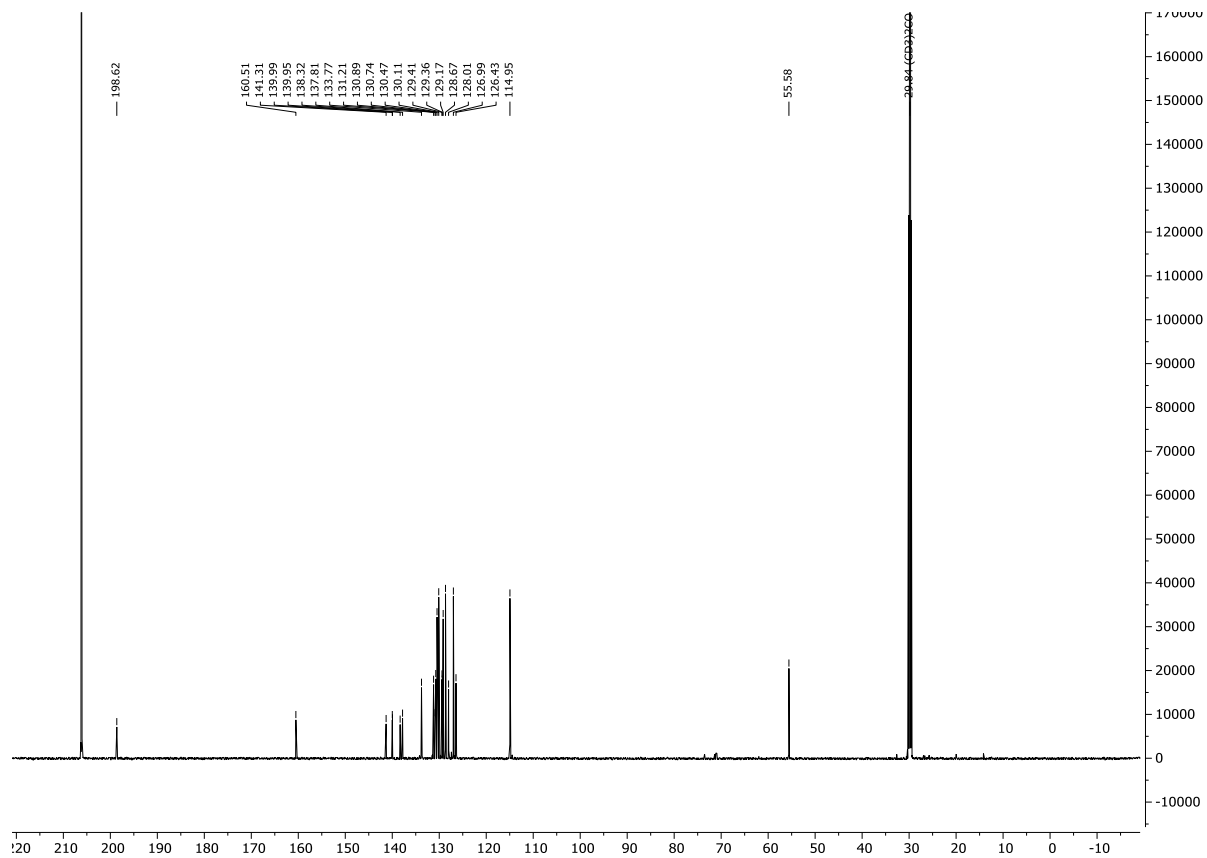


Abb. 9.66: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **11b** (150 MHz, Aceton- d_6 , 298K).

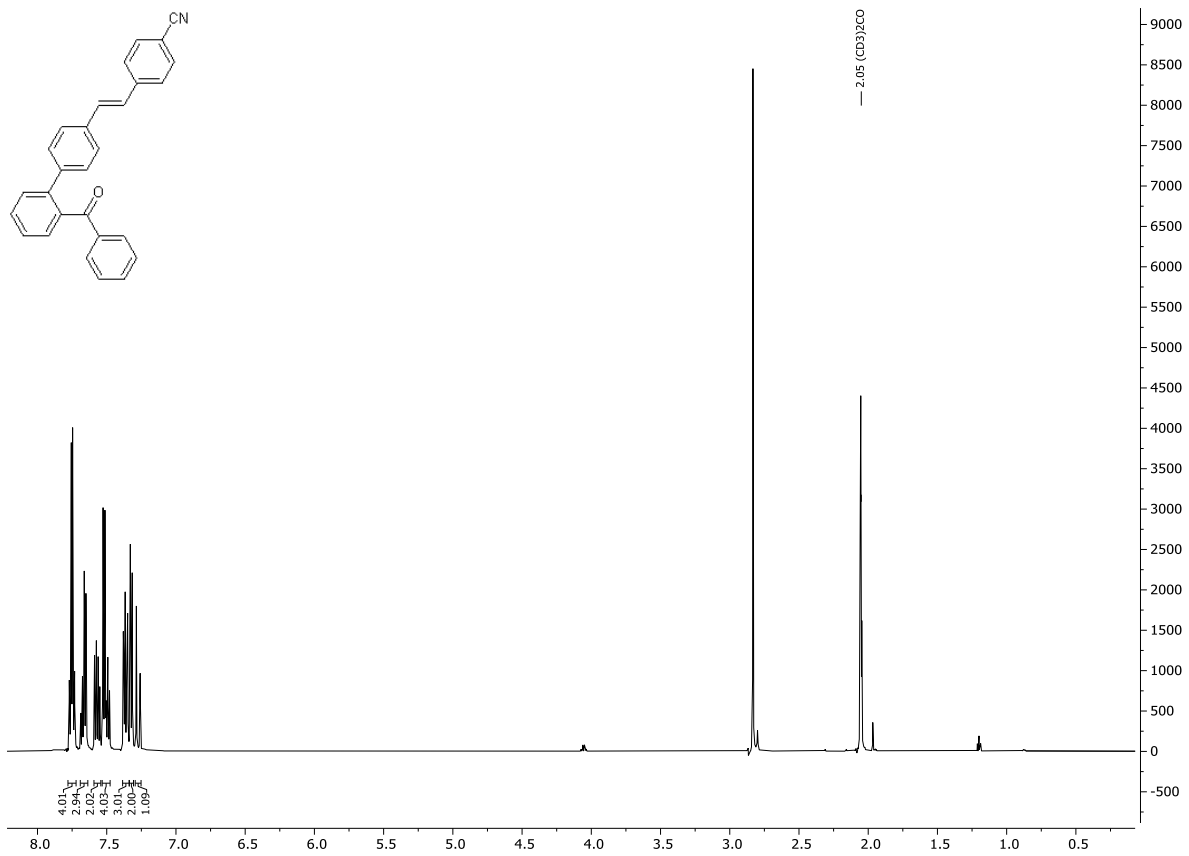


Abb. 9.67: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **11c** (600 MHz, Aceton-d₆, 298 K)

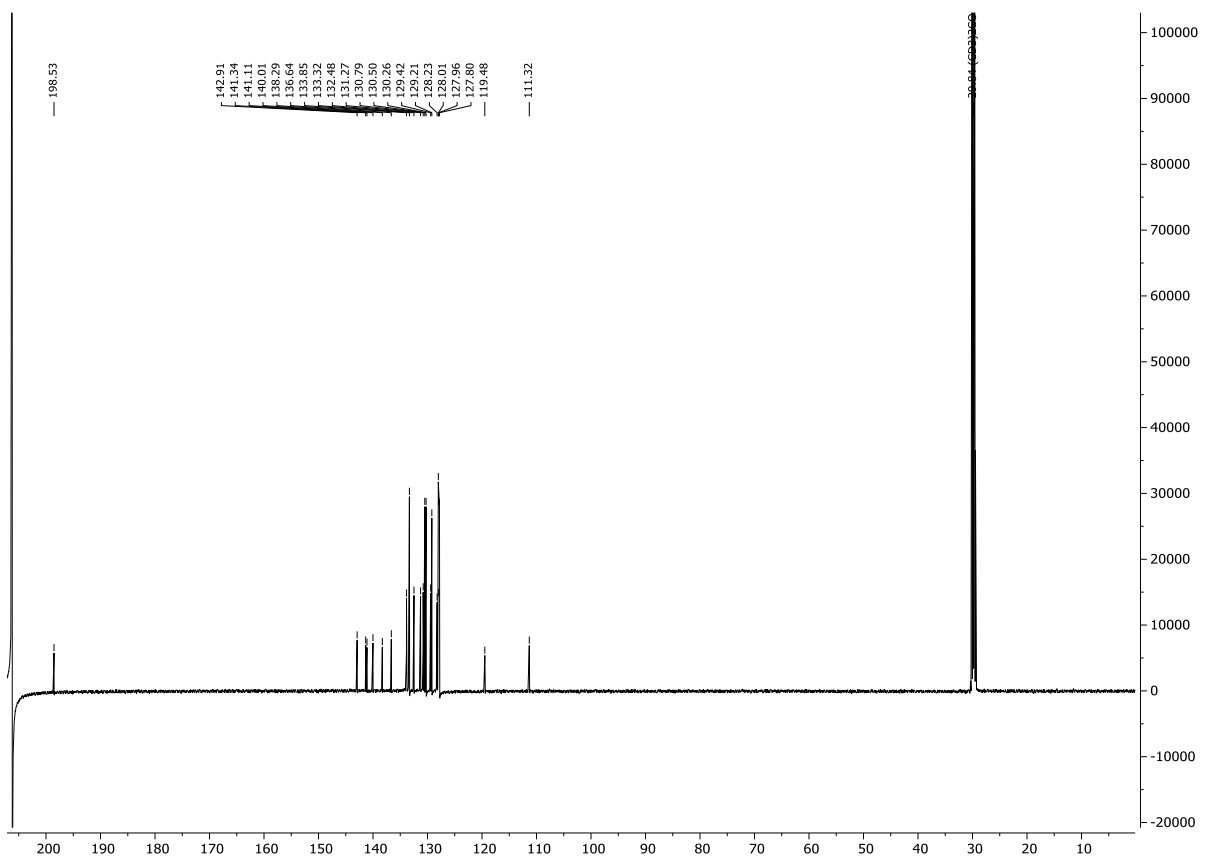
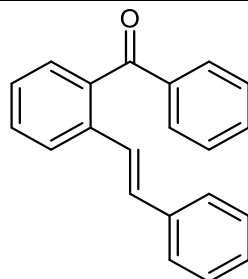


Abb. 9.68: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **11c** (150 MHz, Aceton-d₆, 298K)..

9.2 Quantenchemische Rechnungen

9.2.1 ortho-Vinylen-substituierten Benzophenonen

Tabelle 9.1: DFT-Rechnungen mit dem Funktional B3LYP und variierenden Basissatz.

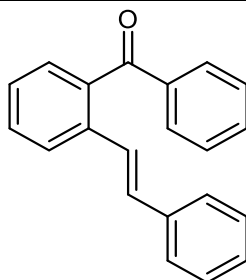


Nr.	Funktional	Basissatz	Absorption			Emission	
			Wellenlänge e [nm]	Ozillator -Stärke	Dominante Beitrag	Wellenlänge ge [nm]	Dominanter Beitrag
			Exp. Daten: 290 nm, 253 nm			Exp. Daten: 450 nm	
1	B3LYP	6-31G	310	0.7706	HOMO → LUMO+1 (95 %)	497	HOMO → LUMO (98 %)
			275	0.1391	HOMO-3 → LUMO (38 %)		
2	B3LYP	6-31G*	313	0.7663	HOMO → LUMO+1 (93 %)	497	HOMO → LUMO (98 %)
			275	0.0527	HOMO-1 → LUMO+1 (32 %)		
3	B3LYP	6-31+G*	323	0.7514	HOMO → LUMO+1 (94 %)	484	HOMO → LUMO (99 %)
			280	0.0477	HOMO-4 → LUMO (28 %)		

4	B3LYP	6-31+G**	324	0.7487	HOMO → LUMO+1 (94 %)	485	HOMO → LUMO (99 %)
			280	0.0462	HOMO-4 → LUMO (25 %)		
5	B3LYP	6-311G	311	0.7586	HOMO → LUMO+1 (96 %)	497	HOMO → LUMO (99 %)
			277	0.1504	HOMO-3 → LUMO (36 %)		
6	B3LYP	6-311G*	315	0.7522	HOMO → LUMO+1 (93 %)	485	HOMO → LUMO (99 %)
			275	0.0432	HOMO-1 → LUMO+1 (28 %)		
7	B3LYP	6-311+G*	321	0.7342	HOMO → LUMO+1 (94 %)	485	HOMO → LUMO (99 %)
			279	0.0417	HOMO → LUMO+2 (24 %)		
8	B3LYP	6-311++G**	322	0.7379	HOMO → LUMO+1 (94 %)	485	HOMO → LUMO (99 %)
			279	0.0382	HOMO → LUMO+2 (28 %)		
9	B3LYP	def2SVP	319	0.7814	HOMO → LUMO+1 (89 %)	485	HOMO → LUMO (99 %)
			278	0.0305	HOMO-1 → LUMO+1 (45 %)		
10	B3LYP	def2TZVP	321	0.7576	HOMO → LUMO+1 (93 %)	485	HOMO → LUMO (99 %)

277	0.0332	HOMO → LUMO+2 (29 %)
-----	--------	----------------------------

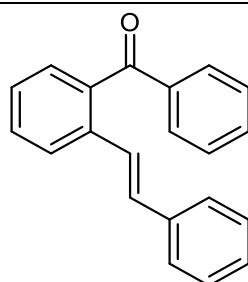
Tabelle 9.2: DFT-Rechnungen mit dem Funktional CAM-B3LYP und variierenden Basissatz.



Nr.	Funktional	Basissatz	Absorption			Emission	
			Wellenlänge [nm] Exp. Daten: 290 nm, 253 nm	Ozillator -Stärke	Dominante Beitrag	Wellenlänge [nm] Exp. Daten: 450 nm	Dominanter Beitrag
1	CAM-B3LYP	6-31G	295	0.3622	HOMO → LUMO (80 %)	497	HOMO → LUMO (98 %)
			270	0.6267	HOMO → LUMO+1 (91 %)		
2	CAM-B3LYP	6-31G*	290	0.5995	HOMO → LUMO (73 %)	497	HOMO → LUMO (98 %)
			268	0.3697	HOMO → LUMO+1 (82 %)		
3	CAM-B3LYP	6-31+G*	297	0.5335	HOMO → LUMO (59 %)	484	HOMO → LUMO (99 %)
			278	0.3563	HOMO → LUMO+1 (78 %)		
4	CAM-B3LYP	6-31+G**	297	0.5442	HOMO → LUMO (59 %)	485	HOMO → LUMO (99 %)

			278	0.3425	HOMO → LUMO+1 (77 %)		
5	CAM- B3LYP	6-311G	295	0.3566	HOMO → LUMO (79 %)	497	HOMO → LUMO (99 %)
			271	0.6069	HOMO → LUMO+1 (90 %)		
6	CAM- B3LYP	6-311G*	290	0.6320	HOMO → LUMO (68 %)	485	HOMO → LUMO (99 %)
			269	0.3082	HOMO → LUMO+1 (78 %)		
7	CAM- B3LYP	6-311+G*	295	0.5579	HOMO → LUMO (60 %)	485	HOMO → LUMO (99 %)
			275	0.3244	HOMO → LUMO+1 (77 %)		
8	CAM- B3LYP	6- 311++G**	296	0.5807	HOMO → LUMO (59 %)	485	HOMO → LUMO (99 %)
			276	0.2986	HOMO → LUMO+1 (75 %)		
9	CAM- B3LYP	def2SVP	292	0.7092	HOMO → LUMO (78 %)	485	HOMO → LUMO (99 %)
			271	0.2492	HOMO → LUMO+1 (78 %)		
10	CAM- B3LYP	def2TZVP	294	0.6445	HOMO → LUMO+1 (61 %)	485	HOMO → LUMO (99 %)
			273	0.2563	HOMO → LUMO+1 (75 %)		

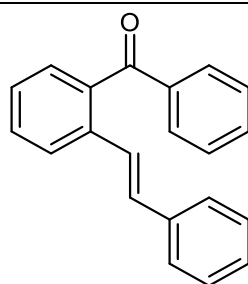
Tabelle 9.3: DFT-Rechnungen mit dem Funktional PBE1PBE und variierenden Basissatz.



Nr.	Funktional	Basissatz	Absorption			Emission	
			Wellenlänge [nm]	Ozillator -Stärke	Dominante Beitrag	Wellenlänge e [nm]	Dominanter Beitrag
			Exp. Daten: 290 nm, 253 nm			Exp. Daten: 450 nm	
1	PBE1PBE	6-31G	300	0.7521	HOMO → LUMO+1 (96 %)	497	HOMO → LUMO (98 %)
			264	0.1853	HOMO-3 → LUMO (38 %)		
2	PBE1PBE	6-31G*	304	0.7132	HOMO → LUMO+1 (93 %)	497	HOMO → LUMO (98 %)
			264	0.0553	HOMO → LUMO+2 (21 %)		
3	PBE1PBE	6-31+G*	313	0.6912	HOMO → LUMO+1 (95 %)	484	HOMO → LUMO (99 %)
			267	0.0481	HOMO-3 → LUMO (31 %)		
4	PBE1PBE	6-31+G**	313	0.6870	HOMO → LUMO+1 (95 %)	485	HOMO → LUMO (99 %)
			267	0.0411	HOMO-4 → LUMO (33 %)		

5	PBE1PBE	6-311G	302	0.7364	HOMO → LUMO+1 (96 %)	497	HOMO → LUMO (99 %)
			265	0.1820	HOMO-3 → LUMO (28 %)		
6	PBE1PBE	6-311G*	306	0.6834	HOMO → LUMO+1 (93 %)	485	HOMO → LUMO (99 %)
			266	0.0456	HOMO → LUMO+2 (24 %)		
7	PBE1PBE	6-311+G*	311	0.6669	HOMO → LUMO+1 (95 %)	485	HOMO → LUMO (99 %)
			266	0.0377	HOMO-3 → LUMO (30 %)		
8	PBE1PBE	6- 311++G**	313	0.6667	HOMO → LUMO+1 (95 %)	485	HOMO → LUMO (99 %)
			269	0.0374	HOMO → LUMO+2 (30 %)		
9	PBE1PBE	def2SVP	309	0.7014	HOMO → LUMO+1 (90 %)	485	HOMO → LUMO (99 %)
			262	0.0154	HOMO-4 → LUMO (60 %)		
10	PBE1PBE	def2TZVP	311	0.6804	HOMO → LUMO+1 (94 %)	485	HOMO → LUMO (99 %)
			268	0.0357	HOMO → LUMO+2 (30 %)		

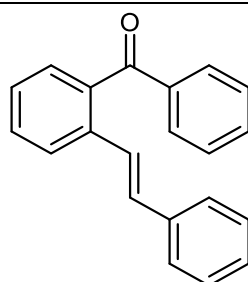
Tabelle 9.4: DFT-Rechnungen mit dem Funktional HF und variierenden Basissatz.



Nr.	Funktional	Basissatz	Absorption			Emission	
			Wellenlänge [nm] Exp. Daten: 290 nm, 253 nm	Ozillator -Stärke	Dominante Beitrag	Wellenläng e [nm] Exp. Daten: 450 nm	Dominanter Beitrag
1	HF	6-31G	250	0.8252	HOMO → LUMO+1 (47 %)	497	HOMO → LUMO (98 %)
			218	0.2825	HOMO-3 → LUMO (41 %)		
2	HF	6-31G*	252	0.4431	HOMO → LUMO (35 %)	497	HOMO → LUMO (98 %)
			218	0.2109	HOMO-3 → LUMO+1 (33 %)		
3	HF	6-31+G*	258	0.7356	HOMO → LUMO (44 %)	484	HOMO → LUMO (99 %)
			225	0.1896	HOMO-3 → LUMO (29 %)		
4	HF	6-31+G**	259	0.7333	HOMO → LUMO (44 %)	485	HOMO → LUMO (99 %)
			225	0.1859	HOMO-3 → LUMO (28 %)		
5	HF	6-311G	252	0.8117	HOMO → LUMO+1 (45 %)	497	HOMO → LUMO (99 %)
			220	0.2569	HOMO-3 → LUMO (41 %)		

6	HF	6-311G*	254	0.7073	HOMO → LUMO (53 %)	485	HOMO → LUMO (99 %)
			222	0.1830	HOMO-3 → LUMO+1 (34 %)		
7	HF	6-311+G*	258	0.7310	HOMO → LUMO+1 (46 %)	485	HOMO → LUMO (99 %)
			225	0.1786	HOMO-3 → LUMO+1 (22 %)		
8	HF	6- 311++G**	260	0.7361	HOMO → LUMO+7 (47 %)	485	HOMO → LUMO (99 %)
			225	0.1737	HOMO-3 → LUMO+9 (17 %)		
9	HF	def2SVP	257	0.7772	HOMO → LUMO (64 %)	485	HOMO → LUMO (99 %)
			221	0.1817	HOMO-3 → LUMO+1 (40 %)		
10	HF	def2TZVP	259	0.7637	HOMO → LUMO (60 %)	485	HOMO → LUMO (99 %)
			224	0.1712	HOMO-3 → LUMO+1 (36 %)		

Tabelle 9.5: DFT-Rechnungen mit dem Funktional LC-wPBE und variierenden Basissatz.



Nr.	Funktional	Basissatz	Absorption			Emission	
			Wellenlänge [nm]	Ozillator -Stärke	Dominante Beitrag	Wellenlänge e [nm]	Dominanter Beitrag
			Exp. Daten: 290 nm, 253 nm			Exp. Daten: 450 nm	
1	LC-wPBE	6-31G	260	0.6666	HOMO → LUMO (54 %)	497	HOMO → LUMO (98 %)
			237	0.3750	HOMO → LUMO+1 (52 %)		
2	LC-wPBE	6-31G*	261	0.7813	HOMO → LUMO (57 %)	497	HOMO → LUMO (98 %)
			235	0.1507	HOMO → LUMO+1 (35 %)		
3	LC-wPBE	6-31+G*	266	0.7483	HOMO → LUMO (52 %)	484	HOMO → LUMO (99 %)
			241	0.1870	HOMO → LUMO+1 (38 %)		
4	LC-wPBE	6-31+G**	267	0.7496	HOMO → LUMO (44 %)	485	HOMO → LUMO (99 %)
			241	0.1804	HOMO-3 → LUMO (28 %)		
5	LC-wPBE	6-311G	260	0.6454	HOMO → LUMO (54 %)	497	HOMO → LUMO (99 %)

			238	0.3681	HOMO → LUMO+1 (51 %)		
6	LC-wPBE	6-311G*	262	0.7715	HOMO → LUMO (56 %)	485	HOMO →
			236	0.1273	HOMO → LUMO+1 (32 %)		LUMO (99 %)
7	LC-wPBE	6-311+G*	265	0.7347	HOMO → LUMO (54 %)	485	HOMO →
			240	0.1637	HOMO → LUMO+1 (36 %)		LUMO (99 %)
8	LC-wPBE	6- 311++G**	266	0.7510	HOMO → LUMO (54 %)	485	HOMO →
			240	0.1496	HOMO → LUMO+1 (35 %)		LUMO (99 %)
9	LC-wPBE	def2SVP	266	0.8357	HOMO → LUMO (64 %)	485	HOMO →
			238	0.0925	HOMO → LUMO+1 (32 %)		LUMO (99 %)
10	LC-wPBE	def2TZVP	267	0.7936	HOMO → LUMO (57 %)	485	HOMO →
			239	0.1155	HOMO → LUMO+1 (32 %)		LUMO (99 %)