

**Optimierung der Lumineszenz-Eigenschaften von
Acridonen durch gezielte Substitution und
Wasserstoffbrückenbindungen**

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

Lennart Bunnemann

aus Hadamar

Düsseldorf, März 2026

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

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

Berichtersteller:

1. Prof. Dr. Constantin Czekelius
2. Prof. Dr. Peter Gilch

Tag der mündlichen Prüfung: 01.06.2026

Ich versichere an Eides Statt, dass die Dissertation von mir selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlichen Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“ erstellt worden ist. Die Dissertation wurde in dieser oder vergleichbaren Form noch keinem anderem Prüfungsgremium vorgelegt und es wurde noch kein erfolgloser Promotionsversuch unternommen.

Düsseldorf, _____

Lennart Bunnemann

Die hier vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 2022 bis März 2026 am Institut für Organische und Makromolekulare Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. Constantin Czekelius angefertigt.

Danksagung

Mein herzlichster Dank gilt allen Personen und Institutionen, die mich im Rahmen meiner Promotion unterstützt haben.

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Constantin Czekelius bedanken, der diese Dissertation erst ermöglicht hat. Er stand mir während der gesamten Zeit mit einem stets offenen Ohr und wertvollem Rat zur Seite. Besonders geschätzt habe ich dabei die Freiheit und das Vertrauen, was mir geschenkt wurde.

Ebenso danke ich Prof. Peter Gilch für die Erstellung des Zweitgutachtens dieser Arbeit und auch für die gute Zusammenarbeit in den vergangenen Jahren. Weiterhin möchte ich ihm für seinen Einsatz im Rahmen seiner Co.-Vorsitzfunktion des Graduiertenkollegs 2482 „ModISC“ danken. Außerdem danke ich allen weiteren Mitgliedern des Graduiertenkollegs 2482 „ModISC“. Nicht nur die zahlreichen Retreats und Fachdiskussionen, sondern auch das Miteinander war sehr wertvoll für mich. Die Einblicke in die anderen Arbeiten haben es mir ermöglicht, über den Tellerrand meines Forschungsbereichs hinauszuschauen. Für die Organisation des Graduiertenkollegs und die damit einhergehenden Events gebührt insbesondere Dr. Martina Holz besonderer Dank. Weiterhin möchte ich Prof. Thomas Müller für die Leitung des Graduiertenkollegs danken. Durch das Graduiertenkolleg ist zudem meine Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Gilch und damit einhergehend mit Matthias Jantz entstanden, dem ich ebenfalls meinen herzlichen Dank aussprechen möchte. Matthias ist ein großartiger und fleißiger Kooperationspartner, den ich nicht nur auf fachlicher, sondern auch auf menschlicher Ebene sehr schätze. Im Zusammenhang mit dem Graduiertenkolleg möchte ich außerdem der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung dieser Dissertation und die Förderung des Graduiertenkollegs 2482 danken.

Ich danke dem CeMSA@HHU (Center for Molecular and Structural Analytics an der Heinrich-Heine-Universität) für die Aufnahme der massenspektrometrischen und NMR-spektroskopischen Daten.

Sabine Houben möchte ich für die Unterstützung bei Synthesen und ihre vielen Kniffe im Labor danken. Ohne ihre organisatorische Unterstützung wäre der Laboralltag in unserem Arbeitskreis nicht zu bewältigen. Weiterhin möchte ich mich bei allen aktuellen und ehemaligen Gruppenmitgliedern des Arbeitskreises von Prof. Constantin Czekelius für die großartige Zeit bedanken. Unsere Mittagspausen mit Darts und Billiard sowie unsere gemeinsamen Ausflüge und sonstigen Aktivitäten werde ich vermissen.

Einen besonderen Dank möchte ich an dieser Stelle meinem Laborpartner Jonathan Sánchez Gonzáles aussprechen – nicht nur für den Austausch bei chemischen Fragen, sondern auch für die stets lockere und freundschaftliche Stimmung im Labor. Weiterhin danke ich ihm, ebenso wie Dennis Nürnberg und Christian Wulkesch, herzlichst für das Lesen und Korrigieren dieser Arbeit sowie für den wertvollen Rat und die Unterstützung. Ich bin sehr dankbar, dass ich mit ihnen Menschen kennengelernt habe, die ich mittlerweile nicht nur als kompetente Kollegen, sondern auch außerhalb der Universität als Freunde schätze.

Ich möchte außerdem allen Menschen danken, mit denen ich im Rahmen ihrer Forschungspraktika, Bachelor- und Masterarbeiten zusammenarbeiten durfte. Ich wünsche ihnen viel Erfolg und Glück auf ihrem weiteren Weg.

Zuletzt möchte ich auch meiner Familie und meiner Freundin danken. Eure Unterstützung, euer Rückhalt und eure Gemeinschaft sind das, wofür ich am dankbarsten bin.

Abstract

Deutsche Version

Effiziente und stabile Blau-Emitter für die Anwendung in organischen Leuchtdioden (OLED) stellen aufgrund der benötigten großen elektrischen Spannungen zur Erzeugung von blauem Licht und den damit verbundenen Degradationsprozessen eine große Herausforderung dar. In kommerziellen Anwendungen werden daher oftmals langlebige, aber ineffiziente Fluoreszenz-Emitter eingesetzt. Andere vielversprechende Emitter-Klassen wie Phosphoreszenz-Emitter und TADF-Emitter besitzen immer noch ungelöste konzeptionelle Probleme. Eine vielversprechende Emitter-Klasse sind die sogenannten HIGHrISC-Emitter. In einer Arbeit von Thom *et al.* wurde bereits gezeigt, dass Acridon-Derivate wie etwa das 2,7-Difluoracridon HIGHrISC-Eigenschaften aufweisen können. Die beobachteten Fluoreszenzquantenausbeuten in unpolaren Lösungsmitteln waren jedoch gering.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die lumineszenten Eigenschaften durch gezielte Modifikation auf der Grundlage von quantenchemischen Berechnungen verbessert. Dabei konnten zwei Wege identifiziert werden, welche in zwei getrennten Abschnitten diskutiert werden. Im ersten Teil wurde die Optimierung durch Einbringung von Substituenten in 2,7-Position weiter untersucht. Die besten Ergebnisse, im Hinblick auf die Fluoreszenzquantenausbeute, konnten durch den Austausch der Fluor-Substituenten des 2,7-Difluoracridons mit Methoxy-Substituenten beobachtet werden. Es wurden Werte von bis zu 85 % und HIGHrISC-Eigenschaften gefunden. Diese hohen Werte wurden von einer starken bathochromen Verschiebung der Emission begleitet. Daher wurden verschiedene Wege untersucht, um den Emissionsbereich zu verbessern. Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde die Optimierung durch Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen mit der Carbonyl-Gruppe des Acridons und einer Harnstoff-Gruppe untersucht. Hierfür wurde in 2-Position des Acridons ein Linker mit einer Harnstoff-Gruppe eingebracht. Dies führte zu einer Steigerung der Fluoreszenzquantenausbeute bei einer nur geringen bathochromen Verschiebung der Absorption und Emission. Es wurden sowohl die Absorptionsspektren der Acridone mit und ohne ausgebildete Wasserstoffbrückenbindung beobachtet. Daher wurde der Linker optimiert, um die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindung zu bevorzugen. Vor allem die Erhöhung der Linker-Flexibilität zeigte sich hier als vorteilhaft, jedoch war die Ausbildung abhängig von der Umgebung. Um dies zu verhindern, wurde die Harnstoff-Gruppe in eine Ethylenglykol-Krone eingebracht, welche in 2- und 7-Position des Acridons befestigt wurde. Hierdurch konnte der Einfluss der Umgebung stark gemindert und gleichzeitig Fluoreszenzquantenausbeuten von bis zu 83 % erreicht werden. Zuletzt wurde eine Verbindung synthetisiert, welche sowohl eine fixierte Harnstoff-Gruppe besitzt als auch über Substituenten optimiert wurde. Diese zeigte Fluoreszenzquantenausbeuten von bis zu 91 %.

English Version

Efficient and stable blue emitters for organic light emitting diodes are still a huge challenge due to the high voltages necessary and the associated degradation processes. To solve this problem different classes of emitters e.g. TTA-fluorescence emitters, phosphorescence emitters and thermally activated emitters (TADF) were reported in numerous publications. However, all these different emitter classes have their unique drawbacks. A new promising class to tackle this problem are HIGHrISC emitters. Thom *et al.* showed that acridone derivatives like 2,7-difluoroacridone can show HIGHrISC characteristics. However, the observed fluorescence quantum yields were comparably low in unpolar solvents.

The aim of this work is to improve the luminescent characteristics through targeted adjustments based on quantum chemical calculations. By these calculations two possible ways were identified, which are discussed in two sections. In the first section the optimization by substitution in 2,7-position of the acridone was further investigated. The best results were found when the fluorine substituents of the 2,7-difluoroacridone were switched with methoxy groups. Fluorescence quantum yields up to 85 % as well as HIGHrISC characteristics were found. These high values were followed by a large bathochromic shift of the emission. Therefore, different methods to improve the emission were investigated.

In the second section of this work optimization by intramolecular hydrogen bonding between the carbonyl group of the acridone and an intramolecular hydrogen bond donor was investigated. For this purpose, a linker bearing a urea group was attached in 2-position of the acridone core. This led to an increase in fluorescence quantum yield only followed by a small bathochromic shift of the emission. However, both signal sets of the acridone with and without hydrogen bonding were found. Therefore, the linker was optimized to favor the formation of the hydrogen bond. Especially the increase in flexibility led to the desired conformer. Due to the linking only in one position the interaction was strongly influenced by its surroundings. To limit this, the urea group was imbedded in an ethylene glycol crown which was fixed in 2,7-position of the acridone core. By this the urea group was structurally fixed close to the carbonyl group and therefore the influence of the surroundings was minimized. This also led to an increase in fluorescence quantum yield up to 83 %. Last a molecule optimized by a combination of substitution and hydrogen bonding was synthesized. This showed fluorescence quantum yields up to 91 %.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	I
Publikationen	VII
1 Einleitung.....	1
1.1 Aufbau einer OLED	2
1.2 CIE-x,y-Farbraum	5
1.3 Verschiedene Emitter-Klassen	6
1.3.1 Erste Generation	8
1.3.2 Zweite Generation	9
1.3.3 Dritte Generation	10
1.3.4 „Hot Exciton“: Emitter der nächsten Generation	12
1.4 Acridone.....	16
1.4.1 Elektronische Struktur des Acridons	18
1.4.2 Synthesemöglichkeiten von Acridon-Derivaten	20
1.5 Wasserstoffbrückenbindungen	25
2 Zielsetzung	27
3 Ergebnisse und Diskussion.....	29
3.1 Optimierung der elektronischen Eigenschaften über das Substitutionsmuster am Acridon-Grundgerüst	29
3.1.1 Optimierung der Fluoreszenzquantenausbeute.....	29
3.1.2 Optimierung des Farbbildes	37
3.2 Optimierung der elektronischen Eigenschaften über intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen	43
3.2.1 Prototypen und deren Eigenschaften.....	43
3.2.2 Wasserstoffbrückenbindungen in Systemen mit höherer Fluoreszenzquantenausbeuten.....	57
3.2.3 Optimierung des Linkers	65
3.2.4 Fixierung durch Zyklisierung	73
4 Fazit und Ausblick	84

5	Experimentaltteil	91
5.1	Allgemeines.....	91
5.2	Standardvorschriften	93
5.2.1	Standardvorschrift 1: Ullmann-Reaktion von 2-Brombenzoesäuren und Anilin-Derivaten.....	93
5.2.2	Standardvorschrift 2: Zyklisierung der in Standardvorschrift 1 erhaltenen Produkte über Friedel-Crafts-Acylierung	93
5.2.3	Standardvorschrift 3: Methylierung von Acridonen.....	94
5.2.4	Standardvorschrift 4: Darstellung der Harnstoff-Linker	94
5.2.5	Standardvorschrift 5: Veresterung mittels EDC-HCl	95
5.3	Darstellung der substitutions-optimierten Emitter	95
5.4	Darstellung der Emitter mit Harnstoff-Gruppe und deren Referenz-Emitter.....	102
5.4.1	Prototypen.....	102
5.4.2	Verbindungen mit höheren Fluoreszenzquantenausbeuten	109
5.4.3	Kettenlängenvariation des Linkers	122
5.4.4	Variierung der Linker-Flexibilität	130
5.4.5	Doppelte Fixierung der Harnstoff-Gruppe	134
6	Beitragserklärung.....	154
7	Literaturverzeichnis.....	155
8	Anhang.....	171
8.1	Zusätzliche Abbildungen und Tabellen	171
8.2	NMR-Spektren	178
9	Publikationsmanuskripte.....	246

Abkürzungsverzeichnis

A	Frequenz Faktor
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
Alq ₃	Aluminium-tris(8-hydroxychinolin)
Äq	Äquivalente
Atm	Atmosphären
Bpy	2,2'-Bipyridin
CDI	1,1'-Carbonyldiimidazol
CIE	Commission Internationale d l'Éclairage
DC	Dünnschichtchromatographie
DIPEA	Diisopropylethylamin
DMAc	Dimethylacetamid
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DO	desoxygeniert (sauerstofffrei)
DPEPO	Bis[2-(diphenylphosphino)phenyl] ether oxid

DTBP	Di- <i>tert</i> -butylperoxid
EDC-HCl	1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid-Hydrochlorid
EIL	Electron Injection Layer (Elektroneninjectionsschicht)
EML	Emission Layer (Emitter-Schicht)
EQE	External Quantum Efficiency (Externe Quanteneffizienz)
ESI	Electrospray Ionization (Elektrospray-Ionisation)
ESIPT	Excited-state intramolecular proton transfer (intramolekularer Protonentransfer im angeregten Zustand)
ETL	Electron Transport Layer (Elektronentransportschicht)
EUE	Exciton Utilization Efficiency (Exzitonen Nutzungseffizienz)
eV	Elektronenvolt
FQY, ϕ_{Flu}	Fluoreszenzquantenausbeute
FWHM	Full Width at Half Maximum (Halbwertsbreite)
HBD	Wasserstoffbrücken-Donor

HIL	Hole Injection Layer (Lochinjektionsschicht)
HOMO	highest occupied molecular orbital (höchstes besetztes Molekülorbital)
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (Hochleistungsflüssigchromatographie)
HRMS	High Resolution Mass Spectrometry (Hochauflösende Massenspektrometrie)
HTL	Hole Transport Layer (Lochtransportschicht)
IC	Internal Conversion (Interne Konversion)
ISC	Intersystem Crossing
J	Kopplungskonstante
k_{Flu}	Ratenkonstante der Fluoreszenzemission
k_{IC}	Ratenkonstante der Internen Konversion
k_{ISC}	Ratenkonstante des Intersystem Crossings
k_{B}	Boltzmann-Konstante
LED	Light-Emitting Diode (Leuchtdiode)
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
MO	Molekülorbital

MR	Multiresonanz
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NMA	<i>N</i> -Methylacridon
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
OLED	Organische Leuchtdiode
ppm	Parts per million
r.t.	Raumtemperatur
RGB	Rot Grün Blau
rISC	Reverse Intersystem Crossing
Smp	Schmelzpunkt
SOC	Spin orbit coupling (Spin-Bahn-Kopplung)
T	Temperatur
TADF	thermally activated delayed fluorescence (thermisch induzierte verzögerte Fluoreszenz)
TCSPC	time-correlated single photon counting (Zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung)
TEBAC	Benzyltriethylammoniumchlorid
THF	Tetrahydrofuran

TSPO1	Diphenyl[4-(triphenylsilyl)phenyl]phosphinoxid
TTA	Triplett-Triplett-Annihilation
WBB	Wasserstoffbrückenbindung

Publikationen

Teile dieser Arbeit wurden in internationalen wissenschaftlichen Journalen publiziert. Abschnitt 3.1.1 Optimierung der Fluoreszenzquantenausbeute spiegelt die synthetischen Resultate wider sowie Teile der spektroskopischen und quantenchemischen Ergebnisse der folgenden Publikation:

- *Substituted acridones: simple deep blue HIGHrISC emitters in an aprotic environment*

Matthias Jantz ‡, David Klaverkamp ‡, Lennart Bunnemann ‡, Martin Kleinschmidt, Constantin Czekelius und Peter Gilch.

Phys.Chem.Chem.Phys., **2025**, 27, 10444-10455

Eigener Beitrag: Zusammen mit Matthias Jantz wurden die Strukturen von 2-Fluor-7-methoxy-10-methylacridin-9(10*H*)-on und 2,7-Dimethoxy-10-methylacridin-9(10*H*)-on ausgewählt. Weiterhin wurden alle experimentellen Untersuchungen im Hinblick auf Synthese, Charakterisierung und Analyse des 2-Fluor-7-methoxy-10-methylacridin-9(10*H*)-on durchgeführt. Die Synthese des literaturbekannten 2,7-Dimethoxy-10-methylacridin-9(10*H*)-on wurde im Rahmen einer Abschlussarbeit begleitet. Die Abschnitte zur Synthese in den ergänzenden Informationen wurden verfasst.

In Abschnitt 1.4.1 wurde der Einfluss des intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung-Donors Schreiner-Katalysator auf *N*-Methylacridon erläutert. Diese Ergebnisse sind Teil der folgenden Publikation:

- *Targeted Fluorescence Enhancement of Acridones by Hydrogen Bonding in Solution and Solid State*

Matthias Jantz, David Klaverkamp, Benedikt Bendel, Takin Haj Hassani Sohi, Martin Polko, Lennart Bunnemann, Tobias Böhmer, Markus Putscher, Christel M. Marian, Constantin Czekelius, Vera Vasylyeva, Markus Suta, and Peter Gilch.

J. Mater. Chem. C, **2026**, DOI: 10.1039/D5TC03885E.

Eigener Beitrag: Es wurde die NMR-spektroskopische Untersuchung der Verbindungen und des Gemisches in Toluol durchgeführt. Weiterhin wurde bei der formalen Analyse, der Untersuchung und der Manuskript Korrektur unterstützt.

Die Ergebnisse aus Abschnitt „3.2 Optimierung der elektronischen Eigenschaften über intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen“ befinden sich in der Vorbereitung für die Veröffentlichung.

- *Hydrogen bonding: A tool to improve fluorescence characteristics of acridones*

Lennart Bunnemann†, Matthias Jantz†, Tobias Böhmer, David Klaverkamp, Vivienne Wuttke, Carolina Eggers, Hendrik Knaup, Christel M. Marian, Peter Gilch und Constantin Czekelius.

Eigener Beitrag: Die Synthese, Isolierung und Charakterisierung der gezeigten Derivate wurde durchgeführt. Weiterhin wurde das Konzept der Veröffentlichung zusammen mit Matthias Jantz erarbeitet. Das Manuskript sowie alle Darstellung darin wurden erstellt.

1 Einleitung

Der Energiehunger der Menschheit wächst und somit auch die Notwendigkeit bestehende Prozesse effizienter zu gestalten.¹ In Deutschland wurden 2020 rund 13 % des produzierten Stroms alleine für die Erzeugung von Licht verbraucht.^{2, 3} Seit der Elektrifizierung, während der sogenannten zweiten industriellen Revolution und durch die Einführung der von Edison erfundenen Glühlampe, hat sich die Erzeugung des Lichts mehrfach maßgeblich verändert. Erfindungen wie die Bogenlampe, die Halogenlampe oder Leuchtstofflampen markierten wichtige Errungenschaften im Bereich der Beleuchtungstechnologie. Heutzutage ist die Leuchtdiode (light-emitting diode, LED) die wichtigste Beleuchtungsquelle.⁴ Die erste kommerzielle LED wurde von Holonyak Jr. im Jahr 1962 entwickelt und emittierte rotes Licht.⁵ Weitere LED im sichtbaren Bereich des Lichts folgten in den kommenden Jahren, jedoch stellten blaue LED eine besondere Herausforderung dar. Diese resultierten vor allem aus der hohen Energie, welche für die Erzeugung des blauen Lichts nötig ist, aber auch aus der Schwierigkeit, Kristalle mit geringer Defektdichte zu erzeugen.⁶ Erst im Jahr 1993 konnte Nakamura erfolgreich eine blaue LED herstellen und damit den Zugang zum gesamten Bereich des sichtbaren Lichts und vor allem zu weißem Licht über die LED-Technologie ermöglichen.⁷ Hierfür erhielt er zusammen mit Akasaki und Amano 2014 den Nobelpreis für Physik.⁸ Neben den auf anorganischen Materialien basierenden LED entwickelten Tang und Van Slyke im Jahr 1987 die erste funktionsfähige organische Leuchtdiode (OLED).⁹ Die OLED-Technologie findet aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften wie geringer Arbeitsspannung, großem Betrachtungswinkel und hoher Flexibilität vor allem Einsatz im Bereich von Displays.¹⁰ Abseits davon finden OLED auch als Beleuchtungstechnologie durch ihre homogene Lichterzeugung und ihre potenzielle hohe Energieeffizienz Anwendung.¹¹ Weiterhin können OLED aufgrund ihrer variablen Verarbeitungsweisen auch im Kontext der Medizin benutzt werden.^{12, 13} Moderne OLED bestehen aus vielen Schichten. Im Zentrum der OLED befindet sich die Emitter-Schicht. In dieser befindet sich das emittierende Material, welches die lumineszenten Eigenschaften der OLED vorgibt. Aufgrund der molekularen Natur des Emissionsprozesses kann auf das gesamte Repertoire der organischen Chemie zur Optimierung der lumineszenten Eigenschaften zurückgegriffen werden.^{14, 15} Ähnlich wie bei der Entwicklung der LED-Technologie stellen besonders blaue Emitter-Systeme große Probleme dar. Vor allem hohe Effizienzen bei gleichzeitiger Stabilität der Emitter mit einem optimalen Farbbereich im blauen Bereich des sichtbaren Lichts sind schwierig zu realisieren. Dies resultiert aus den hohen Energien, welche benötigt werden, und den damit verbundenen Degradationsprozessen, um blaues Licht zu erzeugen.¹⁶⁻¹⁸ Aufgrund dieser Probleme werden oftmals energieineffiziente Emitter eingesetzt, welche jedoch höhere Stabilitäten aufweisen.¹⁷

1.1 Aufbau einer OLED

Ausgangspunkt für die Entwicklung der OLED war die Entdeckung der Elektrolumineszenz von organischen Materialien. Durch Anlegen einer elektrischen Spannung über zwei gegenüberliegende Elektroden an einem Einkristall, z.B. Anthrazen, kann eine Lumineszenz auftreten.¹⁹ An der einen Elektrode werden Elektronen aus dem Einkristall entfernt und auf der anderen Seite Elektronen eingefügt. Die Entfernung eines Elektrons wird oftmals als Lochinjektion beschrieben weshalb im Folgenden auf diesen Begriff zurückgegriffen wird. Nähern sich ein Elektron und ein Loch an werden sie über die Coulomb-Anziehung zusammengehalten und als Exziton bezeichnet.²⁰ Rekombinieren diese auf einem Molekül befindet sich dieses im angeregten Zustand und kann im idealen Fall strahlend unter Emission eines Photons zerfallen. Der erste Schritt in Richtung des OLED-Aufbaus, wie er heute bekannt ist, war die Einschicht-OLED entwickelt von Vincett *et al.* Diese bestand im Vergleich zu vorherigen Systemen nicht aus einem Anthrazen-Einkristall, sondern aus einer Glasplatte, auf welche zunächst Aluminium (welches zu Aluminiumoxid oxidiert wurde), dann die Anthrazen-Emitter-Schicht und letztendlich Gold aufgedampft wurde. Durch diesen Aufbau konnte die elektrische Spannung deutlich gesenkt werden (von weit mehr als 100V auf ca. 12V), jedoch wurden erhebliche Probleme mit der Elektroneninjektion und mit hohen Fallendichten festgestellt. Letztere bezeichnen die Dichte von Defekten in denen Ladungsträger „eingefangen“ werden. Hierdurch wurden die Effizienz und Lebensdauer deutlich gesenkt.²¹ Die Aufbauart eines OLED-Stacks aus verschiedenen Schichten wird auch heute noch eingesetzt, jedoch wurden weitere Schichten hinzugefügt. Tang und Van Slyke ergänzten eine weitere organische Schicht, welche keine Elektronen transportieren kann. Auf diese Weise kann verhindert werden, dass Elektronen das System durchlaufen, ohne dass es zur Emission kommt.⁹ Heutige Systeme besitzen meist mehrere Schichten, wobei der genaue Aufbau unterschiedlich sein kann. In Abbildung 1 ist der typische Aufbau dargestellt.

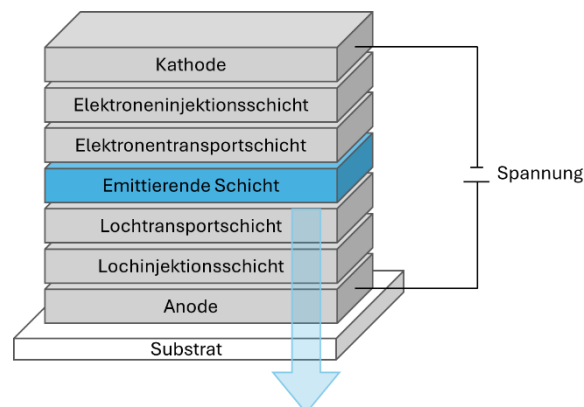


Abbildung 1: Typischer Aufbau eines OLED-Stacks, adaptiert aus der Arbeit von Bräse *et al.*²²

Neben den beiden Elektroden, der Lochtransportschicht (Hole Transport Layer, HTL) und der Emitter-Schicht (Emission Layer; EML), welche bereits aus dem Modell von Tang und VanSlyke bekannt sind, besitzen OLED-Stacks heute zusätzlich eine Lochinjektionsschicht (Hole Injection Layer, HIL), eine Elektronentransportschicht (Electron Transport Layer, ETL) und eine Elektroneninjectionsschicht (Electron Injection Layer, EIL).²³ Alle Schichten, außer die Elektroden, bestehen dabei meist aus organischen Halbleitern. Diese bestechen vor allem durch ihre Anpassungsfähigkeit, sodass fast alle gewünschten HOMO-LUMO-Lücken und somit Farben durch gezieltes Design erhalten werden können. Die HOMO-LUMO-Lücke entspricht dem energetischen Unterschied zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO). Dies ist vergleichbar mit dem Valenzband und dem Leitungsband in anorganischen Halbleitern. Durch Anlegen einer ausreichend großen Spannung werden an der Anode Elektronen aus den HOMO der organischen Moleküle der HIL entzogen. Um eine optimale Lochinjektion zu ermöglichen, sollte das Energieniveau der Moleküle dabei leicht unterhalb der Fermi-Energie der Anode liegen. An der Kathode werden Elektronen in die LUMOs der organischen Moleküle der EIL injiziert. Das Energieniveau der LUMOs sollte hierbei oberhalb der Fermi-Energie der Kathode liegen. Die beiden Schichten dienen demnach vor allem dazu, die Übertragung der Energie durch die Elektroden zu optimieren. Die HTL soll die formalen Löcher zur Emitter-Schicht transportieren, während die ETL die Elektronen zur Emitter-Schicht befördert. Es ist wichtig, die Leitfähigkeit der beiden Schichten möglichst ähnlich zu halten, damit es zur gleichmäßigen Injektion von Löchern und Elektronen kommt. Die Emitter-Schicht ist die entscheidende Schicht, in Bezug auf die Emissionseigenschaften, da sich in dieser die lumineszenten organischen Moleküle befinden. Die Emitter-Schicht besteht meist nicht nur aus den Emitter-Molekülen, sondern zusätzlich auch aus einem Matrix-Material, in welchem die Emitter-Moleküle eingebettet sind. Dies minimiert Lösch-Effekte. Durch die getrennte Erzeugung der Löcher und Elektronen ist deren Spin-Charakter nicht korreliert, woraus folgt, dass bei der Rekombination Exzitonen nach der Spin Statistik entstehen. Der Rekombinationsprozess eines Elektrons und eines Lochs kann als Zwei-Elektronen-System behandelt werden.²⁴ Die Kombination der beiden Spins führt zu insgesamt vier möglichen Spin-Zuständen. Drei dieser Zustände haben parallele Spins ($S=1$) und beschreiben die Triplett-Zustände, während ein Zustand antiparallele Spins ($S=0$) besitzt und somit den Singulett-Zustand beschreibt (siehe Abbildung 2).²⁵ Unter der Annahme statistisch gleicher Besetzungswahrscheinlichkeiten ergibt sich daher ein Verhältnis von 3:1, sodass etwa 75 % Triplett-Exzitonen und 25 % Singulett-Excitonen entstehen.^{22, 26, 27}

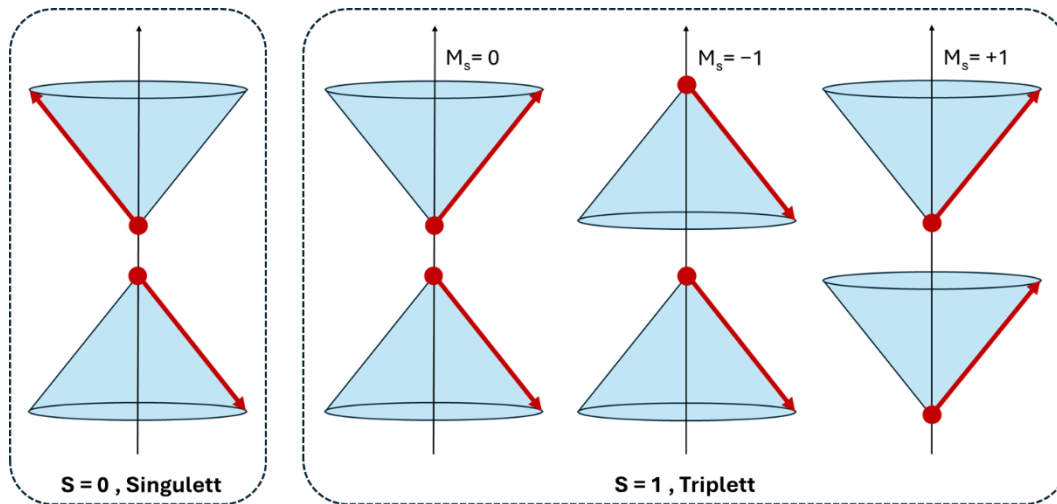


Abbildung 2: Mögliche Spinkombinationen in einem Zwei-Elektronen-System. Der Singulett-Zustand ist im linken Kasten dargestellt. Die individuellen Elektronenspins sind antiparallel ausgerichtet und kompensieren sich vollständig ($S=0$). Im rechten Kasten sind die Triplett-Zustände dargestellt. Die individuellen Elektronenspins sind parallel (jedoch nicht exakt) ausgerichtet und addieren sich ($S=1$). Die zugehörige magnetische Quantenzahl M_s wurde entsprechend zugeordnet. Die Darstellung wurde aus dem Lehrbuch „Physikalische Chemie“ von Atkins et al. adaptiert.²⁵

Die Effizienz einer OLED wird über die externe Quanteneffizienz (External Quantum Efficiency, EQE) angegeben, welche sich aus dem Verhältnis der emittierten Photonen und der injizierten Ladungsträger ergibt. Weiterhin kann die EQE auch als Produkt der unten erläuterten Faktoren errechnet werden (siehe Formel 1).

$$EQE = \eta_{rec} \times \eta_{spin} \times \eta_{rad} \times \eta_{out} = IQE \times \eta_{out} \quad (1)$$

Hierbei steht η_{rec} für die Effizienz der Elektronen-Loch-Paar-Rekombination und η_{spin} für den maximalen Anteil der Exzitonen, welcher strahlend zerfallen kann. Dies hängt von der Emitter-Klasse ab und wird in Kapitel 1.3 näher erläutert. Die Photolumineszenzquantenausbeute wird mit η_{rad} (oder ϕ_{PL}) angegeben und erreicht im Optimalfall den Wert 1. Sie beschreibt das Verhältnis zwischen der Anzahl der emittierten und absorbierten Photonen. Die Auskopplungseffizienz des Lichts wird mit η_{out} angegeben und beschreibt, wie viele der emittierten Photonen die OLED verlassen können. Für die Auskopplungseffizienz wird typischerweise ein Wert von 20 % erreicht, wobei die restlichen 80 % das Gerät aufgrund von Reflektion nicht verlassen können. Die ersten drei Wahrscheinlichkeiten lassen sich unter dem Begriff der internen Quantenausbeute (Internal Quantum Efficiency, IQY) zusammenfassen.^{16, 28, 29}

1.2 CIE-x,y-Farbraum

Die Farbe einer OLED spielt eine essenzielle Rolle. Da jedoch jeder Bildschirm eine Farbe ein wenig anders darstellt und auch jeder Mensch ein wenig anders wahrnimmt, ist es wichtig, ein einheitliches System für den Vergleich verschiedener Systeme zu finden. Die Internationale Beleuchtungskommission (Commission Internationale de l'Éclairage, CIE) hat hierfür bereits im Jahr 1931 eine Methode zur Verfügung gestellt.³⁰ Zur Ermittlung wurden aufwendige Experimente mit Probanden durchgeführt, welche aus drei Grundfarben (Wellenlänge: 436 nm, 546 nm und 700 nm) verschiedene vorgegebene Farben durch Kombination dieser reproduzieren sollten. Es handelt sich demnach um eine additive Methode dreier Grundfarben, wodurch ein sogenannter Tristimulus-Farbraum (Tri = drei; stimulus = Reize) erhalten werden kann. Das Auge verarbeitet Farbe ebenso in drei Bereichen durch unterschiedliche Zapfen, welche bei verschiedenen Wellenlängen unterschiedlich stark reagieren. Die so erhaltenen Daten wurden gemittelt und zu drei Funktionen umgewandelt, sodass jede Wellenlänge mithilfe dieser Funktionen aus der Sicht eines Normalbeobachters (eines durchschnittlichen Menschen) beschrieben werden kann. Da manche Farben nur durch negative Werte erhalten werden konnten, wurden diese linear transformiert und so die in Abbildung 3 (links) dargestellten Funktionen erhalten.

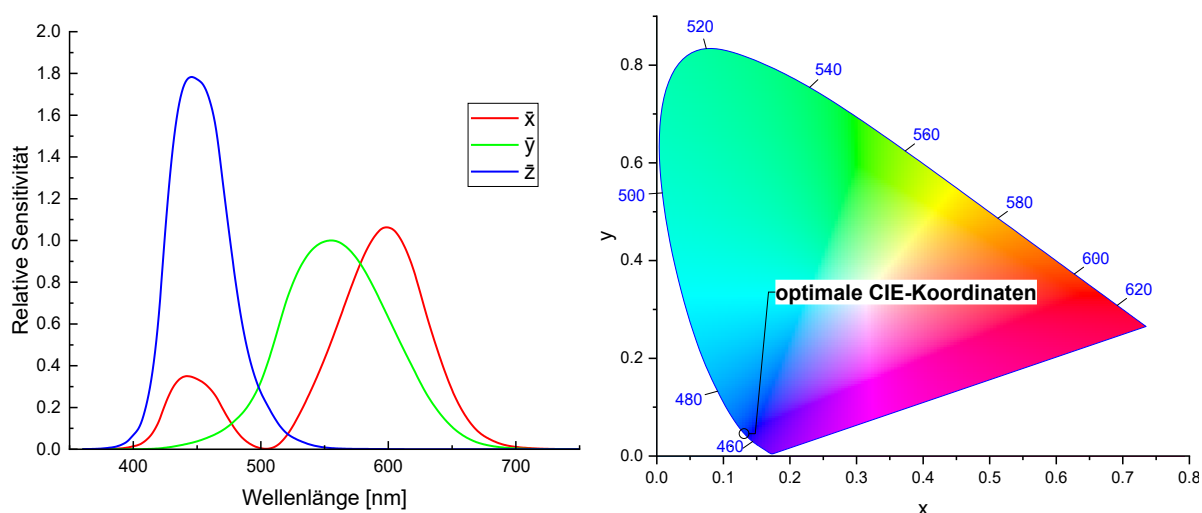


Abbildung 3: Links: Statistisch ermittelte CIE RGB Spektralwertfunktionen.³¹ Rechts: CIE-x,y-Farbraum.³²

Durch die Anwendung dieser Funktionen auf ein gemessenes Spektrum und einige mathematische Transformationen können so zwei Zahlenwerte (x,y) erhalten werden. Die Darstellung dieser in einem Farbraum wird als CIE-x,y-Farbraum bezeichnet und macht verschiedene Emitter-Systeme vergleichbar (siehe Abbildung 3 rechts). Für blaue Emitter wurden optimale CIE-Koordinaten im CIE 1931 Farbraum von 0,131/0,046 laut dem Standard Rec.2020 vorgegeben. Dies entspricht einer monochromatischen Lichtquelle mit einer Wellenlänge von 467 nm.¹⁷

1.3 Verschiedene Emitter-Klassen

Für das Verständnis der Funktionsweise eines Emitter-Moleküls ist eine Veranschaulichung aller im Molekül ablaufenden Prozesse essenziell. Eine typische Veranschaulichungshilfe hierfür ist das Jablonski-Diagramm. Dieses ist nach dem Physiker Aleksander Jabłoński benannt, welcher erstmals postulierte, dass es unterhalb des Singulett-Zustands noch einen weiteren Zustand geben muss, welcher für die beobachtete Phosphoreszenz verantwortlich ist.³³ Das Jablonski-Diagramm wurde bis zur heutigen Form vielfach erweitert und überarbeitet.³⁴⁻³⁶

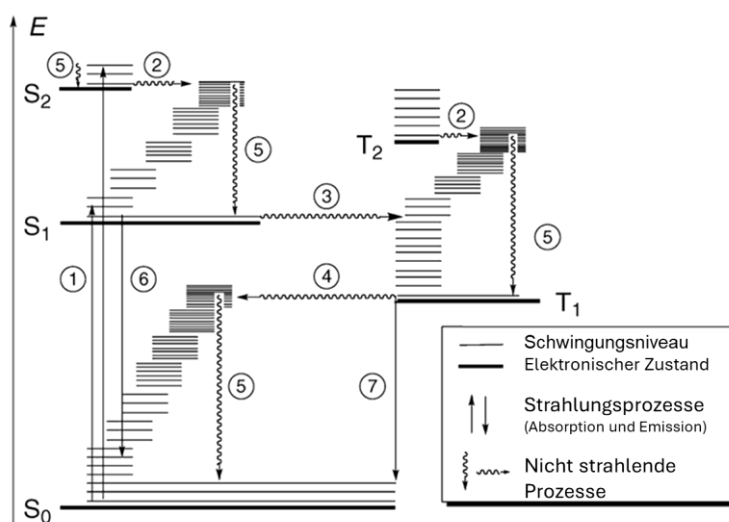


Abbildung 4: Darstellung eines Jabłoński -Diagramms.³⁷

Die verschiedenen Multiplizitäten (Singulett= S ; Triplett= T) sind in zwei getrennten Bereichen eingezeichnet. Der Grundzustand in organischen Verbindungen ist normalerweise ein Singulett-Zustand.³⁷ Durch die Absorption eines Photons mit passender Energie (1) wird ein Elektron in einen angeregten Zustand versetzt. In einer OLED wird dies über die angelegte Spannung erreicht. Das Elektron wird dabei meist aus dem HOMO in das LUMO überführt. Dies kann dann als Elektronen-Loch-Paar (Exziton) bezeichnet werden, da ein Loch (Defektelektron) in einem normalerweise besetzten Molekülorbital (MO) besteht und ein Elektron in einem normalerweise unbesetzten MO sitzt. Bei organischen Verbindungen mit großem aromatischen System, wie sie typischerweise bei Emittoren vorkommen, ist das HOMO meist ein π -Orbital und das LUMO fast immer ein antibindendes π -Orbital (π^* -Orbital).³⁸ Einen solchen Übergang bezeichnet man deshalb als $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang, während der angeregte Zustand, in dem sich das Molekül befindet, als $\pi\pi^*$ -Zustand bezeichnet wird. Die energetische Lage des Zustands entspricht dem Abstand der beiden beteiligten Orbitale. Bei optischer Anregung durch ein Photon mit passender Energie wird die Multiplizität nicht geändert, d. h. der Spin des Elektrons bleibt erhalten und somit sind die Spins der Elektronen antiparallel ausgerichtet. Die Multiplizität des Zustands wird mit einer „1“ für Singulett und einer „3“ für

Triplett, bei welchem die Spins der Elektronen parallel ausgerichtet sind, vor dem Zustand dargestellt (z. B. bezeichnet $^1\pi\pi^*$ den ersten angeregten Singulett-Zustand). Oftmals wird das Molekül in ein höheres Schwingungsniveau angeregt und kann durch Schwingungsrelaxation in das tiefste Schwingungsniveau des elektronisch angeregten Zustands gelangen (5). Dabei wird die Energie durch Kollisionen mit Umgebungsmolekülen wie z. B. dem Lösungsmittel abgegeben. Interne Konversion (internal conversion, IC) (2) ist ein strahlungsloser isoenergetischer Prozess, welcher ohne Änderung der Multiplizität stattfindet. Der Übergang zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen wird als Intersystem Crossing (ISC) (3) bezeichnet und ist ebenfalls isoenergetisch. Dabei kommt es zu einer Spin-Umkehr des angeregten Elektrons. Der umgekehrte Prozess wird als reverse Intersystem Crossing (rISC) (4) bezeichnet und ist ebenfalls isoenergetisch. Der strahlende Fluoreszenz-Prozess (6) findet meist aus dem ersten angeregten Singulett-Zustand (S_1) statt, wohingegen der strahlende Phosphoreszenz-Prozess (7) meist aus dem ersten Triplett-Zustand (T_1) erfolgt. Die Fluoreszenz und Phosphoreszenz sind die einzigen strahlenden Prozesse, alle anderen Prozesse sind dunkel. Die Beobachtung, dass die lumineszenten Prozesse vornehmlich aus den ersten angeregten Zuständen der jeweiligen Multiplizität stattfinden, wurde erstmals von Kasha formuliert und ist daher unter der Regel von Kasha bekannt.³⁹ Typische Zeitskalen für die beschriebenen Prozesse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Typische Zeitskalen photophysikalischer Prozesse in Lösung.³⁷

Prozess	Name	Zeitskala / s ⁻¹
1	Absorption	10^{-15}
2	Interne Konversion	10^{-12} – 10^{-6}
3	Interkombination	10^{-12} – 10^{-6}
4	Umgekehrte Interkombination	10^{-9} – 10^1
5	Schwingungsrelaxation	10^{-13} – 10^{-12}
6	Fluoreszenz	10^{-9} – 10^{-7}
7	Phosphoreszenz	10^{-6} – 10^{-3}

Anhand der im Molekül stattfindenden Prozesse kann die Effizienz eines Emitters ermittelt werden. Neben der Bestimmung der Quantenausbeute über die absorbierten und emittierten Photonen kann diese auch über alle strahlenden durch die nichtstrahlenden Ratenkonstanten berechnet werden.²³ Für die Berechnung der Fluoreszenzquantenausbeute (ϕ_{Flu} oder FQY, in Formel (1) als η_{rad} ausgedrückt) könnte dies beispielsweise wie folgt aussehen:

$$\phi_{Flu} = \frac{k_{RAD}}{(k_{RAD} + k_{ISC} + k_{IC} + \dots)} \quad (2)$$

Dabei wird der Anteil der Ratenkonstante des strahlenden Fluoreszenzprozesses (k_{RAD}) an allen anderen Ratenkonstante aller nichtstrahlenden Prozesse und sich selbst bestimmt.

1.3.1 Erste Generation

Bei den ersten eingesetzten Emitttern handelte es sich um Fluoreszenz-Emitter. Tang und Van Slyke nutzen Aluminium-tris(8-hydroxychinolin) (Alq_3) in der Emitter-Schicht.⁹ Der Emissionsprozess ist in Abbildung 5 dargestellt. Durch die Rekombination von Löchern und Elektronen in der Emitter-Schicht kommt es zur Anregung des Emitter-Materials. Wie zuvor beschrieben, werden dabei 25 % Singulett- und 75 % Triplett-Zustände angeregt. Fluoreszenz-Emitter wie das Alq_3 oder das oftmals eingesetzte Anthrazen können die Triplett-Zustände nicht strahlend verwerten.⁴⁰ Hierdurch wird die Effizienz der OLED allein durch den Emitter um 75 % verringert. Zusätzlich wird die Effizienz durch nichtstrahlende Prozesse minimiert. Bei Fluoreszenz-Emitttern sind hier vor allem das ISC (k_{ISC}) und nicht strahlende Prozesse wie die Interne Konversion (IC, k_{IC}) hervorzuheben.²⁸

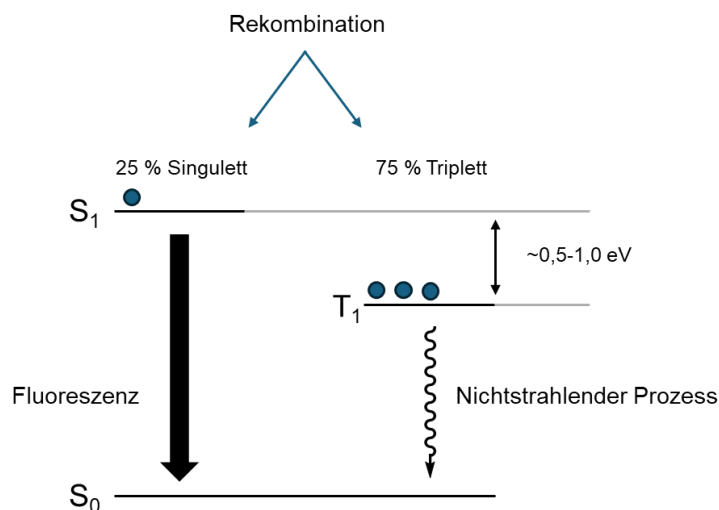


Abbildung 5: Emissionsprozess eines Fluoreszenz-Emitters innerhalb einer OLED.

Fluoreszenz-Emitter sind im Vergleich zu den folgenden Generationen besonders langlebig und weisen oftmals eine hohe Farbreinheit auf. Weiterhin bestehen blau lumineszierende Fluoreszenz-Emitter meist nur aus organischen, simplen Molekülen, was sie besonders attraktiv für kommerzielle Zwecke macht.¹¹ Heutzutage werden Fluoreszenz-Emitter vor allem noch für blaue OLED verwendet, welche durch Triplett-Triplett-Annihilation (TTA), d.h. zwei Triplett-Exzitonen können zu einem Singulett-Exziton rekombinieren, effizienter sind. In der

Theorie können bei hohen Stromdichten bis zu 62,5 % IQE (75 %/2 Triplett-Exzitonen + 25 % Singulett-Exzitonen) erreicht werden.^{27, 41}

1.3.2 Zweite Generation

Die zweite Generation der OLED-Emitter sind die Phosphoreszenz-Emitter. Der Emissionsprozess ist in Abbildung 6 dargestellt. Durch die geringe magnetische Interaktion in organischen Molekülen ist die Ratenkonstante der Phosphoreszenz klein und somit nicht nützlich für OLED-Anwendungen,^{37, 42} jedoch kann durch den Einsatz von Schweratomen (Schweratom-Effekt) die Spin-Bahn-Kopplung (spin orbit coupling, SOC) deutlich erhöht werden.⁴³ Dies sorgt dafür, dass sowohl die Singulett- als auch die Triplett-Exzitonen für die Phosphoreszenz genutzt werden können und somit eine IQE von theoretisch 100 % möglich ist.^{44, 45} Baldo *et al.* stellten bereits 1999 einen effizienten Emitter (tris(2-phenylpyridin)iridium, Ir[ppy]₃) auf Grundlage dieses Emissions-Mechanismus vor.^{43, 46}

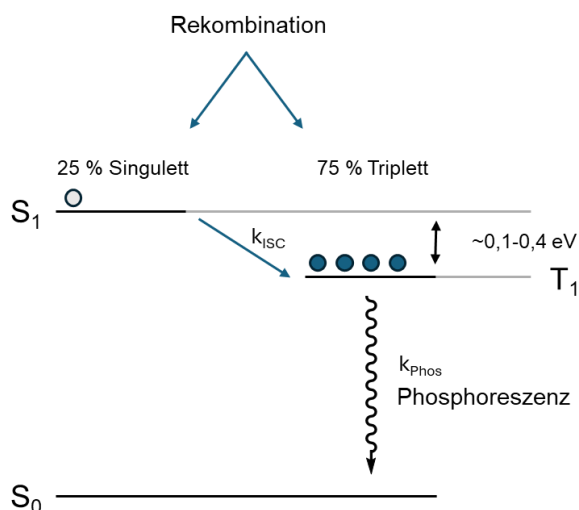


Abbildung 6: Emissionsprozess eines Phosphoreszenz-Emitters innerhalb einer OLED.

Die Ratenkonstante für das ISC ist in diesem Fall größer als die der Fluoreszenz, sodass es zu einer vollständigen Umwandlung in den energetisch günstigeren Triplett-Zustand kommt. Von dort aus relaxiert der Emitter strahlend in den Grundzustand. Phosphoreszenz-Emitter haben sich als effiziente Emitter für grüne und rote OLED etabliert, jedoch sind blau leuchtende OLED mit dieser Emitter-Klasse aufgrund von niedrigen Lebenszeiten und unzureichenden Farbkoordinaten noch immer kommerziell nicht kompetitiv.^{17, 26, 47} Dabei ist vor allem die Metall-Ligand-Bindung hervorzuheben, die bei den hohen Anregungsenergien, welche für Blau-Emitter benötigt wird, nicht stabil genug ist.^{17, 48} Weiterhin ist aufgrund der Verwendung von kostbaren Edelmetallen eine Weiterentwicklung sinnvoll.^{49, 50}

1.3.3 Dritte Generation

Als dritte Generation der Emitter werden die thermisch induzierten verzögerten Fluoreszenz-Emitter (thermally activated delayed fluorescence emitter, TADF-Emitter) bezeichnet. Der Emissionsprozess ist in Abbildung 7 dargestellt. Bei TADF-Emittern handelt es sich um Fluoreszenz-Emitter, welche in der Lage sind, Triplett- in Singulett-Exzitonen umzuwandeln. Der Triplett-Zustand befindet sich dabei energetisch geringfügig unter dem Singulett-Zustand (meist $<0,1$ eV).¹⁴ In organischen Molekülen ist dies ohne gezielte Optimierung meist nicht der Fall. Durch thermische Anregung kann der Triplett-Zustand in den Singulett-Zustand übergehen (rISC) und somit eine IQE von theoretisch 100 % erreichen. Dabei kommt es zunächst zu einer direkten Emission der Singulett-Exzitonen und anschließend über einen längeren Zeitraum (Mikrosekunden) zur verzögerten Fluoreszenz der Triplett-Exzitonen. Die erste funktionsfähige OLED aus dieser Klasse von Emittern, welche ein Organo-Zinn-Komplex enthielt, wurde 2009 von Adachi *et al.* vorgestellt.⁵¹ Im Jahr 2012 stellte seine Gruppe außerdem einen rein organischen TADF-Emitter vor.¹⁴

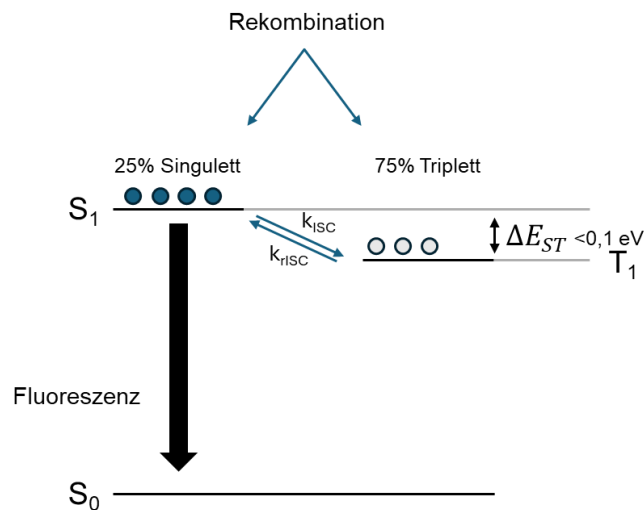


Abbildung 7: Emissionsprozess eines TADF-Emitters innerhalb einer OLED.

Damit die Konversion der Triplett-Exzitonen hinreichend schnell erfolgt, muss die Energiedifferenz (ΔE_{ST}) zwischen dem niedrigsten Singulett- und Triplett-Zustand gering sein. Die beiden Größen können über Formel (3) miteinander verbunden werden.

$$k_{rISC} = A \times e^{\left(-\frac{\Delta E_{ST}}{k_B T}\right)} \quad (3)$$

Hierbei steht A für den Frequenz-Faktor, k_B für die Boltzmann-Konstante und T für die Temperatur. Weiterhin entspricht ΔE_{ST} dem doppelten Austauschwechselwirkungsanteil, welcher vom Überlappungsintegral der Elektronen- und Lochdichten abhängt.^{52, 53} Das

bedeutet, wenn die Dichten räumlich getrennt sind, ist ΔE_{ST} klein.⁴⁹ Die Strategie zur Erreichung eines solchen Zustands ist die Separation der Elektronen- und Lochdichten in einem π -System auf verschiedene Teile des Moleküls, welche auf diese Weise durch Verdrillung weniger interagieren können (Donor-Akzeptor-TADF-Emitter). Nähert sich die Verdrillung dieser 90° an, wird ΔE_{ST} klein. Daraus resultiert jedoch ebenfalls, dass sich auch die Ratenkonstante der Fluoreszenz verringert, da diese mit der Überlappung der Dichten korreliert.⁵⁰ Weiterhin zeigen Donor-Akzeptor-TADF-Emitter oftmals breite Emissionsspektren.^{54, 55} Ein wohlüberlegtes Moleküldesign ist notwendig, um sowohl hohe Ratenkonstanten als auch ein kleines ΔE_{ST} zu erhalten und ein gutes Farbbild zu erzielen.^{15, 49}

Neben den Donor-Akzeptor-TADF-Emittern kann die Separation der Dichten auch durch Multiresonanz (MR) erfolgen. Durch Einbau von Stickstoff- und Bor-Atomen alternieren die Dichten des HOMO und LUMO im Molekül, sodass die Überlappung dieser verringert und somit auch ΔE_{ST} gering wird (siehe Abbildung 8). Es wird oftmals auch vereinfacht von der Separation von den HOMO und LUMO gesprochen.⁵³

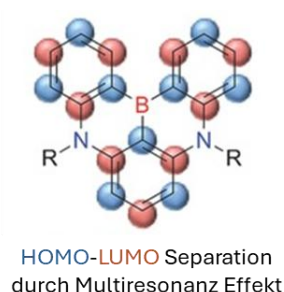


Abbildung 8: Struktur des DABNA-Moleküls von Hatakeyama *et al.* Lokalisierte und räumlich getrennte HOMO und LUMO sind blau und rot markiert.⁵⁵

MR-TADF-Emitter können auch eine maximale IQE von 100 % erreichen. Außerdem besitzen sie durch ihre starre Struktur sehr schmale Emissionsbanden.^{54, 55} Durch die Separation der Orbitale ist bei MR-TADF-Emittern die Ratenkonstante des rISC klein, sodass Triplett-Zustände langlebig werden und es zu verminderten Arbeitszeiten des OLED-Geräts kommen kann.⁵⁶ Ein anderer Weg, die Problematik zwischen kleinen ΔE_{ST} und damit einhergehenden kleinen Strahlenratenkonstanten zu umgehen, stellt die sogenannte Hyperfluoreszenz dar. Hierbei fungiert das TADF-Molekül nicht als Emitter, sondern nur als Transformator der Triplett- zu Singulett-Exzitonen, welche anschließend die Energie über Förster Resonanzenergietransfer (FRET) an einen Fluoreszenz-Emitter übertragen.⁵⁷ In der Literatur wird diese Kombination auch oft als Emitter der vierten Generation bezeichnet.

1.3.4 „Hot Exciton“: Emitter der nächsten Generation

Ma *et al.* haben im Rahmen ihrer Publikation im Jahr 2013 den Begriff der heißen Exzitonen (vom englischen hot exciton) etabliert.^{58, 59} Dabei kommt es nicht wie bei TADF-Emittern zu einem rISC zwischen dem ersten Singulett-Zustand und dem energetisch niedrigerem ersten Triplett-Zustand, sondern zu einem rISC zwischen einem Singulett-Zustand und einem energetisch höher liegenden höherem Triplett-Zustand (T_n). Dabei können zwei Mechanismen unterschieden werden: A) rISC in höheren Singulett- und Triplett-Zuständen, welche sich energetisch nahe sind, mit anschließender IC zum strahlenden Singulett-Zustand oder B) rISC zwischen dem zweiten oder höheren Triplett-Zustand und dem strahlenden Singulett-Zustand, wobei der Triplett-Zustand innerhalb einiger $k_B T$ liegt.^{50, 58, 60, 61} Es wird dabei ein höherer Triplett-Zustand gewählt, da T_1 , der Erweiterung der Hund'schen Regel folgend, unterhalb des S_1 -Zustands liegt.^{38, 62} Weiterhin ist es an dieser Stelle wichtig zu erwähnen, dass auch in OLED anderer Generationen zunächst meist höhere Zustände besetzt werden, welche jedoch durch IC schnell in die relevanten Zustände übergehen. Daher wurden diese in Abbildung 5, Abbildung 6 und Abbildung 7 vernachlässigt. Die Emissionsprozesse der „hot exciton“-Emitter sind in Abbildung 9 dargestellt. Beide Prozesse können eine theoretische IQE von 100 % erreichen.

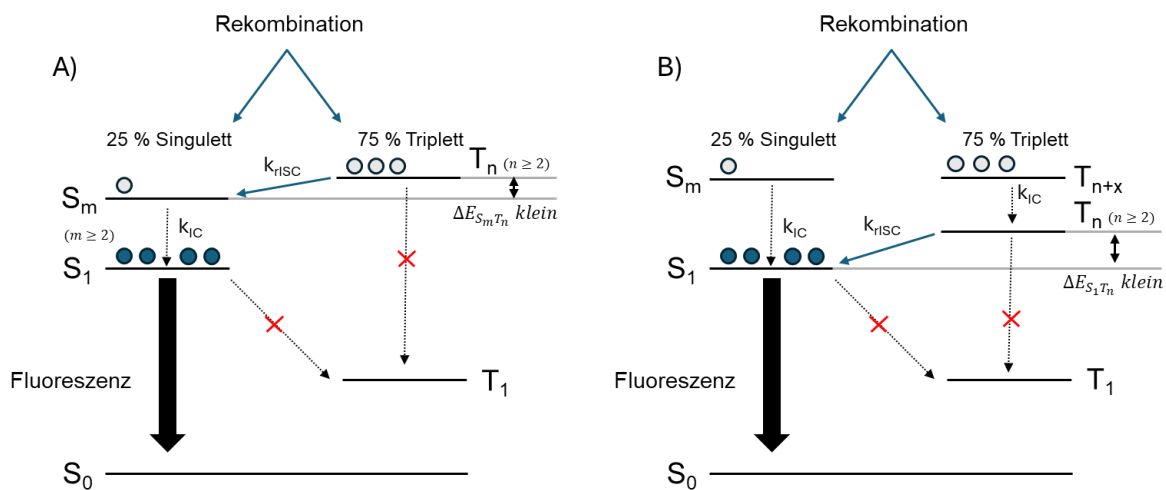


Abbildung 9: Mögliche Emissionsprozesse eines „hot exciton“-Emitters. A) rISC in einem höheren Triplett-Zustand und anschließende Relaxation in den strahlenden Singulett-Zustand; B) die angeregten Zustände relaxieren zunächst über IC in niedrigere Zustände, bevor die angeregten Triplett-Zustände über rISC in den energetisch günstigeren strahlenden Singulett-Zustand übergehen.

Ma *et al.* wollten hierbei das Grundproblem der kleinen Fluoreszenz-Ratenkonstante bei kleinem ΔE_{ST} von TADF-Emittern vermeiden und verfolgten daher die zwei oben beschriebenen Mechanismen. Bei Prozess A wird nicht der Abstand zwischen S_1 und T_1 optimiert, sondern zwischen S_m und T_n ($m \geq 2$, $n \geq 2$). Dadurch kommt es nicht zur Verringerung der Ratenkonstante der Strahlung, welches das Hauptproblem bei TADF-Emittern darstellt.

Im Prozess B wird kein minimaler Abstand zwischen S_1 und T_n ($n \geq 2$) gewählt, stattdessen wird S_1 leicht energetisch begünstigt. Hierdurch wird die Gleichgewichtseinstellung auf den strahlenden Zustand verschoben. Emitter, welche Mechanismus B folgen, werden im Folgenden als HIGHrISC-Emitter bezeichnet.⁶⁰ Bei beiden Prozessen ist es wichtig, dass die IC der Triplett-Zustände bedeutend langsamer ist als das rISC. Dies wird durch einen großen energetischen Abstand zwischen T_n und T_{n-1} erreicht. Weiterhin sollte das ISC vom strahlenden Singulett- in den T_1 -Zustand langsam sein.⁵⁰ In einem Review hat die Arbeitsgruppe von Ma Design-Vorschläge für „hot exciton“- bzw. HIGHrISC-Verbindungen vorgestellt. Diese besagen, unterstützt von quantenchemischen Rechnungen, dass eindimensionale annelierte Ringe wie Anthrazen die benötigten elektronischen Eigenschaften besitzen.⁶³ Weiterhin empfehlen Ma *et al.*, Heteroatome wie Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel in die Verbindung einzubauen, da dadurch die Eigenschaften der angeregten Zustände verändert werden können. Diese besitzen freie Elektronenpaare, welche einen n-Orbitalcharakter zu höheren angeregten Zuständen hinzufügen können. Der Übergang vom Triplett- in das Singulett-Regime wird nach der Regel von El-Sayed deutlich beschleunigt, wenn es zu einem Wechsel des Zustandscharakters kommt (z. B. $^3n\pi^* \rightarrow ^1\pi\pi^*$).⁶⁴ In Abbildung 10 sind zwei Emitter nach dem oben beschriebenen Design dargestellt. Eine OLED mit **PAIDO** zeigt dabei eine $EQE_{\max}$ von 8,8 % und eine sehr hohe Exzitonon-Nutzung (Exziton utilization efficiency, EUE) von bis zu 94 % bei geringer FQY von 48 %. **PAIDO** besitzt eine Phenanthroimidazol- und eine π -verbrückte Anthrazen-Gruppe, welche für ihre „hot exciton“-Eigenschaften bekannt sind, sowie einen Indanon-Ring. Dieser sorgt für den oben beschriebenen n-Orbitalcharakter und somit für eine effektive Spin-Orbit-Kupplung. Die Geschwindigkeitskonstante des rISC vom T_2 - in den S_1 -Zustand beträgt hierbei $1,6 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$.⁶⁵

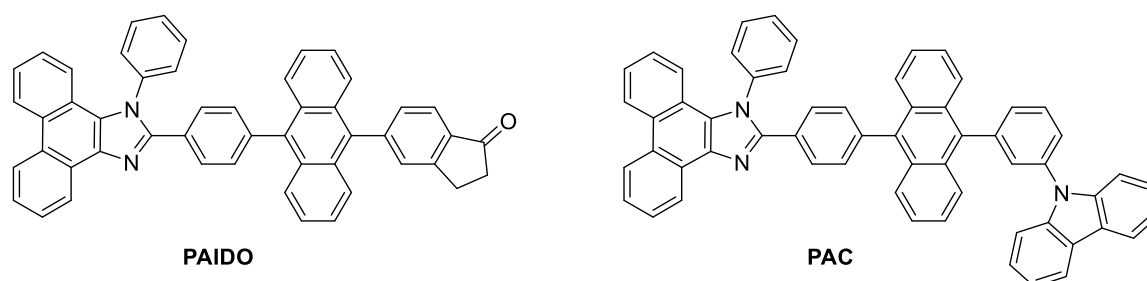


Abbildung 10: Strukturen der HIGHrISC-Emitter **PAIDO** und **PAC** mit hohen EQE im blauen Spektralbereich.

Eine OLED mit **PAC** als Emitter zeigte ebenfalls hohe $EQE_{\max}$ von 10,5 %. Weiterhin wurde nur ein geringer Effizienz-Abfall bei hohen Leuchtdichten ($>1000 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$) festgestellt. Neben der geringen FQY von 48 % im Film muss auch hier die EUE hoch sein.⁶⁶

Der „hot exciton“-Emissionsprozess lässt sich auf verschiedene Weisen nachweisen. Dabei haben alle Methoden gemeinsam, dass die Probe zunächst in einen höheren Triplett-Zustand versetzt wird. Unterschiede bestehen dabei vor allem in der Art der Anregung des höheren Triplett-Zustands, da dieser nicht direkt angeregt werden kann. Kobayashi *et al.* zeigten im Jahr 1976 anhand von Anthrazen und Derivaten hiervon, dass es möglich ist, durch zweifache Absorption von Photonen Moleküle in höhere Triplett-Zustände anzuregen und die Effizienz des rISC-Prozesses zu bestimmen. Die elektronischen Prozesse innerhalb des Moleküls sind in Abbildung 11 (A) dargestellt. Hierfür wird die Probe zunächst mit einem Laser angeregt und dann nach einer bestimmten Verzögerungszeit mit einem zweiten Laserpuls mit geringerer Energie bestrahlt. Durch den ersten Laser wird die Probe in den angeregten S_1 -Zustand versetzt (1). Die Probe kann dann entweder direkt strahlend relaxieren oder durch ISC in den niedrigsten Triplett-Zustand zerfallen (2). Dieser langlebige Zustand wird anschließend durch den zweiten Laserpuls in den höheren Triplett-Zustand angeregt (3). Durch rISC zerfällt dieser schließlich wieder in den strahlenden S_1 -Zustand (4), dessen verzögerte Fluoreszenz dann gemessen werden kann.^{67, 68}

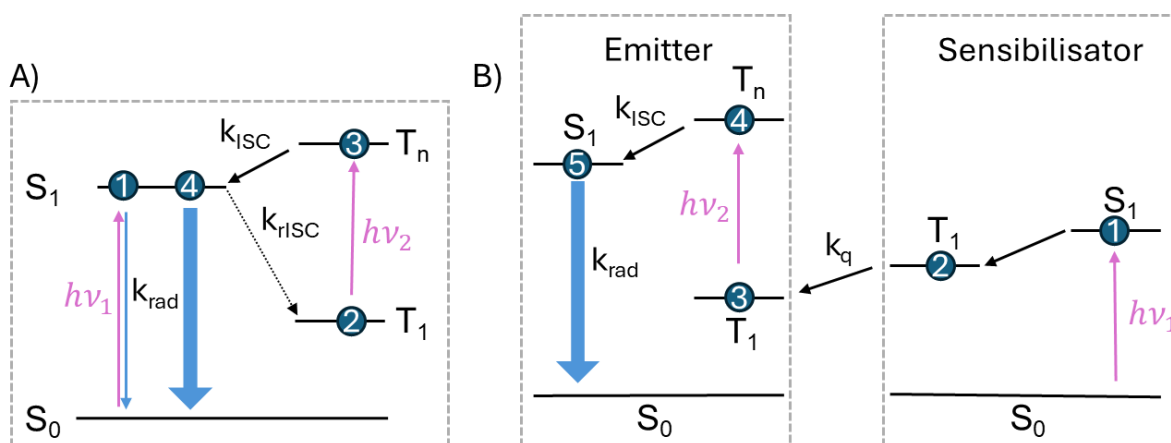


Abbildung 11: Darstellung der elektronischen Prozesse beim HIGHrISC-Nachweis. A) Aufbau mit zwei Lasern ohne zusätzlichen Sensibilisator. B) Aufbau mit zwei Lasern und zusätzlichem Sensibilisator zur Anregung des Moleküls. k_q beschreibt die Ratenkonstante des Dexter-Transfers.

Diese Methode setzt jedoch voraus, dass der T_1 -Zustand ausreichend durch ISC besetzt werden kann. Ist die Ratenkonstante zu gering (z. B. durch eine sehr große ΔE_{ST}), kann es dazu kommen, dass der Triplett-Zustand nicht ausreichend besetzt wird.

Es ist möglich, dies durch einen Sensibilisator in der Lösung zu umgehen, welcher den T_1 -Zustand des Emitters direkt anregt. Die elektronischen Prozesse innerhalb des Moleküls sind in Abbildung 11 (B) dargestellt. Der Sensibilisator wird hierfür zunächst in den S_1 -Zustand angeregt (1) und zerfällt über ISC in seinen ersten Triplett-Zustand (2), welcher energetisch etwas oberhalb des T_1 -Zustands des Emitter-Moleküls liegen sollte und diesen dadurch

effektiv über einen Dexter-Transfer anregen kann (3). Die Lösung wird anschließend ebenfalls mit einem zweiten Laser bestrahlt, wodurch die Emitter-Moleküle im T_1 -Zustand ein Photon absorbieren und in einen höheren Triplet-Zustand angeregt werden (4). Durch rISC in den strahlenden Singulett-Zustand (5) und anschließender Lumineszenz relaxiert das Molekül in den Grundzustand.⁶⁶ Diese Methode bietet den Vorteil, dass sowohl die Energie zur Anregung des Sensibilisators als auch die Energiedifferenz zwischen T_1 - und T_n -Zustand geringer ist als die benötigte Energie zum Anregen des S_1 -Zustandes des zu untersuchenden Moleküls. Dadurch wird die Auswertung des Experiments erleichtert. Nachteilig ist hierbei, dass zwei Laser benötigt werden, wodurch ein aufwändiger Versuchsaufbau notwendig ist.

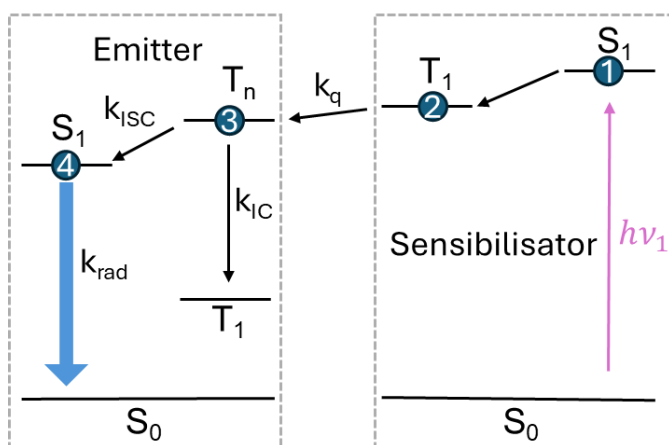


Abbildung 12: Darstellung der elektronischen Prozesse beim HIGHrISC-Nachweis. Aufbau mit nur einem Laser mit zusätzlichem Sensibilisator zur Anregung des Moleküls. k_q beschreibt die Ratenkonstante des Dexter-Transfers (adaptiert aus der Arbeit von Thom *et al.*⁶⁰).

Eine weitere Methode ist die direkte Anregung des T_n -Zustands des Emitter-Moleküls durch einen Sensibilisator. Die elektronischen Prozesse innerhalb des Moleküls sind in Abbildung 12 dargestellt. Ähnlich wie in der Methode zuvor, wird der Sensibilisator angeregt (1), welcher dann in seinen Triplet-Zustand (2) zerfällt und das Emitter-Molekül über einen Dexter-Transfer anregt (3). Durch rISC wird das Elektron in den strahlenden Singulett-Zustand überführt (4).⁶⁰⁶⁹ Dieser Aufbau ermöglicht es, den Mechanismus ohne einen zweiten Laser nachzuweisen. Nachteilig ist jedoch, dass die Anregung des Sensibilisators oftmals auch das Emitter-Molekül anregt und es hierdurch sowohl zu direkter als auch verzögerter Fluoreszenz kommt. Dies erschwert die Analyse des Experiments.

1.4 Acridone

Die von der Forschungsgruppe um Ma etablierten Verbindungen **PAIDO** und **PAC** bauen auf einem Anthrazen-Ring als lumineszentes Grundgerüst auf, welcher Donor- und Akzeptor-Substituenten trägt. Ein anderer Ansatz wäre, die Donor- und Akzeptor-Einheit in den Anthrazen-Ring einzubauen. Ein Beispiel hierfür ist der aktuelle Rekordhalter im Bereich der Effizienz für tiefblaue Emitter mit einer EQE von 43,9 %, welcher als lumineszenten Baustein ein Xanthon verwendet.⁷⁰ Ein anderes Beispiel hierfür ist das Acridon (siehe Abbildung 13).

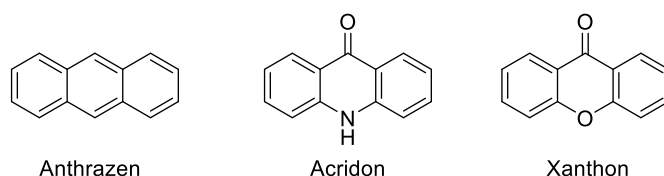


Abbildung 13: Struktur von Anthrazen, Xanthon und Acridon

Die Anthrazen-ähnliche Verbindung besitzt ebenfalls drei Ringe, wobei der zentrale Ring ein 4-Pyridon-Ring ist (siehe Abbildung 13). Im Labor wurde ein Acridon-Derivat erstmals von Friedrich Jourdan im Jahr 1885 synthetisch hergestellt und als solches erkannt.⁷¹ In der Natur können Acridon-Derivate in vielen Rautengewächsen gefunden werden. Es sind bereits über 270 verschiedene Acridon-Alkaloide identifiziert worden, welche meist als Metabolide fungieren.⁷² Sie zeigen verschiedenste biologische Aktivitäten wie Zytotoxizität und Antikrebsaktivität,⁷³⁻⁷⁵ antimikrobielle Aktivität,⁷⁶⁻⁷⁸ antiparasitäre Wirkung⁷⁹⁻⁸¹ und Enzym-Inhibition.^{82, 83} Synthetische Derivate mit verbesserten pharmazeutischen Eigenschaften der bekannten Alkaloide spielen eine bedeutende Rolle in der Acridon-Forschung.⁸⁴⁻⁸⁶ Bereits in den frühen Publikationen von Jourdan wird die starke blaue bis grüne Fluoreszenz des Stoffes erwähnt.⁷¹ Aufbauend auf den lumineszenten Eigenschaften des Acridons wurden verschiedene Anwendungsgebiete erprobt. Fukuzumi und Ohkubo zeigten beispielsweise, dass es möglich ist, über die Verschiebung des Emissionsmaximums die Lewis-Säuren-Azidität von Metall-Salzen zu bestimmen.⁸⁷ Vielfach finden Acridone außerdem Anwendung in der Forschung für den Einsatz als Bio-Sonden zur Detektion einer Bindung eines Zielmoleküls.⁸⁸⁻⁹⁰ Weiterhin sind Acridone im Feld der TADF-Emitter vielfach erprobt worden – vor allem die Kombination aus Carbazol-Donoren und Acridonen wurde vielfach erforscht.⁹¹⁻⁹⁵ Neben den Carbazolen sind auch häufig Dimethylacridine als Donoren eingesetzt worden.^{96, 97} Besonders großen Erfolg verzeichneten dabei Acridone mit Carbazol-Substitution sowie einem Pyridin-Substituten am Stickstoff. Durch letzteren wird die Struktur starrer, wodurch die nicht-strahlenden Prozesse deutlich verringert werden. EQE bis zu 34,7 % konnten mit diesem Design erzielt werden.⁹⁸⁻¹⁰⁰ Werden zwei Acridon-Ringe miteinander verbunden, ist es darüber hinaus möglich, MR-TADF-Verbindungen zu erhalten, welche hohe EQE zeigen (siehe

Abbildung 14, rechts).^{101, 102} Neben der Verwendung aufgrund ihrer lumineszenten Eigenschaften finden Acridone auch Anwendung als Host-Materialien.^{103, 104} Jin und Fang zeigten, dass die Nutzung des ESIPT-Mechanismus (excited-state intramolecular proton transfer) der Keto-Enol-Tautomerie für Host-Materialien möglich ist, indem sie den Acridon-Ring in 1. und 2. Position mit Indol fusionierten (siehe Abbildung 14, links).¹⁰⁵

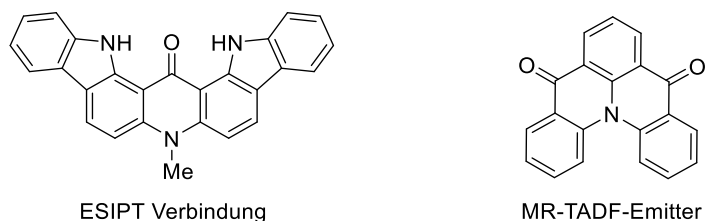


Abbildung 14: Beispiele für eine ESIPT-Verbindung und einen MR-TADF-Emitter auf Basis von Acridonen

Acridone wurden ebenfalls als Sensibilisatoren erprobt. Ein Beispiel hierbei ist die Kombination mit Lanthanoid-Emittern, welche im orangenen bis Nahinfrarotbereich emittieren.^{106, 107} Weiterhin ist es möglich, Acridone als Photoinitiator für den 3D-Druck einzusetzen.¹⁰⁸

1.4.1 Elektronische Struktur des Acridons

Der Anwendungsbereich von Acridonen im Feld der organischen Halbleiter hängt maßgeblich von der elektronischen Struktur ab. Deshalb ist es sinnvoll, sich diese im Detail anzusehen und von dort aus zu optimieren. Vor allem die ersten zwei angeregten Singulett- und Triplett-Zustände sind entscheidend. In zwei verschiedenen Publikationen der Marian-Gruppe wurden die 0-0 Energien von Acridon und dem *N*-Methylacridon (NMA) im Vakuum untersucht (siehe Abbildung 15). Anhand dieser Energien wird klar, dass sowohl das methylierte als auch das nicht-methylierte Acridon unter diesen Bedingungen nur schwach fluoreszieren. Nach der optischen Anregung in den $^1\pi\pi^*$ -Zustand (S_2) kommt es entweder zum ISC in den $^3n\pi^*$ -Zustand (T_2) und anschließend zum IC in den niedrigsten Triplett-Zustand oder es kommt zunächst zur IC in den $^1n\pi^*$ -Zustand (S_1) und anschließend zum ISC in den $^3\pi\pi^*$ -Zustand. Aufgrund der Änderung des Orbitalcharakters handelt es sich bei beiden ISC um El-Sayed erlaubte Prozesse, welche meist schneller ablaufen als die Fluoreszenz. Beide Wege führen zur effektiven Unterdrückung der Lumineszenz und überführen fast die gesamte Energie in den Triplett-Zustand.^{109, 110}

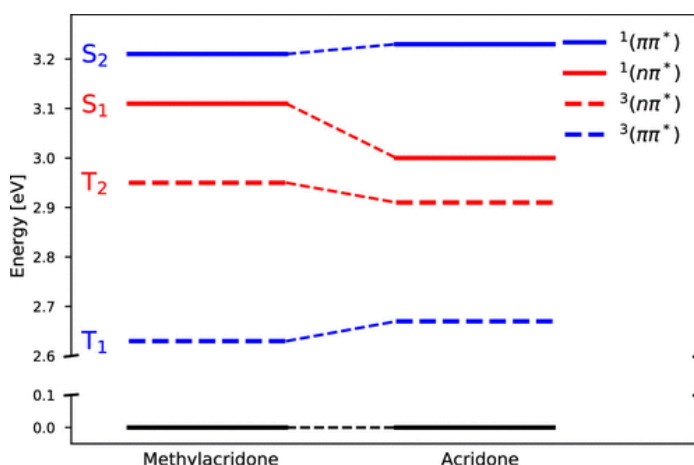


Abbildung 15: Gegenüberstellung der 0-0 Energien der niedrigsten Triplett- und Singulett-Zustände: Links sind die Werte für das Methylacridon und rechts für das unsubstituierte Acridon im Vakuum dargestellt (Entnommen aus der Arbeit von Meissner *et al.*¹⁰⁹).

Siegmund und Bending zeigten jedoch, dass die Anordnung der Zustände beim Acridon maßgeblich von der Umgebung beeinflusst wird. Sie stellten fest, dass die FQY von der Stärke der elektronenziehenden Eigenschaften des Lösungsmittels abhängt und mit ihrer Steigerung höhere Quantenausbeuten einhergehen. Laut Siegmund und Bending handelt es sich hierbei nicht um normale Solvatochromie-Effekte. Stattdessen gehen sie davon aus, dass die Zustände mit $n\pi^*$ -Charakter stärker durch die elektronenziehenden Eigenschaften des Lösungsmittels beeinflusst werden als solche mit $\pi\pi^*$ -Charakter.¹¹¹ Durch die Interaktion der freien Elektronenpaare des Acridons mit der Umgebung werden die Zustände mit

n-Orbitalcharakter (S_1 und T_2) energetisch angehoben, wodurch die Desaktivierungswege der Lumineszenz unterdrückt werden.

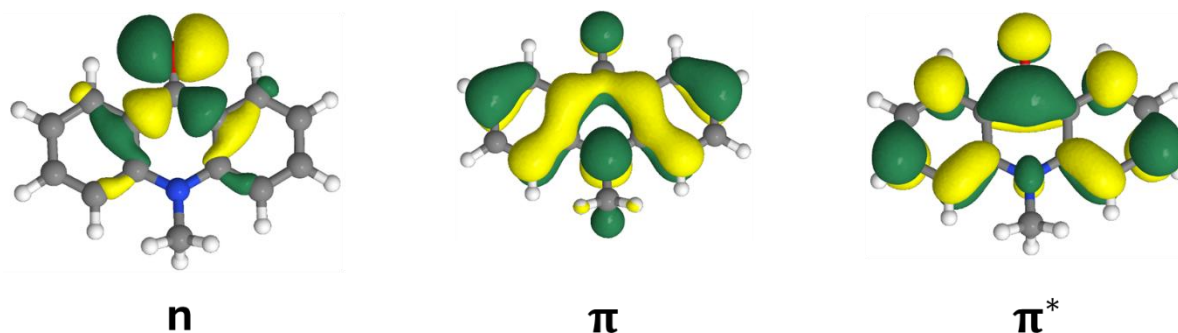


Abbildung 16: Darstellung der BHLYP-Molekülorbitale, welche in den niedrigsten elektronischen photophysikalischen Prozessen eine Rolle spielen (adaptiert aus der Arbeit von Meissner *et al.* ¹⁰⁹).

Anhand der an den Übergängen hauptsächlich beteiligten Orbitale von NMA lässt sich dieser Effekt verdeutlichen (siehe Abbildung 16). Das n-Orbital ist vor allem auf der Carbonyl-Gruppe lokalisiert und wird durch elektronenziehende Lösungsmittel stabilisiert, wodurch die $n\pi^*$ -Zustände energetisch angehoben werden. Weiterhin kommt es durch die Interaktion mit der Carbonyl-Gruppe des Acridon-Grundgerüsts zu einer leichten bathochromen Verschiebung der Emission, da auch die anderen Orbitale Beiträge auf dem Sauerstoff besitzen. In vielen Publikationen ist dieses Phänomen untersucht worden. Beispielsweise beobachteten Fukuzumi und Obkubo, dass die Lebenszeit der Fluoreszenz von Acridonen bei Interaktion mit Metall-Salzen stieg. Anhand dieser Veränderung konnten sie die Lewis-Acidität der Salze bestimmen.⁸⁷ In einer Reihe von Publikationen haben Mitsui und Oshima den Einfluss von Wasserclustern um das Acridon untersucht. Sie stellten fest, dass die Bindung eines einzigen Wassermoleküls die FQY von $4 \cdot 10^{-4}$ auf 0,08 ansteigen lässt, was einer 200-fachen Zunahme entspricht. Die maximale gemessene Quantenausbeute eines Wasserclusters entsprach 0,88, wobei ebenfalls WBB zum freien Elektronenpaar des Stickstoffs im Acridon aufgebaut werden.¹¹²⁻¹¹⁴ Jantz *et al.* zeigten, dass es möglich ist, hohe Quantenausbeuten in unpolaren Lösungsmitteln durch Zugabe des Wasserstoffbrückenbindungs-Donors (hydrogen bond donor, HBD) 1,3-Bis(3,5-(trifluormethyl)phenyl)harnstoff (Schreiner-Katalysator) zu erhalten. Hierbei konnte eine Steigerung der FQY um das 9-fache erreicht werden (von 0,06 auf 0,58).¹¹⁵ Die Interaktion der WBB kann hierbei über die wasserfreien ^1H -NMR-Spektren verfolgt werden, indem die Gemische mit den Reinstoffen verglichen werden (siehe Abbildung 17). Dabei kommt es durch die Interaktion der beiden Stoffe zu einer Verschiebung der aromatischen Protonensignale des Acridons, der aromatischen Protonensignale des Harnstoff-Rests und der Harnstoff-Protonensignale, wodurch die WBB bewiesen werden kann. Weiterhin war es auch möglich,

Co-Kristalle des NMA mit Schreiner-Katalysator zu erzeugen, welche ebenfalls einen starken Anstieg der FQY zeigten.¹¹⁵

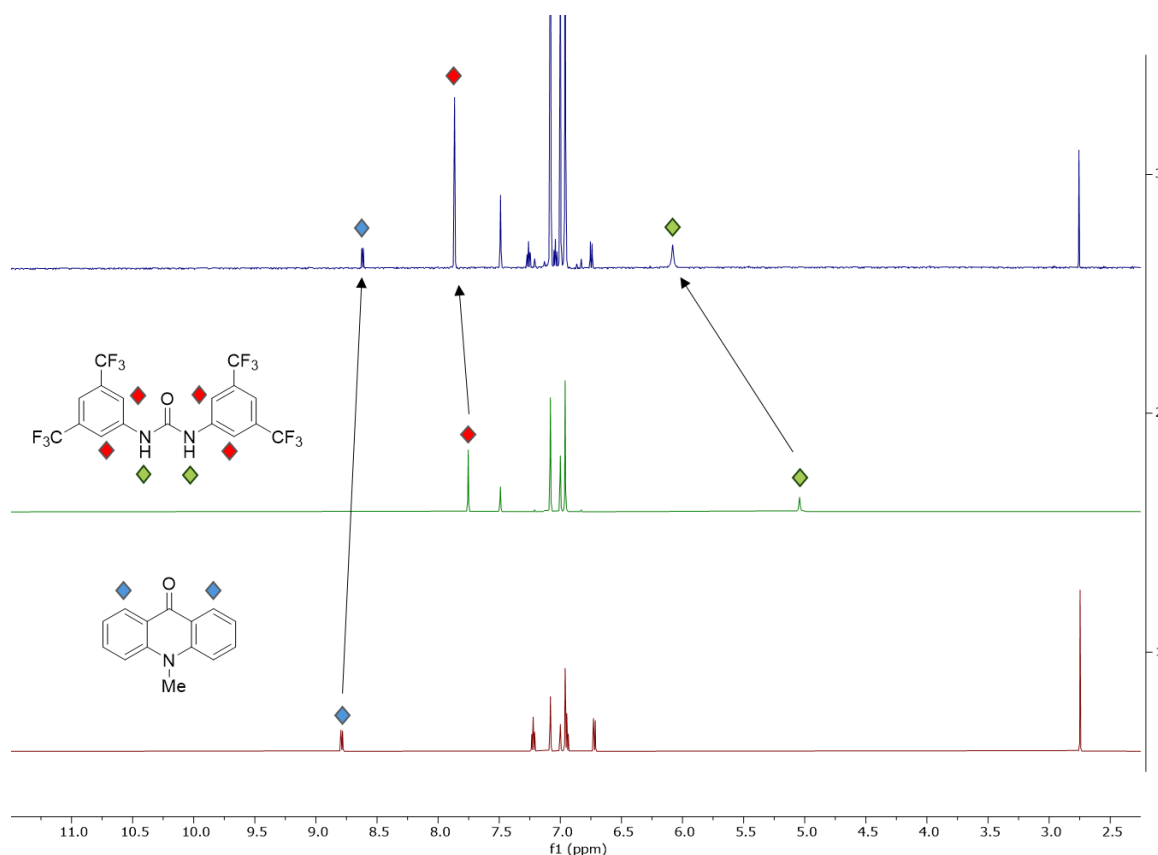


Abbildung 17: ¹H-NMR-Spektren von NMA (rot), 1,3-Bis(3,5-(trifluormethyl)phenyl)harnstoff (Konz. 0,1 M) (grün) und einer Mischung aus beiden (Verhältnis 3:1 Acridon zu Harnstoff) (blau) in wasserfreiem Toluol-d₈. Die aromatischen Protonensignale in 1,8-Position des Acridons sind blau gekennzeichnet. Die aromatischen Protonensignale der Harnstoff-Substituenten sind rot gekennzeichnet und die Harnstoff-Protonen sind grün gekennzeichnet.

Thom *et al.* zeigten, dass das 2,7-Difluoracridon in Methanol HIGHrISC-Eigenschaften aufweist. Wie in Abbildung 16 verdeutlicht, besitzt das π -Orbital als einziges Orbital Beiträge in 2,7-Position des Acridon-Grundgerüsts. Wird hier ein Substituent mit +I/+M-Effekt eingefügt, wird das π -Orbital destabilisiert, wodurch die $\pi\pi^*$ -Zustände energetisch abgesenkt werden. In Methanol gelöst, liegt der strahlende ¹ $\pi\pi^*$ -Zustand des 2,7-Difluoracridons unterhalb der $n\pi^*$ -Zustände und ist somit lumineszent.⁶⁰

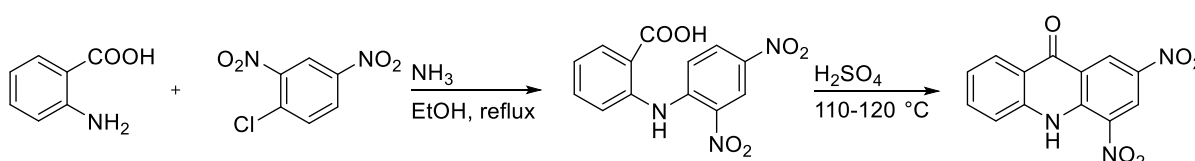
1.4.2 Synthesemöglichkeiten von Acridon-Derivaten

Im Folgenden werden die wichtigsten Synthesewege zu verschiedenen Acridon-Derivaten präsentiert. Diese können grob in vier Unterkapitel aufgeteilt werden. Im ersten wird die ursprüngliche und am weitesten verbreitete Methode zur Synthese diskutiert. Im zweiten werden alle Methoden mit bereits bestehender Diarylamin-Gruppe vorgestellt, welche in der α -Position eine Carbonyl-Gruppe besitzen oder über einen solchen Übergangszustand

ablaufen. Im dritten Unterkapitel wird die Zyklisierung von Benzophenon erörtert, während im letzten Unterkapitel alle Systeme zusammengefasst werden, welche die Carbonyl-Gruppe nachträglich in ein Diarylamin-Derivat einfügen.

1.4.2.1 Erste dokumentierte Synthese und ähnliche Varianten

Die erste dokumentierte Darstellung eines Acridons geht auf Friedrich Jourdan im Jahr 1885 zurück. Dieser bezeichnete den erhaltenen Stoff als Hydroacridin und gewann ihn aus der Umsetzung von 2-Aminobenzoesäure und 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol und dem anschließenden Erhitzen des erhaltenen Kondensationsprodukts in Schwefelsäure. Es wurde das 2,4-Dinitroacridon erhalten.⁷¹



Schema 1: Erste dokumentierte Darstellung eines Acridons nach Jourdan.⁷¹

Acridone werden auch heute noch oftmals über diese Route synthetisiert, jedoch mit einigen Adaptionen für höhere Ausbeuten und freiere Substitutionswahl. Zunächst wird für den ersten Schritt meist die von Ullmann etablierte Methode der kupferkatalysierten Aminierung verwendet, die eine größere Variabilität des Substitutionsmusters zulässt.^{116, 117} Sie ist eng mit der Synthese von Acridonen verbunden und heute als Jourdan-Ullmann(-Goldberg)-Reaktion bekannt.¹¹⁸ Neben der kupferkatalysierten Methode kann auch eine Palladium-katalysierte Buchwald-Hartwig-Aminierung gewählt werden.¹¹⁹ Diese ermöglicht den Zugang zu weiteren Substitutionsmustern, jedoch ist eine Veresterung der Säure vonnöten, da diese sonst am Palladium koordinieren kann.¹²⁰

Die intramolekulare Zyklisierung zum Acridon über die Friedel-Crafts-Reaktion wird auch heute noch oftmals mit Schwefelsäure vollzogen,¹²¹⁻¹²³ jedoch finden andere Methoden wie der Einsatz von Polyphosphorsäure oder Eaton-Säure aufgrund von besseren Ergebnissen oder einfacherer Handhabung vermehrt Anwendung. Polyphosphorsäure zeigt beispielsweise nahezu quantitative Ausbeuten, wohingegen mit Schwefelsäure katalysierte Reaktionen meist Ausbeuten um die 85 % aufweisen.¹²¹⁻¹²⁴ Die Handhabung von Polyphosphorsäure erweist sich allerdings als unpraktikabel, da sie sehr viskos ist. Eaton-Säure zeigt ebenfalls nahezu quantitative Ausbeuten, ist jedoch deutlich weniger viskos und damit einfacher handhabbar.¹²⁴⁻¹²⁸ Bei dieser handelt es sich um eine Lösung aus Methansulfonsäure und Phosphorpentoxid (ca. 7-8 Gew.-%). Neben stark sauren wasserziehenden Stoffen kann die Carbonsäure auch in ein Carbonsäure-Halogenid (meist Carbonsäure-Chlorid) überführt werden, welches dann

den Ringschluss vollzieht. Ein mögliches Molekül zur Umwandlung wäre Phosphoroxychlorid, welches in der Literatur oftmals zur Synthese von Acridonen eingesetzt wird.¹²⁹⁻¹³¹

1.4.2.2 Synthese über o-Ketone und o-Aldehyd-Diarylamin-Intermediate

Neben dem etablierten Syntheseweg über o-Carbonsäure-substituierte Diphenylamin-Derivate können auch Zyklisierungen über ähnliche Keton-Derivate vollzogen werden.¹³² Hierbei kommt es zunächst zu einer Oxidation der α -Methylgruppe zum Aldehyd, wodurch nach einer intramolekularen Zyklisierung und anschließender Oxidation des entstehenden Alkohols das N-phenylierte Isatin erhalten wird. Dieses kann im Anschluss zum Acridon reagieren.^{132, 133}

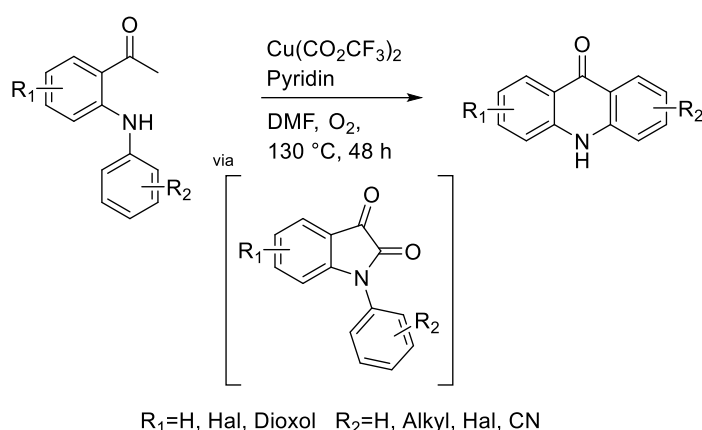


Abbildung 18: Synthese-Weg ausgehend von Keton-Derivaten über eine Isatin-Zwischenstufe.¹³²

Das nicht-phenylierte-Isatin kann ebenfalls als Startmaterial verwendet werden, jedoch ist dann eine Umsetzung mit einem Arin notwendig.¹³⁴ Zhao und Larock zeigten, dass Arine außerdem auch durch die Umsetzung mit Methyl-2-amino-benzoaten zu Acridonen zyklisieren können.¹³⁵

Steingruber *et al.* entwickelten eine Möglichkeit, Acridone aus 2-Aminobenzaldehyd in einem Schritt mit 1,2-Dihalogenbenzol durch Palladiumnanopartikel auf sulfatiertem γ -Al₂O₃ (PdNPs/SGal) zu erhalten. Hierbei kommt es zunächst zu einer Buchwald-Hartwig-Aminierung, gefolgt von einem Palladium-katalysierten, intramolekularen Ringschluss.¹³⁶

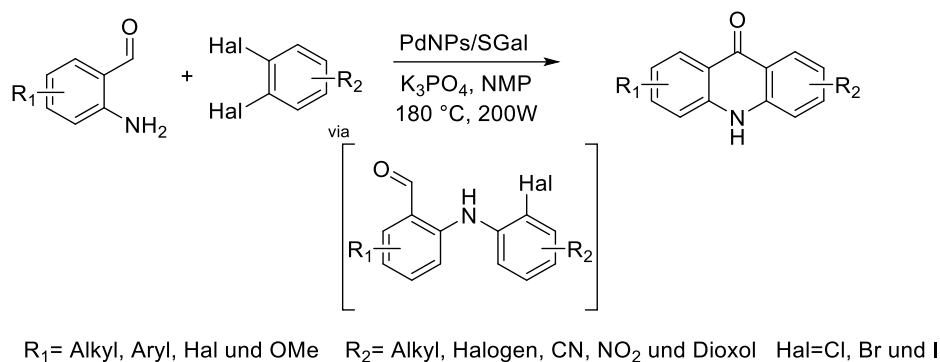


Abbildung 19: Eintopf-Synthese von Acridonen ausgehend von 2-Aminobenzaldehyden.¹³⁶

Zheng *et al.* zeigten, dass 2-(Phenylamino)benzaldehyde auch ohne Metall-Katalyse cyclisiert werden können. Um die Cyclisierung radikalisch zu bewerkstelligen, verwendeten sie Diacetoxyiodbenzol und Benzoylperoxid.¹³⁷ Im weiteren Sinne kann hier außerdem die Synthese von Acridonen aus Anthranil mit Aryl-Boronsäuren über Kupferkatalyse angefügt werden, da diese über eine Aldehyd-Zwischenstufe verläuft, die mittels Silberoxid radikalisch cyclisiert wird.¹³⁸

1.4.2.3 Acridone aus *o*-Aminobenzophenon-Intermediaten

Neben den bereits beschriebenen Wegen, Acridone aus *ortho*-substituierten Diphenylaminen herzustellen, wurde bereits frühzeitig ein weiterer Weg über *o*-Aminobenzophenone entdeckt. Im Jahr 1896 publizierten Graebe und Ullmann eine Arbeit, in der sie Acridon-Derivate, durch Mischung der Edukte mit Bleioxid und Erhitzen dieser bei 300–350 °C, erhielten.¹³⁹

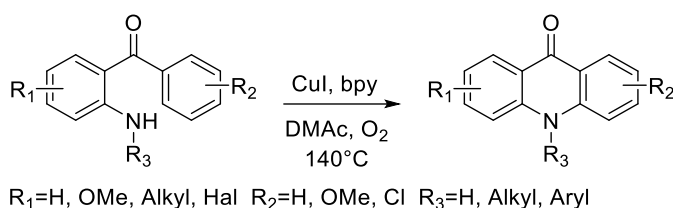


Abbildung 20: Kupfer-katalysierte Cyclisierungs-Reaktion von *o*-Aminobenzophenon.¹⁴⁰

Heutzutage wird dieser Ringschluss unter deutlich milderen Bedingungen über Kupfer-Katalyse durchgeführt. Es wird davon ausgegangen, dass sich zunächst ein Kupfer(III)-Komplex bildet,¹⁴¹ der anschließend zum Acridon reagiert, jedoch wird auch ein radikalischer Prozess postuliert.¹⁴⁰ Wei *et al.* zeigten außerdem, dass die Cyclisierung auch mittels Kalium-*tert*-butanolat in Dimethylsulfoxid (DMSO) bei Umgebungsbedingungen stattfinden kann. Dabei kommt es zu einem intramolekularen nukleophilen Angriff durch das Amins am Benzol-Ring, anschließend wird das gebildete Cyclohexadienon-Anion deprotoniert und durch Luftsauerstoff zum Acridon oxidiert.¹⁴² Die Biosynthese der verschiedenen Acridon-Alkaloide verläuft ebenfalls über eine Benzophenon-Zwischenstufe. Ausgangsstoff ist dabei

die Anthranilsäure, welche zunächst am Stickstoff methyliert, im Anschluss mit Adenosintriphosphat aktiviert und abschließend enzymatisch zum *o*-Aminobenzophenon umgesetzt wird.¹⁴³ Neben den *o*-Aminobenzophenonen als Ausgangsmaterialien können auch α -Iod-substituierte Amide als Edukte verwendet werden. Zhou *et al.* zeigten, dass diese das Acridon über eine anionische Fries-Umlagerung zum *o*-Aminobenzophenon in einer Kaskadenreaktion bilden können.¹⁴⁴

1.4.2.4 Carbonylierung von Diarylamin

Bei den bisher vorgestellten Synthesen war die Carbonyl-Gruppe bereits vorhanden und wurde auf unterschiedliche Weisen genutzt, um das Acridon zu erhalten. Es ist jedoch auch möglich, die Carbonyl-Gruppe in Gänze durch den Einsatz von Kohlenmonoxid und Palladium- bzw. Kupfer-Katalyse einzubauen. Hierbei kommt es zunächst zur C-H-Aktivierung durch eine Insertion des Pd(II) in eine C(sp²)-H-Bindung, welche anschließend durch das Kohlenstoffmonoxid angegriffen werden kann. Das bereits gebundene Palladium kann erneut in eine C(sp²)-H-Bindung inserieren, wodurch die C-H-Bindung aktiviert wird. Das Acridon wird durch eine reduktive Eliminierung freigesetzt.^{145, 146}

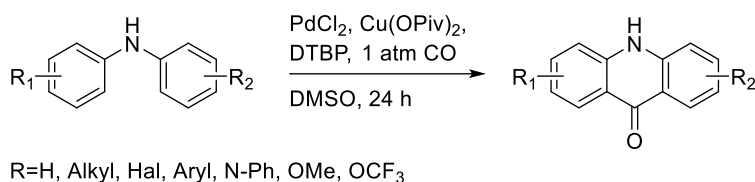


Abbildung 21: Carbonylierung von Diphenylamin über Palladium- bzw. Kupfer-Katalyse.¹⁴⁵

Huang *et al.* verfeinerten die Methode, indem sie Dicobaltoctacarbonyl als Kohlenstoffmonoxid-Quelle für die Acridon-Synthese nutzten und dadurch die Handhabung deutlich vereinfachten.¹⁴⁷

1.5 Wasserstoffbrückenbindungen

Wasserstoffbrückenbindungen (WBB) sind ein Forschungsgebiet, welches in der Literatur vielfach untersucht und diskutiert wurde. Die Existenz der WBB wurde erstmals von Latimer und Rodebush, welche Mitarbeiter im Labor von G. N. Lewis waren, postuliert.¹⁴⁸ Dabei existiert eine Vielzahl an Definitionen für WBB. Eine davon, zurückgehend auf Vinogradov und Linnell und paraphrasiert durch Gilli und Gilli in ihrem Buch „The Nature of the Hydrogen Bond“, lautet: „Hydrogen bonding occurs between a proton-donor group A-H and a proton-acceptor group B, where A is an electronegative atom O, N, S, X (F, Cl, Br, I) or C, and the acceptor group is a lone pair of an electronegative atom or a π bond of a multiple bond (unsaturated) system. Generally, an H-bond can be characterized as a proton shared by two lone electron pairs.“^{149, 150} Die WBB findet also zwischen zwei elektronegativen Atomen statt: einem Donor (A-H), welcher das Wasserstoffatom trägt und einem Akzeptor (B), welcher ein freies Elektronenpaar besitzt. Dabei kann die Natur der Interaktion zwischen dem Donor und Akzeptor nicht einfach als elektrostatische Interaktion verstanden werden. Denn sie besitzt zudem kovalente und Dispersionsanteile, welche je nach Bindungsbedingung unterschiedlich stark ausgeprägt sind.¹⁵¹⁻¹⁵³ Ein großer Faktor ist hierbei die Bindungslänge, da die verschiedenen Kräfte abstandsabhängig auftreten. Starke WBB wie die im $[\text{F-H-F}]^-$ Anion, weisen einen geringen Abstand der Heteroatome (2,3 Å) und hohen kovalenten Anteil auf.^{154, 155} Eine standardmäßige Klassifizierung für die Stärke einer WBB existiert nicht, jedoch hat Jeffrey eine Einteilung anhand der Stärke der WBB von Wasser und Kohlenhydraten vorgenommen. Er bezeichnete die Stärke dieser als moderat (4–15 kcal mol⁻¹). Alle WBB mit geringeren Werten stuft er als schwach und alle mit höheren Werten als stark ein.¹⁵¹ Jedoch ist diese Klassifizierung rein als Orientierung zu verstehen. Weiterhin hat Jeffrey wichtige Parameter wie den Winkel, welcher sich zwischen Donor und Akzeptor aufspannt, den Abstand von Donor und Akzeptor und weitere Faktoren in diese Klassifizierung eingefügt. Für moderate WBB beträgt der Abstand nach ihm typischerweise zwischen 2,5 – 3,2 Å und der Winkel >130°. Für schwache WBB ist der Abstand typischerweise über 3,2 Å und der Winkel >90°, während sich der Abstand für starke WBB hingegen typischerweise im Bereich zwischen 2,2 – 2,5 Å und der Winkel zwischen 170° und 180° bewegt.¹⁵³ Die Bindungslänge ist dabei relativ unabhängig von der Umgebung und kann ungefähr über den Unterschied der pKs-Werte des Donors und des protonierten Akzeptors bestimmt werden.¹⁵⁶ Die wichtigsten experimentellen Methoden zur Charakterisierung einer WBB sind NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie sowie Röntgenstrukturanalyse bzw. Neutronenstreuung-Spektroskopie.¹⁵⁷ Die meisten Publikationen sind jedoch theoretischer Natur, da der experimentelle Zugang schwierig ist, vor allem bei intramolekularen WBB. Die im Kapitel 1.4.1 eingesetzte intermolekulare WBB zwischen NMA und Schreiner-Katalysator zur Optimierung der elektronischen Struktur des NMA bewegt sich

im Bereich der moderaten WBB.¹¹⁵ In klassischen Emittern finden WBB typischerweise keine Verwendung, jedoch wurden zuletzt einige Publikationen veröffentlicht, welche WBB zur Einschränkung der Rotation und der Molekülschwingungen in typischen Donor-Akzeptor-TADF-Verbindungen verwenden.^{98, 100, 158} Meist wird hierbei eine WBB zwischen einem Pyridin und einem C-H-Wasserstoff ausgebildet, jedoch lassen sich auch Phenol-Pyridin-Systeme finden.¹⁵⁹

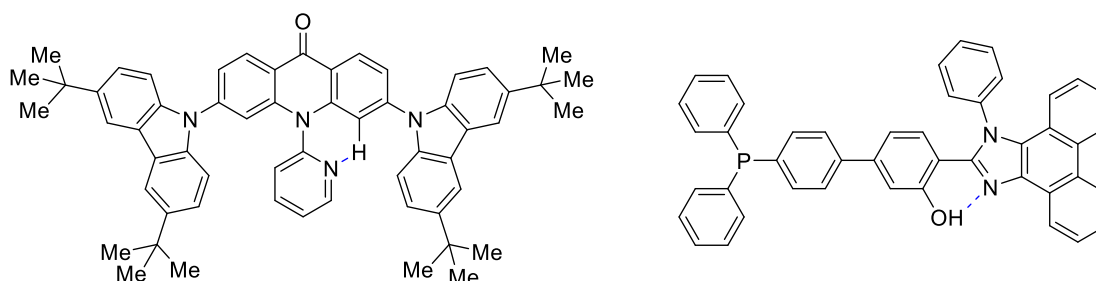


Abbildung 22: Emitter-Verbindungen, welche durch WBB verbesserte photolumineszente Eigenschaften zeigen. Die WBB sind mit blauen Linien markiert.^{100, 159}

Die Literatur beschreibt außerdem auch ETL-Materialien, welche WBB über Amid-Gruppen ausbilden.¹⁶⁰ Hierbei werden WBB ebenfalls zur Minimierung von Molekülschwingungen verwendet. Weiterhin sind auch ESIP-T-Matrix-Materialien bekannt.¹⁰⁵ Die gezielte Anwendung von intramolekularen WBB zur Beeinflussung der Zustände mit n-Orbitalcharakter in Emitter-Molekülen wurde in der Literatur nicht eingehend beschrieben.

2 Zielsetzung

Blaue OLED weisen noch immer Probleme in Hinblick auf Stabilität und Effizienz auf.¹⁷ Es ist daher notwendig andere Systeme zu finden, welche diese lösen oder umgehen. Vorherige Arbeiten haben gezeigt, dass Acridone vielseitig als organische Halbleiter mit dem Fokus auf elektrischer Lumineszenz eingesetzt werden können. Der Fokus lag dabei klar auf dem Emissionsprozess der TADF-Emitter.¹⁰⁰ Thom *et al.* haben jedoch gezeigt, dass Acridone auch als sogenannte HIGHrISC-Emitter fungieren können. Sie wiesen für 2,7-Difluoracridon HIGHrISC-Eigenschaften in Methanol nach.⁶⁰ Die beobachtete FQY des 2,7-Difluoracridons liegt dabei jedoch in unpolaren Lösungsmitteln deutlich unterhalb der maximalen FQY von 1.⁶¹ Aufgrund der bereits gezeigten vorteilhaften Eigenschaften des Acridon-Grundgerüsts sollen die elektronischen Eigenschaften durch gezielte Interaktion verbessert werden.

Dabei lassen sich zwei grundlegende Optimierungswege anhand der elektronischen Struktur ableiten, welche im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden sollen: erstens die Absenkung der $\pi\pi^*$ -Zustände über die Substitution in 2,7-Position des Acridon-Grundgerüsts und zweitens die Anhebung der $n\pi^*$ -Zustände durch Interaktion der Carbonyl-Gruppe mit einem geeigneten HBD (siehe Abbildung 23).

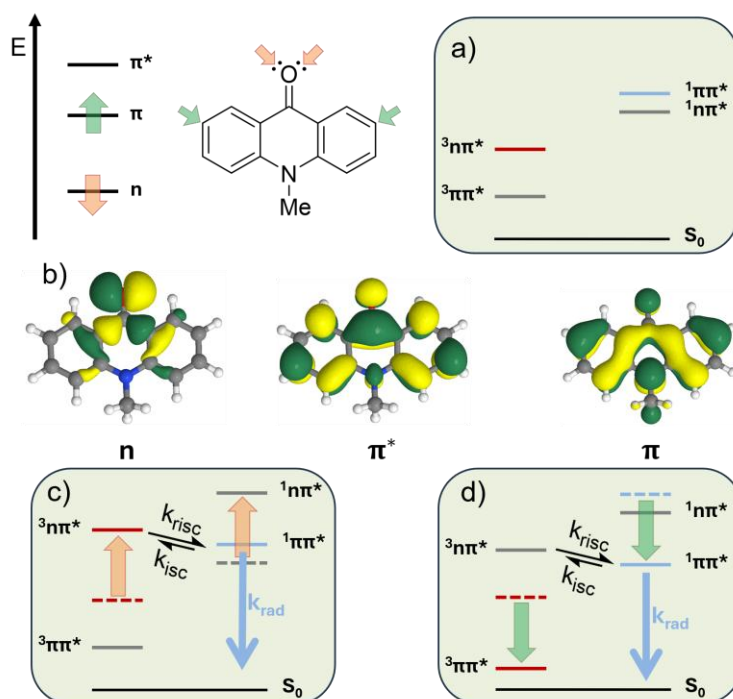


Abbildung 23: Darstellung des Einflusses von +M/+I-Substituenten oder WBB auf die elektronische Struktur des Acridons. a) Elektronische Struktur des Acridons im Vakuum. b) Abbildung der beteiligten Molekülorbitale (adaptiert aus der Arbeit von Meissner *et al.*¹⁰⁹ c) Elektronische Struktur des Acridons, wenn dieses mit einem HBD wechselwirkt. d) Elektronische Struktur des substituierten Acridons

Thom hatte in seiner Arbeit vorgeschlagen, einen Fluor-Substituenten gegen einen Methoxy-Substituenten auszutauschen.¹⁶¹ Dies soll als Startpunkt für die Optimierung der elektronischen Struktur über Substitution des Acridon-Grundgerüsts in dieser Arbeit dienen. Da die Anpassung durch eine elektronische Absenkung des strahlenden Zustands stattfindet, soll weiterhin überprüft werden, inwieweit sich dies auf den Bereich der Emission auswirkt. Potenzielle Wege zur Manipulation des Emissionsbereichs sollen untersucht werden.

Jantz *et al.* haben bereits gezeigt, dass intermolekulare WBB dazu genutzt werden können, die FQY in Lösung und im Kristall zu steigern. Dabei wurde entweder ein großer Überschuss von Schreiner-Katalysator zu einer Lösung von NMA gegeben oder ein Co-Kristall der beiden Verbindungen erzeugt (siehe Abbildung 24, links).¹¹⁵ Diese Situationen sind schwierig auf eine OLED zu übertragen. Ziel dieser Arbeit ist daher die Etablierung von intramolekularen WBB zur Optimierung der lumineszenten Eigenschaften anhand des Acridons. Hierfür soll ein Acridon synthetisiert werden, welches einen intramolekularen HBD trägt, welcher mit der Carbonyl-Gruppe des Acridon-Grundgerüsts eine WBB ausbildet. Durch den Einbau des HBD in die Verbindung soll erreicht werden, dass dieser zuverlässig zur Ausbildung der WBB zur Verfügung steht. Der Einfluss der Bindung auf die lumineszenten Eigenschaften soll überprüft werden. Als Startpunkt für das Molekül-Design wird das in Abbildung 24 (rechts) gezeigte Molekül verwendet. Dieses trägt eine intramolekular gebundene Harnstoff-Gruppe, welche strukturelle Ähnlichkeiten mit Schreiner-Katalysator aufweist. Weiterhin sollte es synthetisch einfach zugänglich sein.

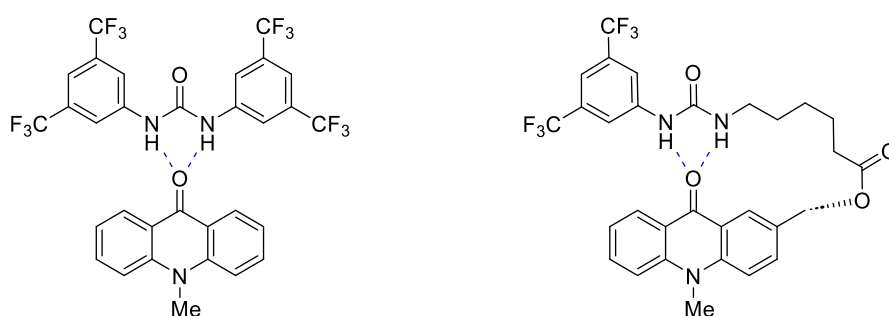


Abbildung 24: Acridon mit einer intramolekular gebundenen HBD

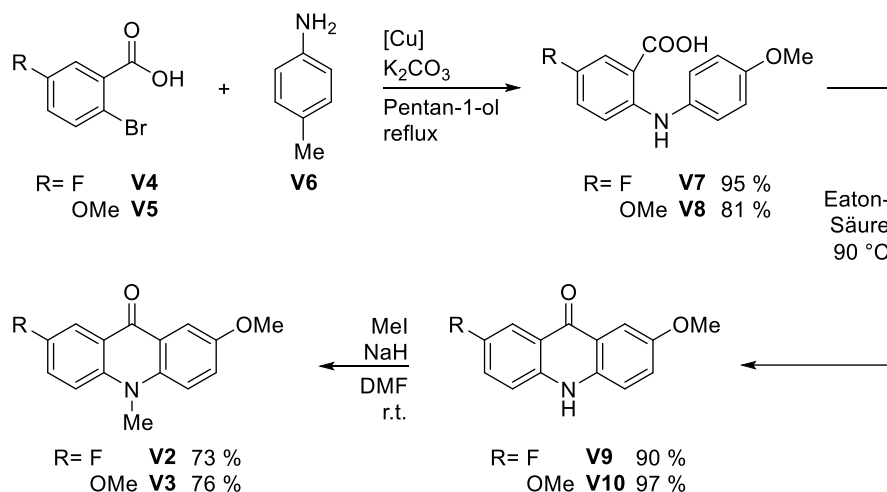
Ausgehend hiervon soll das Molekül-Design optimiert werden, um eine vollständige von der Umgebung unabhängige Interaktion zu ermöglichen. Zuletzt soll eine Kombination aus WBB und Optimierung über Substitution überprüft werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Optimierung der elektronischen Eigenschaften über das Substitutionsmuster am Acridon-Grundgerüst

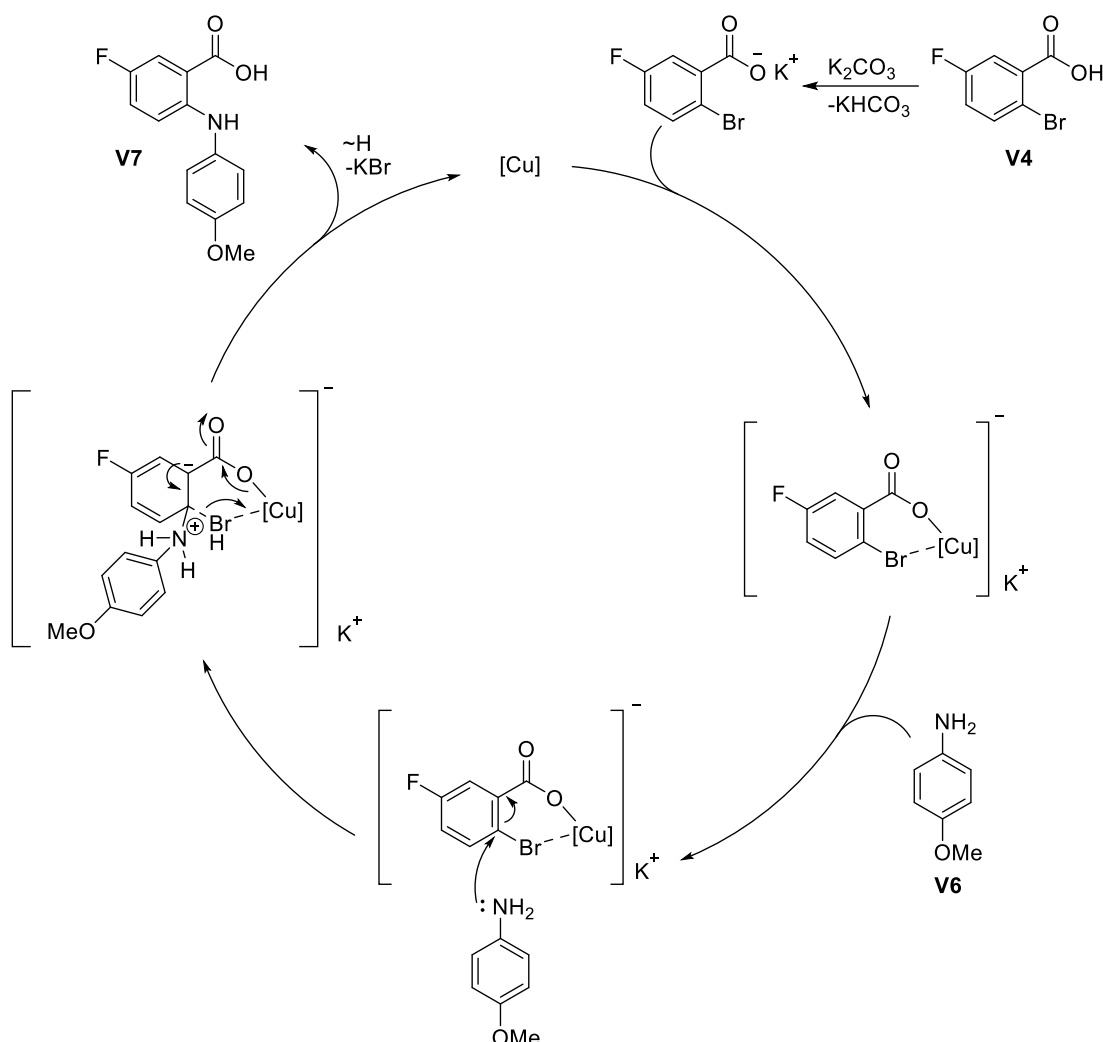
3.1.1 Optimierung der Fluoreszenzquantenausbeute

Als Startpunkt für die Optimierung sollte der Austausch der Fluor-Atome des 2,7-Difluor-10-methylacridin-9(10*H*)-on (**V1**) mit einer Methoxy-Gruppe zum 2-Fluor-7-methoxy-10-methylacridin-9(10*H*)-on (**V2**) oder zwei Methoxy-Gruppen zum 2,7-Dimethoxy-10-methylacridin-9(10*H*)-on (**V3**), wie von Thom in seiner Dissertation vorgeschlagen, dienen.¹⁶¹ Dabei sind grundsätzlich, wie in Abschnitt 1.4.2 dargestellt, verschiedene Wege möglich. In der Literatur wird die Synthese des 2,7-Dimethoxy-10-methylacridin-9(10*H*)-on (**V3**) über eine Ullmann-Kupplung, gefolgt von einer intramolekularen Friedel-Crafts-Acylierung mit abschließender Methylierung beschrieben.^{162, 163} Daher wurden die beiden Derivate dieser Syntheseroute folgend synthetisiert (siehe Schema 2).



Schema 2: Synthese der Verbindungen **V2** und **V3** ausgehend von den entsprechenden Benzoessäuren **V4** und **V5**. Das Dimethoxy-Derivat **V3** wurde dabei im Rahmen der Masterarbeit von Vivienne Wuttke hergestellt.¹⁶⁴ Im ersten Syntheseschritt wurden die beiden Benzoessäuren, 2-Brom-5-Fluorbenzoessäure (**V4**) und 2-Brom-5-methoxybenzoessäure (**V5**), mit 4-Methoxyanilin (**V6**) über eine Ullmann-Kupplung zu den beiden Anthranilsäure-Derivaten **V7** und **V8** umgesetzt. Der Mechanismus hiervon ist für das Fluor-Derivat **V7** in Schema 3 dargestellt. Dabei wurden die Benzoessäuren zunächst deprotoniert. Dies vermindert zum einen die Decarboxylierung und dient zusätzlich zur Koordinierung des Kupfers an das Carboxylat.¹⁶⁵ Darüber hinaus koordiniert das Kupfer an das Brom-Atom und schwächt dadurch die Kohlenstoff-Brom-

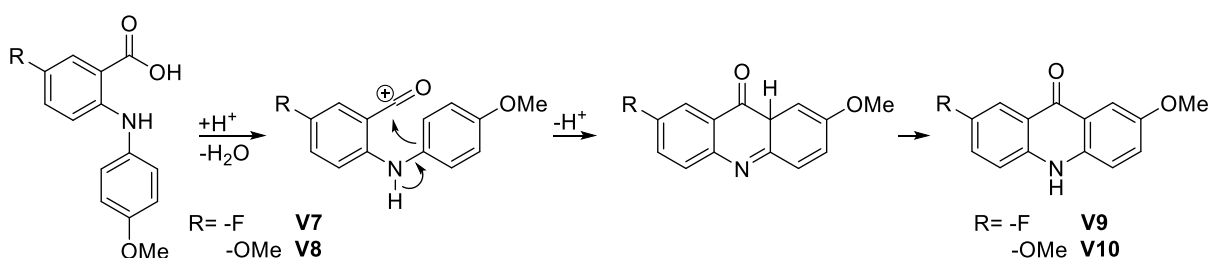
Bindung. Der Kupfer-Komplex ist elektrophil genug, um nukleophil von 4-Methoxyanilin (**V6**) angegriffen zu werden. Durch die Methoxy-Gruppe läuft die nukleophile aromatische Substitution schnell ab, da diese das Anilin-Derivat aktiviert. Reaktionen mit elektronenarmen Anilinen neigen zu Nebenreaktionen und geringen Ausbeuten, wie etwa zur Dehalogenierung der Benzoesäure oder zur Kupplung der Benzoesäure mit anderen Nukleophilen wie z. B. dem Lösungsmittel.¹⁶⁶⁻¹⁶⁸ Durch den Zerfall des Kupferkomplex wurde das Fluor-Derivat **V7** freigesetzt. Das Fluor- und Methoxy-Derivat konnten in guten Ausbeuten von 95 % und 81 % erhalten werden. Die Literatur beschreibt für das Dimethoxy-Derivat **V8** Ausbeuten zwischen 68 % und 91 %.^{163, 169, 170}



Schema 3: Jourdan-Ullmann-Kupplung der fluorierten Benzoesäure **V4** mit 4-Methoxyanilin **V6**.¹⁷¹

Als Lösungsmittel sollten bei der Ullmann-Kupplung hochsiedende Verbindungen mit Heteroatomen verwendet werden, da diese das Kupfer durch Koordination teilweise in Lösung bringen können. In diesem Fall wurde Pentan-1-ol verwendet. Denkbar wären auch Ethylenglykol sowie DMSO und Pyridin.¹⁶⁷

Anschließend wurden die erhaltenen Produkte **V7** und **V8** über eine elektrophile aromatische Substitution zum 2-Fluor-7-methoxyacridon (**V9**) und 2,7-Dimethoxyacridon (**V10**) umgesetzt (siehe Schema 4). Dabei handelt es sich um eine Friedel-Crafts-Acylierung, wobei Eaton-Säure zur Aktivierung der Carbonsäure verwendet wird. Eaton-Säure wird hier der Polyphosphorsäure und Schwefelsäure vorgezogen, da sie weniger viskos ist und höhere Ausbeuten erzielt werden.^{128, 172}



Schema 4: Mechanismus der Säure-katalysierten Friedel-Crafts-Acylierung der Verbindungen **V7** und **V8**.

Die stark hygroskopische Säure spaltet zunächst ein Wassermolekül ab und hinterlässt das elektrophilere Acyliumion. Dieses wird anschließend intramolekular vom Aromaten angegriffen und setzt nach Abspaltung eines Protons das Acridon frei.^{173, 174} Die Acridone konnten nach Überführung in Wasser mit anschließender Neutralisation mit Natriumhydroxid-Pellets durch Filtration isoliert werden. Sie enthielten jedoch noch Methansulfonsäure-Reste, welche im ¹H-NMR-Spektrum ersichtlich wurden. Diese konnten durch einstündiges Aufkochen in Wasser erfolgreich entfernt werden. Die Acridone **V9** und **V10** konnten in sehr hohen Ausbeuten (90 % und 97 %) erhalten werden. Die erzielten Ausbeuten der Synthesen übersteigen die in der zugrundeliegenden Vorschrift angegebene Referenzausbeute von 89 %.¹⁶³ Die schlussendliche Methylierung der Acridone erfolgte mit Natriumhydrid als Base und Methyljodid als Alkylierungsreagenz in Dimethylformamid (DMF) als Lösungsmittel. Die Sicherheitsproblematiken mit DMF und Natriumhydrid wurden dabei durch geringe Konzentrationen der Base und geringe Temperaturen umgangen.^{175, 176} Das Fluor-Methoxy-Derivat **V2** und das Dimethoxy-Derivat **V3** wurden in guten Ausbeuten von 73 % und 76 % erhalten. Diese Ausbeuten liegen im Bereich der in der Literatur für substituierte Acridone beschriebenen Werte.¹⁷⁷

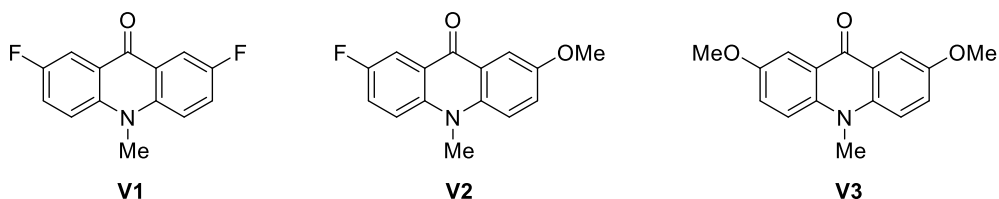


Abbildung 25: Strukturen der Verbindungen **V1**, **V2** und **V3**

Die hergestellten Verbindungen sowie das Difluor-Derivat **V1** wurden von M. Jantz auf ihre photophysikalischen Eigenschaften untersucht.⁶¹ Die Strukturen dieser Verbindungen sind in Abbildung 25 dargestellt. Die Absorptionen aller NMA-Derivate zeigen zwei Maxima sowie eine Schulter (Abbildung 26). Dabei ist die Absorption in Tetrahydrofuran (THF) von **V3** am meisten bathochrom verschoben ($\lambda_{\text{Abs,max}}=429$ nm), gefolgt von **V2** ($\lambda_{\text{Abs,max}}=424$ nm) und zuletzt **V1** ($\lambda_{\text{Abs,max}}=415$ nm). Die Emission von **V1** folgt der Spiegelbild-Regel,³⁷ während dies bei den Emissionsspektren von **V2** und **V3** nur teilweise der Fall ist. Letztere zeigen eine Verbreiterung und besitzen nur jeweils Emissionsmaximum. Dieser Effekt ist in der Literatur bekannt und kann mit Subbändern durch die Rotation der Methoxy-Gruppe erklärt werden.^{178, 179} Die Absorptions- und Emissionsspektren aller drei Verbindungen sind in Abbildung 26 dargestellt.

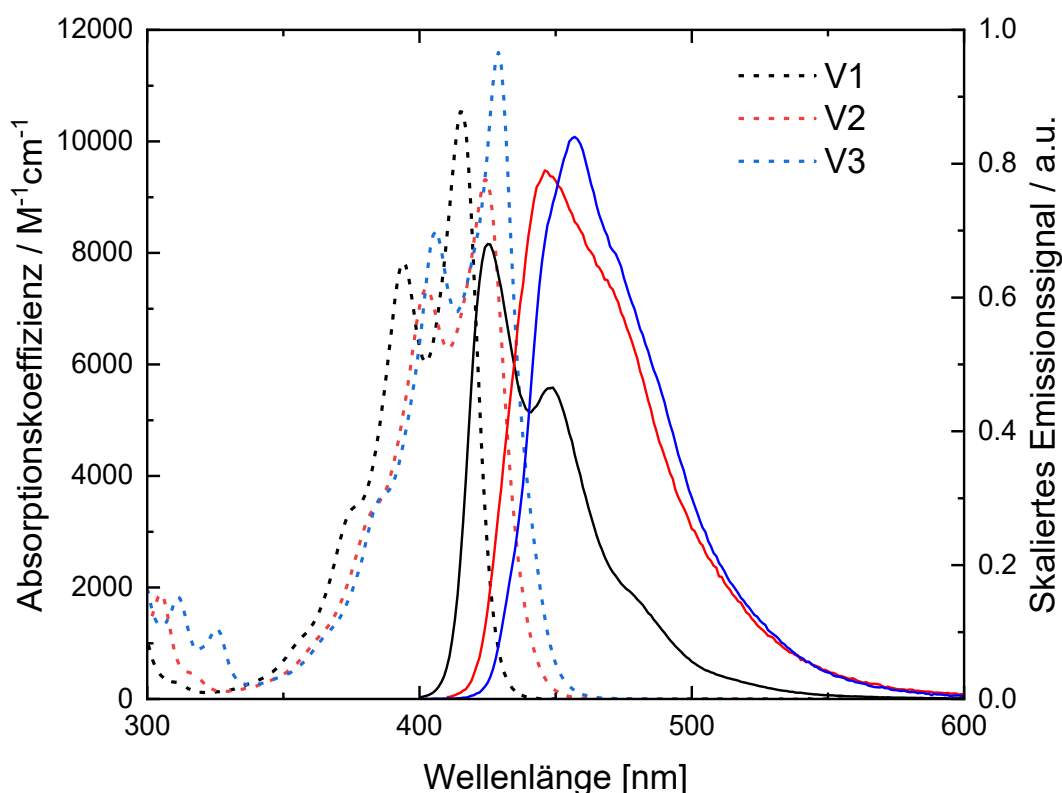


Abbildung 26: Absorptions- (gestrichelte Linie) und Fluoreszenzspektren (skaliert, durchgezogene Linie) von **V1** (schwarz), **V3** (blau) und **V2** (rot) in desoxygenierten THF.

Die Emissionsmaxima wurden entsprechend der FQY skaliert. Diese wurden durch Matthias Jantz über die Relativmethode gegen Coumarin 102 in Ethanol bestimmt.¹⁸⁰ Dies visualisiert die Zunahme der FQY durch die Einführung der Methoxy-Gruppen. Durch sie werden die Emissionsmaxima in THF vom Fluor-Methoxy-Derivat **V2** (1110 cm^{-1}) und dem Dimethoxy-Derivat **V3** (1650 cm^{-1}) im Vergleich zu Difluor-Derivat **V1** ($\lambda_{\text{Em,max}}=425$ nm) bathochrom verschoben. Gleichzeitig kommt es zu einer Zunahme der FQY von 0,68 für **V1** auf 0,79 für **V2** und 0,84 für **V3** in desoxygeniertem (DO) THF. Dies steht im Einklang mit den Effekten, welche anhand der elektronischen Struktur und der elektronendichten Verteilung der

Molekülorbitale zu erwarten sind. Die wichtigsten photophysikalischen Eigenschaften der drei Acridone sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Neben den bereits angesprochenen Daten sind hier außerdem die jeweiligen Lebenszeiten aufgeführt. Diese nehmen bei gleichbleibender Strahlenratenkonstante (k_{rad}) bei steigender FQY zu (siehe Formel (4)):

$$\phi_{\text{flu}} = k_{\text{RAD}} \times \tau \quad (4)$$

Tabelle 2: Photophysikalische Eigenschaften von **V1**, **V2** und **V3** in THF.

	V1	V2	V3
Lösungsmittel	THF	THF	THF
$\lambda_{\text{Abs,max}}/\text{nm}$	415	424	429
$\lambda_{\text{Abs,Schulter}}/\text{nm}$	394	402	406
$\lambda_{\text{Em,max}}/\text{nm}$	425	446	457
$\Phi_{\text{fl}}^{\text{DO}}$	0,68	0,79	0,84
$\bar{\tau} / \text{ns}$	10,81	14,64	15,41
$k_{\text{rad}} / \text{s}^{-1}$	$6,18 \cdot 10^7$	$5,42 \cdot 10^7$	$5,53 \cdot 10^7$
FWHM / nm	41,5	55,4	51,3
E₀₀/ eV	2,95	2,86	2,83

Es konnte gezeigt werden, dass alle drei Verbindungen HIGHrISC-Eigenschaften in THF besitzen.⁶¹ Die HIGHrISC-Eigenschaften wurden mittels eines Sensibilisierungs-Experiments wie in Abbildung 12 dargestellt nachgewiesen. Die berechnete Effizienz des HIGHrISC-Prozesses ist jedoch mit 0,24 für **V1**, 0,06 für **V2** und 0,12 für **V3** gering. Dies kann zum einen an einem suboptimalen Energietransfer vom Sensibilisator auf den Emitter liegen oder zum anderen an einer hohen Ratenkonstanten der IC aus dem T_n- in den T₁-Zustand. Die genaue Ursache des Effizienzverlustes konnte nicht identifiziert werden. Eine weitere Untersuchung der Eigenschaften in einer OLED oder einem anderen Aufbau wäre daher lohnenswert, um genauere Aussagen treffen zu können. Die Messung in Lösung beweist nichtsdestotrotz den funktionierenden HIGHrISC-Mechanismus.

In Tabelle 3 sind die quantenchemisch berechneten adiabatischen Energien sowie die Energiedifferenz zwischen den verschiedenen Zuständen aufgelistet. Die adiabatischen Energien wurden aus der Publikation von Jantz *et al.* entnommen. Dort können außerdem auch die 0-0 Energien gefunden werden.⁶¹ Die beiden $\pi\pi^*$ -Zustände (S₁ und T₁) des Fluor-Methoxy-Derivats **V2** und des Dimethoxy-Derivats **V3** sind wie erwartet im Vergleich zum Difluor-Derivat **V1** energetisch abgesenkt. Die beiden $n\pi^*$ -Zustände (S₂ und T₂) werden nicht maßgeblich beeinflusst. Hieraus resultiert die angestrebte Veränderung der energetischen

Abstände. Zunächst rückt der S_1 -Zustand bei Verbindung **V2** und **V3** energetisch unter den T_1 -Zustand. Für das Derivat **V1** ist dies nicht der Fall.

Tabelle 3: Berechnete adiabatische Energien in THF der Verbindungen **V1**, **V2** und **V3**. Entnommen aus der Publikation von Jantz *et al.*⁶¹. Außerdem sind die Energie-Differenzen zwischen den Zuständen aufgeführt.

Adiabatische Energien / eV	V1	V2	V3
S₁ (¹$\pi\pi^*$)	3,16	3,07	2,92
S₂ (¹$n\pi^*$)	3,29	3,34	3,32
T₁ (³$\pi\pi^*$)	2,46	2,36	2,24
T₂ (³$n\pi^*$)	3,13	3,17	3,17
T₃ (³$\pi\pi^*$)	-	-	3,23
$\Delta E_{T_2-S_1}$	-0,02	0,10	0,24
$\Delta E_{T_2-T_1}$	0,67	0,81	0,93
$\Delta E_{S_1-T_1}$	0,69	0,71	0,68

Der energetische Abstand zwischen dem T_2 - und S_1 -Zustand ($\Delta E_{T_2-S_1}$) nimmt mit zunehmender Methoxylierung des Acridon-Grundgerüsts zu, ebenso wie die Energielücke zwischen den Triplett-Zuständen T_2 und T_1 ($\Delta E_{T_2-T_1}$). Die Energielücke zwischen dem S_1 - und T_1 -Zustand bleibt hingegen näherungsweise unverändert. Durch die Absenkung der $\pi\pi^*$ -Zustände kann es dazu kommen, dass neben den bisher diskutierten Zuständen weitere Zustände relevant werden. Der T_3 -Zustand von **V3** invertiert beispielsweise nahezu mit dem T_2 -Zustand. Eine solche Invertierung kann dazu führen, dass der HIGHrISC-Prozess nicht mehr funktioniert, da der T_3 (³ $\pi\pi^*$)-Zustand (dann der T_2 -Zustand) kein n-Orbitalcharakter besitzt. Hierdurch kommt es beim rISC in den S_1 -Zustand (¹ $\pi\pi^*$) zu keiner Änderung des Orbitalcharakters und es handelt sich daher nicht um einen El-Sayed-begünstigten Übergang.⁶⁴ Die daraus resultierende geringere Ratenkonstante des rISC kann nicht mit der IC in einen niedrigeren Triplett-Zustand konkurrieren.

Tabelle 4: Berechnete Ratenkonstanten der rISC-, ISC- und IC-Prozesse der relevanten Zustände der Verbindungen **V1**, **V2** und **V3**. Entnommen aus der Publikation von Jantz *et al.*⁶¹

Ratenkonstanten / s ⁻¹	V1	V2	V3
k_{rISC} ³$n\pi^* \rightarrow ^1\pi\pi^*$	$8,80 \cdot 10^{10}$	$4,80 \cdot 10^{10}$	$5,08 \cdot 10^{10}$
k_{ISC} ¹$\pi\pi^* \rightarrow ^3n\pi^*$	$7,49 \cdot 10^{10}$	$4,85 \cdot 10^8$	$1,51 \cdot 10^6$
k_{IC} ³$n\pi^* \rightarrow ^3\pi\pi^*$	$6,45 \cdot 10^{10}$	$3,67 \cdot 10^{10}$	$1,35 \cdot 10^{10}$

In Tabelle 4 sind die zugehörigen berechneten Ratenkonstanten des rISC, ISC und der IC für das Difluor-Derivat **V1**, das Fluor-Methoxy-Derivat **V2** und das Dimethoxy-Derivat **V3** angegeben. Die quantenchemischen Berechnungen zeigen, dass die Verbindungen **V2** und

V3 eine geringere Ratenkonstante des rISC (k_{rISC}) aufweisen. Trotz des größeren energetischen Abstands ($\Delta E_{\text{T}_2-\text{S}_1}$) bei Verbindung **V3** ist die Ratenkonstante des rISC vergleichbar zu **V2**. Die Ratenkonstante des ISC (k_{ISC}) nimmt jedoch mit zunehmendem energetischem Abstand ($\Delta E_{\text{T}_2-\text{S}_1}$) stark ab, da das Gleichgewicht auf den strahlenden Singulett Zustand verschoben wird. Hierdurch kann die gesteigerte FQY erklärt werden, da die Desaktivierung über das ISC in den T_2 -Zustand, gefolgt von IC in den T_1 -Zustand, verlangsamt wird. Die Abnahme der Ratenkonstanten der IC (k_{IC}) korreliert mit der Zunahme von $\Delta E_{\text{T}_2-\text{T}_1}$, jedoch ist die Abnahme gering. Die Ratenkonstanten der IC und des rISC liegen im kompetitiven Bereich. Hiermit können die niedrigen Effizienzen des HIGHrISC-Nachweises jedoch nur teilweise erklärt werden, da nach dieser Argumentation die Effizienz des HIGHrISC-Prozesses für das Dimethoxy-Derivat **V3** am höchsten sein sollte. Dies ließ sich im Experiment jedoch nicht bestätigen. Für eine ausführliche Diskussion der photophysikalischen Ergebnisse und quantenchemischen Rechnungen kann die Publikation von Jantz *et al.* herangezogen werden.⁶¹

Da das Farbbild eines Emitters für die Anwendung in einer blau-lumineszierenden OLED essenziell ist, wurden die spektroskopischen Daten in CIE-xy-Koordinaten umgewandelt (Abbildung 27).

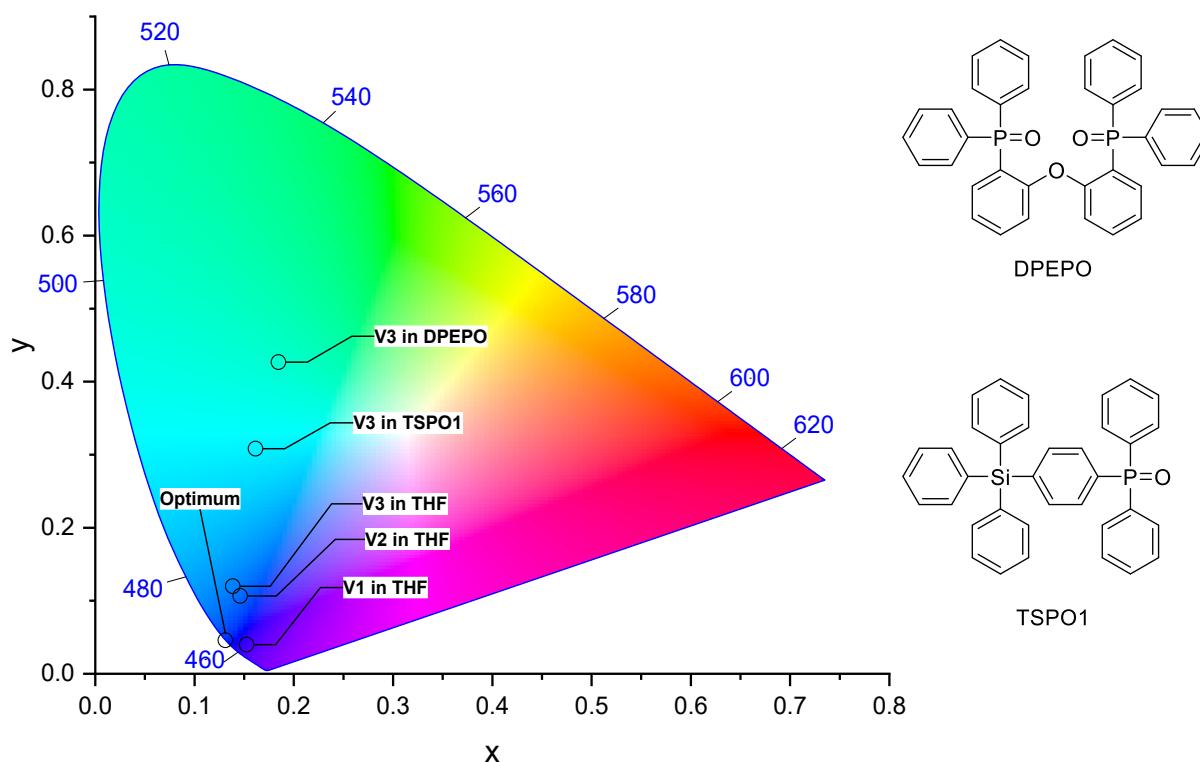


Abbildung 27: CIE-xy 1931 Farbraum (Normalfarbtafel) mit eingezeichneten Verbindungen **V1**, **V2** und **V3** in Filmen aus TSPO1 und DPEPO und in Lösung in THF sowie die Strukturen von Bis[2-(diphenylphosphino)phenyl] ether oxid (DPEPO) und Diphenyl[4-(triphenylsilyl)phenyl]phosphinoxid (TSPO1).

Hierbei ist zu erkennen, dass das Difluor-Derivat **V1** in THF bereits Koordinaten nahe den angestrebten Koordinaten aufweist. Das Fluor-Methoxy-Derivat **V2** und das Dimethoxy-Derivat **V3** weisen ebenfalls Koordinaten nahe der angestrebten auf. In einer OLED sind die Verbindungen jedoch nicht in Lösung, sondern in eine Matrix eingebettet. Um diese veränderte Umgebung abzubilden, wurden der Emitter **V3** in Matrix-Filme, welche für Blau-Emitter üblich sind, eingebracht (siehe Abbildung 27). Es zeigt sich, dass die Emission des Dimethoxy-Derivats **V3** in beiden ausgewählten Matrix-Verbindungen DPEPO und TSPO1 für Anwendungen als Blau-Emitter zu stark bathochrom verschoben ist – bis in den grünen Bereich des sichtbaren Lichts. Die Stärke der Verschiebung ist jedoch Matrix-spezifisch und kann daher nicht verallgemeinert werden, wie anhand des Unterschieds der CIE-Koordinaten zwischen DPEPO und TSPO1 zu erkennen ist. Weiterhin kann der Emissionsbereich auch mit der Dicke des Films und der Konzentration des Emitters variieren.^{181, 182} Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass nicht nur der Emitter an sich optimiert werden muss, sondern immer eine Kombination aus Emitter und Matrix-Verbindung. Da DPEPO jedoch eine übliche Matrix-Verbindung für blaue Emitter darstellt, wird offensichtlich, dass der Emissionsbereich optimiert werden muss.

3.1.2 Optimierung des Farbbildes

Aus den Molekülorbitalen des NMA lässt sich ableiten, dass das π^* -Orbital als einziges Orbital Beiträge in 3- und 6-Position besitzt. Das Molekülorbital wird durch positive induktive oder mesomere Effekte in diesen Positionen destabilisiert. Alle angeregten Zustände, an denen das π^* -Orbital beteiligt ist, werden energetisch angehoben (siehe Abbildung 28). Dies sollte zu einer hypsochromen Verschiebung der Emission führen, ohne gleichzeitig die restlichen Eigenschaften zu stark zu verändern.

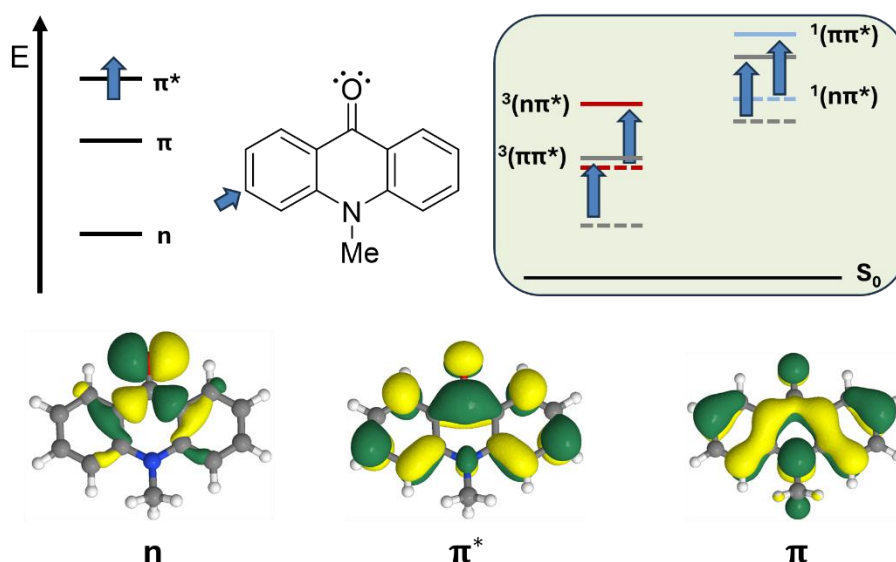
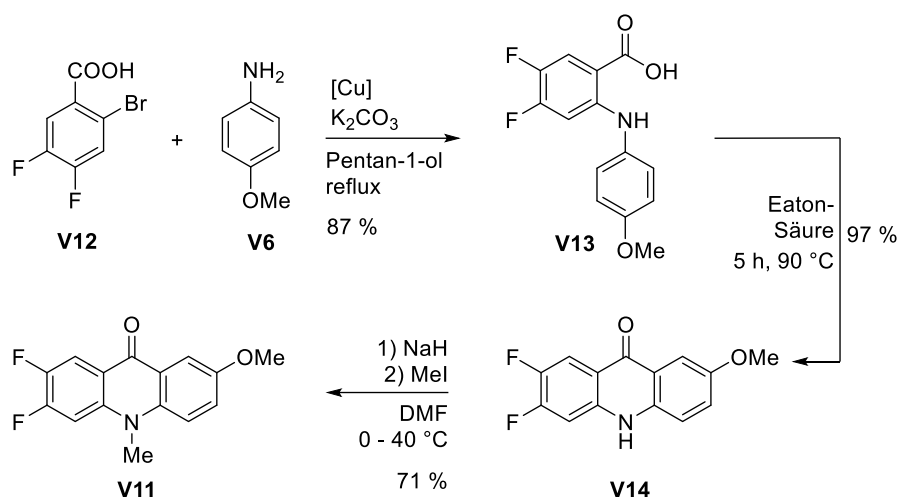


Abbildung 28: Darstellung des Einflusses von +M/+I-Substituenten auf die elektronische Struktur des Acridons. Oben rechts: elektronische Struktur des Acridons im Vakuum und die angenommene Veränderung durch Substitution in 3-Position. In der unteren Hälfte sind die beteiligten B3LYP-Molekülorbitale abgebildet (adaptiert aus der Arbeit von Meissner *et al.* ¹⁰⁹).

Da eine Verbreiterung der Emission durch die Anwendung von Methoxy-Substituenten beobachtet wurde, wurde ein weiterer Fluor-Substituent in die Struktur eingebaut. Durch den positiven mesomeren Effekt sollte die angestrebte Anhebung aller Zustände ohne gleichzeitige Verbreiterung der Emission erfolgen. Als Zielverbindung wurde das 2,3-Difluor-7-methoxy-10-methylacridin-9(10*H*)-on (**V11**) gewählt, da die Edukte im Vergleich zu den Edukten für das 3-Fluor-2,7-dimethoxy-10-methylacridin-9(10*H*)-on deutlich preiswerter waren. Die Synthese erfolgte analog zur Synthese des Fluor-Methoxy-Derivats **V2** und ist in Schema 5 abgebildet. Dabei wurde zunächst eine Ullmann-Kupplung mit 4-Methoxyanilin (**V6**) und 2-Brom-4,5-difluor-benzoesäure (**V12**) zum Difluor-Anthranilsäure-Derivat **V13** vollzogen. Durch die anschließende Friedel-Crafts-Acylierung mit Eaton-Säure wurde das Difluor-Methoxy-Acridon **V14** gewonnen, welches durch Methylierung zum Difluor-Methoxy-NMA **V11** überführt wurde. Die Ausbeuten von 60 % über drei Schritte liegt im ähnlich hohen Bereich wie die Synthese des Fluor-Methoxy-Derivats **V2** mit 62 %.



Schema 5: Darstellung von 2,3-Difluor-7-Methoxy-10-Methylacridon **V11** ausgehend von Difluor-Benzoesäure **V12** und 4-Methoxyanilin (**V6**)

In Abbildung 29 sind die Strukturen des Fluor-Methoxy-Derivats **V2** und des Difluor-Methoxy-Derivats **V11** abgebildet. Die spektroskopischen Eigenschaften dieser werden im Folgenden diskutiert.

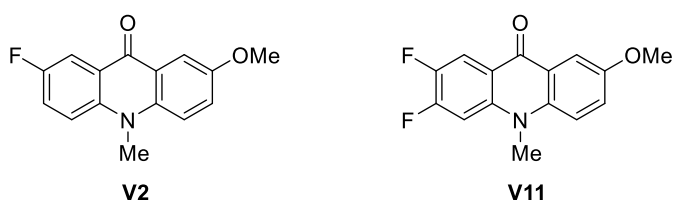


Abbildung 29: Strukturen der Verbindungen **V2** und **V11**.

Die Absorptions- und Emissionsspektren von **V2** und **V11** in Toluol sind im Anhang beigefügt (siehe Abbildung 66). Das Absorptionsspektrum von **V11** in THF zeigt eine klare bathochrome Verschiebung des Absorptions- (570 cm⁻¹) und Emissionsmaximums (360 cm⁻¹) (siehe Abbildung 30). Weiterhin ist die FQY in desoxygeniertem THF bei beiden Verbindungen fast gleich (ca. 0,79). In desoxygeniertem (DO) Toluol hingegen ist die FQY von **V2** (0,85) größer als die von **V11** (0,79). Die angestrebte Farbverschiebung des Emissionsmaximums konnte durch die Fluorierung erreicht werden, diese ist jedoch sehr gering. Es wäre daher sinnvoll, auch in 6-Position ein Fluor-Atom zu integrieren, da hierdurch der Effekt verdoppelt werden könnte. Alternativ könnten auch stärkere Donoren wie etwa Methoxy-Gruppen verwendet werden.

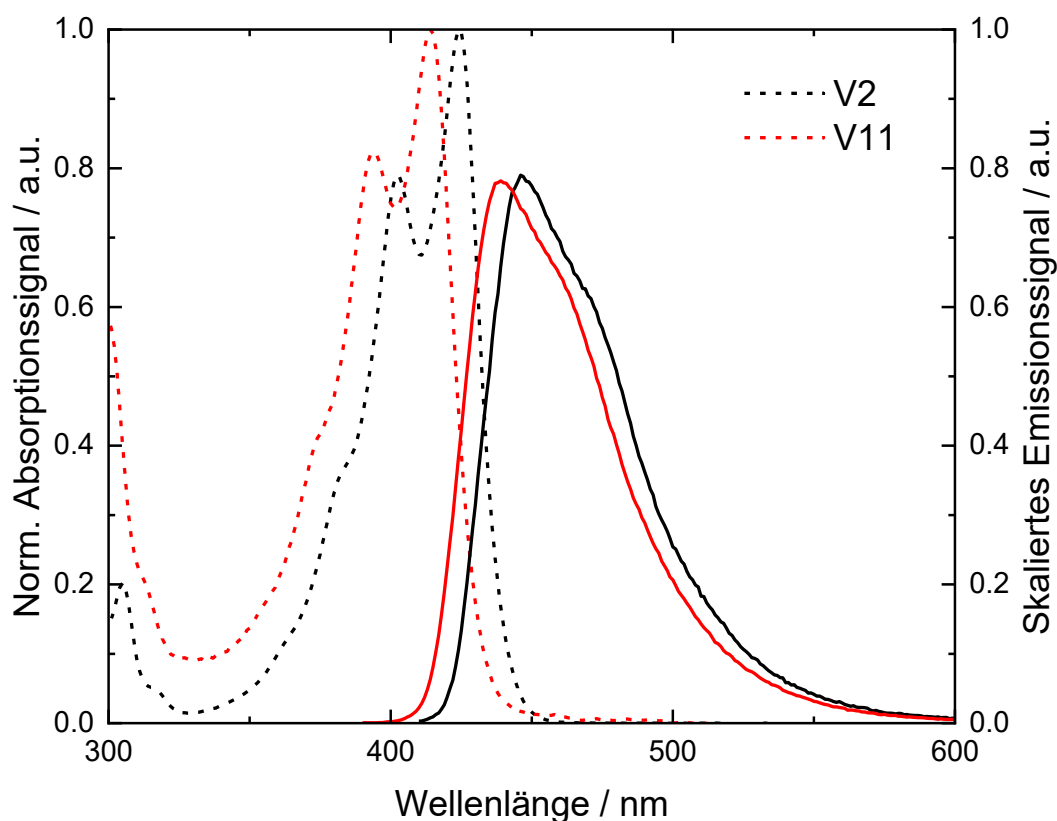


Abbildung 30: Normierte Absorptions- (gestrichelte Linie) und skalierte Fluoreszenzspektren (durchgezogene Linie) von **V2** (schwarz) und **V11** (rot) in desoxygenierten THF. Die Emissionsmaxima wurden auf die jeweilige FQY skaliert.

Neben der Substitution in 3-Position des Acridon-Grundgerüsts sind noch verschiedene andere Optimierungsmöglichkeiten denkbar. Vor allem die Variation der Substituenten in 2,7- und 10-Position wurden im Rahmen verschiedener Arbeiten im Arbeitskreis von Prof. Czekelius untersucht. 2,7-Dimethoxy-10-(2,2,2-trifluorethyl)acridin-9(10*H*)-on (**V15**) wurde dabei im Rahmen einer Bachelorarbeit von Pauline Mucha synthetisiert und 10-Methyl-2,7-bis(2,2,2-trifluorethoxy)acridin-9(10*H*)-on (**V16**) im Rahmen eines Forschungspraktikums von Max Riedel (siehe Abbildung 31).¹⁸³ Für die Synthese von **V15** wurde vom Amin ausgegangen und für die Synthese von **V16** vom 2,7-Dihydroxyacridon. Beide wurden mit 2,2,2-Trifluorethyl-methansulfonat zum jeweiligen Produkt umgesetzt.

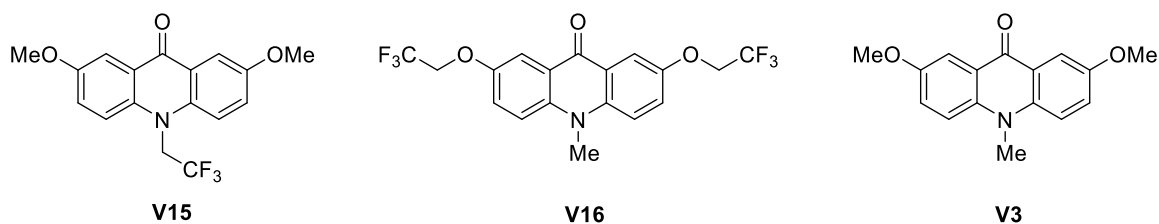


Abbildung 31: Strukturen von 2,7-Dimethoxy-10-(2,2,2-trifluorethyl)acridin-9(10*H*)-on (**V15**) und 10-Methyl-2,7-bis(2,2,2-trifluorethoxy)acridin-9(10*H*)-on (**V16**) sowie von Referenz-Verbindung **V3**.

Ziel ist es dabei, die zuvor durch die Methoxy-Gruppen eingebrachte Destabilisierung des π -Orbitals zu minimieren, also das π -Orbital zu stabilisieren. Hierdurch sollten die $\pi\pi^*$ -Zustände im Vergleich zu den $\pi\pi^*$ -Zuständen des Dimethoxy-Derivats **V3** angehoben und die Emission damit hypsochrom verschoben werden. Dies soll durch die Minderung des induktiven Effektes und des +M-Effektes der Substituenten geschehen. Hierzu wurden CF_3 -Gruppen an die Methyl-Gruppe in 10-Position und die Methyl-Gruppe der Ether hinzugefügt. Diese besitzt stark elektronenziehende Eigenschaften. Die Absorptions- und Emissionsspektren sind in Abbildung 32 dargestellt. Beide Verbindungen (**V15** und **V16**) zeigen einen ähnlichen Absorptionsverlauf wie **V3** in THF.

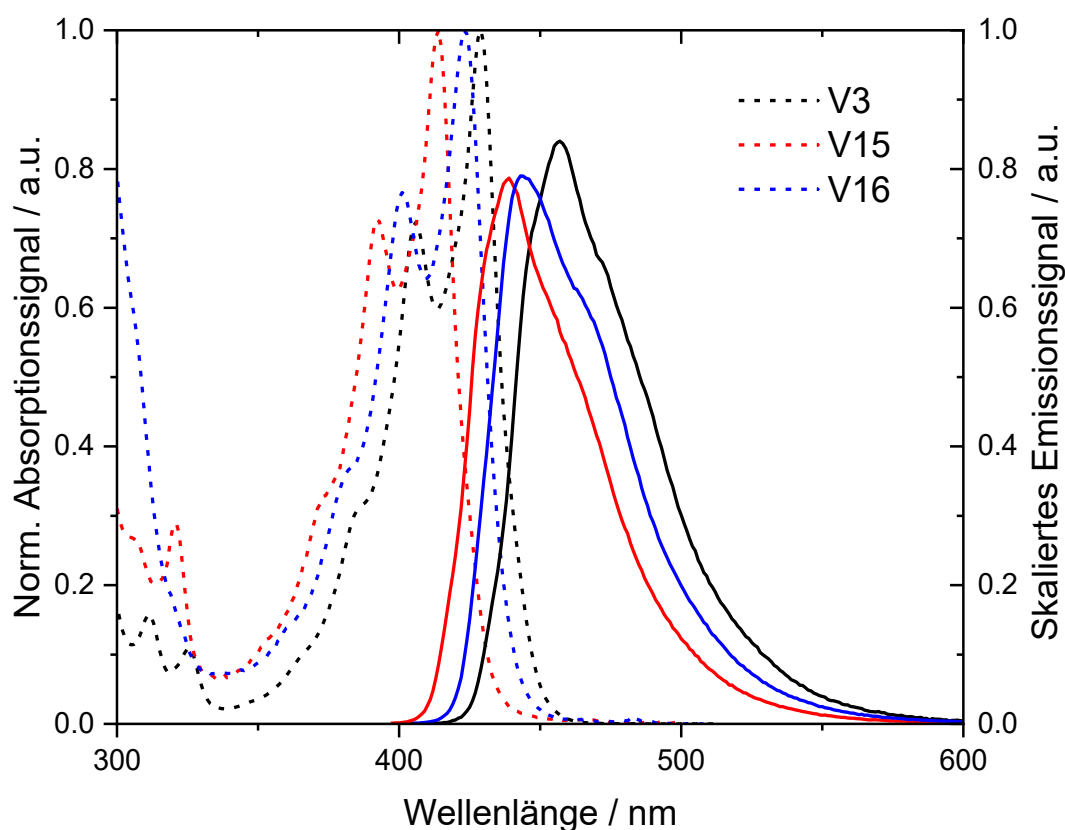


Abbildung 32: Normierte Absorptions- (normiert, gestrichelte Linie) und Fluoreszenz-Spektren (skaliert, durchgezogene Linie) von **V3** (schwarz), **V15** (rot) und **V16** (blau) in desoxygenierten THF.

Ähnlich wie bei **V3** folgen die Emissionsspektren nicht der Bild-Spiegelbild-Regel und besitzen verbreiterte Banden durch die Rotation des Ether-Rests. Diese Verbreiterung ist beim O-variierten Derivat **V16** durch den größeren Rest weniger ausgeprägt, wodurch sich ein definierterer Linienverlauf der Emission zeigt. Dieser Effekt ist in Toluol größer als in THF (siehe Anhang, Abbildung 67). Beide strukturellen Anpassungen bewirken die angestrebte hypsochrome Verschiebung der Absorption und Emission. Die Verschiebung ist hierbei für das *N*-Trifluorethyl-Derivat **V15** größer (Tabelle 5, Eintrag 2, 3 und 7).

Tabelle 5: Photophysikalische Eigenschaften von **V3**, **V15** und **V16** in THF und Toluol.

	V3		V15		V16	
Lösungsmittel	THF	Toluol	THF	Toluol	THF	Toluol
$\lambda_{\text{Abs,max}}/\text{nm}$	429	431	414	414	424	424
$\lambda_{\text{Em,max}}/\text{nm}$	457	448	438	429	444	438
$\Phi_{\text{fl}}^{\text{D0}}$	0,84	0,82	0,79	0,79*	0,79*	0,78
$\tilde{\nu}_{\text{Stokes}} / \text{cm}^{-1}$	1428	880	1427	1004	1163	858
FWHM / nm	51,3	50,3	48,0	45,8	50,8	46,1
E₀₀ / eV	2,83	2,84	2,93	2,95	2,87	2,89

* Diese Verbindungen weisen unübliche Schwankungen der FQY bei Mehrfachmessung auf

Die FQY der beiden Verbindungen **V15** und **V16** sind etwas unterhalb der FQY des Dimethoxy-Derivats **V3**. Dies ist ein Nebeneffekt der Anhebung der $\pi\pi^*$ -Zustände und dem daraus resultierenden geringeren energetischen Abstand zwischen dem T_2 - und S_1 -Zustand ($\Delta E_{T_2-S_1}$). Hierdurch nimmt die Ratenkonstante des ISC in den T_2 -Zustand und somit die Desaktivierung über diesen zu. Die Abnahme ist im Vergleich zur Verschiebung der Emission jedoch gering. Beide Verbindungen weisen im Vergleich zum Dimethoxy-Derivat **V3** eine geringere Halbwertsbreite (FWHM) auf (Tabelle 5, Eintrag 6), was vorteilhaft für eine potenzielle OLED-Anwendung ist.

Zusätzlich wurde für das *N*-Trifluorethyl-Derivat **V15** auch das Spektrum in einer DPEPO-Matrix aufgenommen und in CIE-Koordinaten (0,141/0,150) umgewandelt (Abbildung 33). Dabei wird deutlich, dass durch die Substitution am Stickstoff auch in der Matrix eine deutliche hypsochrome Verschiebung erzielt werden kann. Sowohl die Veränderung der Substitution in 10-Position als auch in 2,7-Position führen zum angestrebten Effekt, wobei die hypsochrome Verschiebung für **V16** und **V15** für eine ideale Anwendung etwas höher sein müsste (optimale CIE-Koordinaten 0,131/0,046).¹⁷ Hierfür könnten beispielsweise die OCH_2CF_3 -Gruppen von **V16** in Trifluormethylether umgewandelt werden, um den Effekt zu vergrößern. Die potenzielle Verbindung sollte vergleichbar zur Synthese von **V16** mittels $(\text{Trifluormethyl})_2(\text{trifluormethoxy})_2\text{sulfuran}$ herstellbar sein.¹⁸⁴

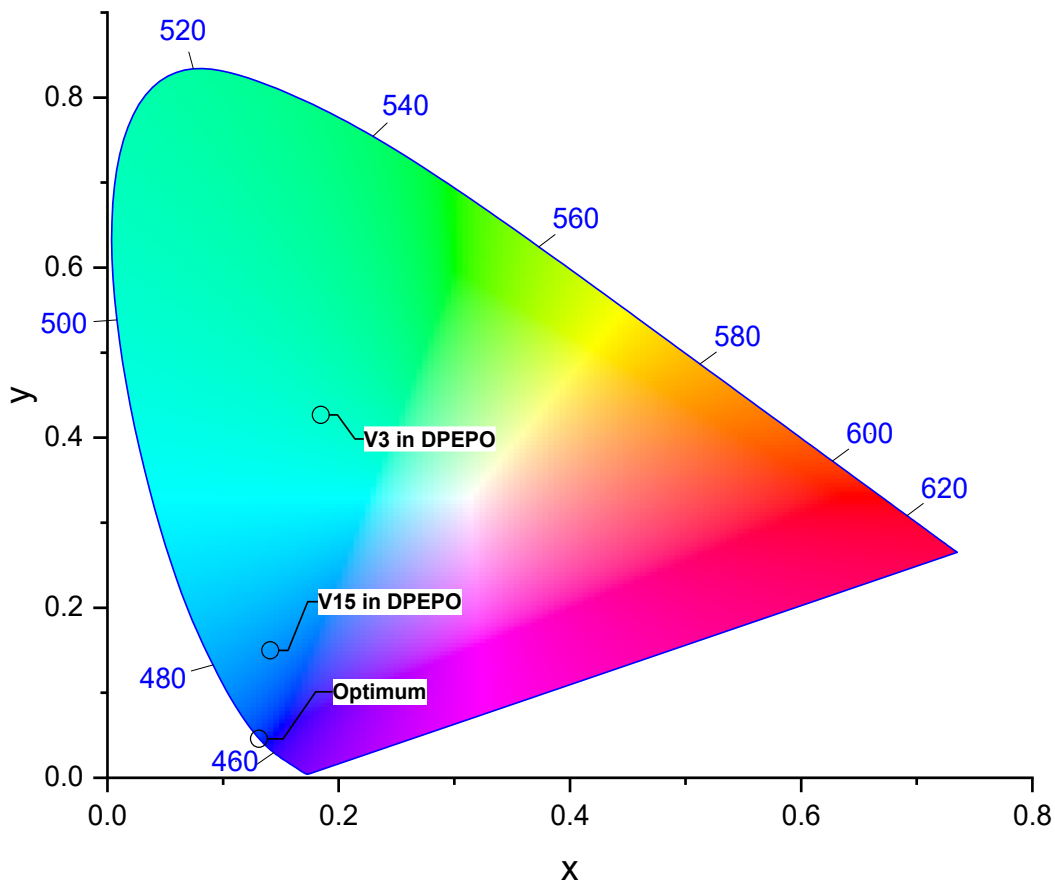


Abbildung 33: CIE-xy-Farbraum (Normalfarbtafel) mit eingezeichneten Verbindungen **V15** und **V3** in DPEPO.

Zusammenfassend lässt sich für die Manipulation des Farbbildes sagen, dass verschiedene Wege möglich sind, um einen optimalen Farbbereich zu erzielen. Das *N*-Trifluorethyl-Derivat **V15** besitzt in einer DPEPO-Matrix Farbkoordinaten nahe dem angestrebten Bereich. Es ist jedoch wichtig zu beachten, dass sich dies mit einer anderen Matrix ändern könnte. Die hier getesteten Methoden wiesen alle eine Verringerung der FQY auf, welche allerdings je nach Medium sehr gering ausfiel.

3.2 Optimierung der elektronischen Eigenschaften über intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen

3.2.1 Prototyp-Design

Neben der Optimierung der elektronischen Struktur über die Substitution am chromophoren System soll in diesem Teil aufgezeigt werden, dass auch intramolekulare WBB einen großen Einfluss auf die lumineszenten Eigenschaften haben können. In der Arbeit von Jantz *et al.* wurde bereits gezeigt, dass intermolekulare WBB die FQY stark steigern können.^[15] Allerdings werden hierbei entweder große Mengen an HBD in der Lösung benötigt oder der HBD und das Acridon müssen im Festkörper als Co-Kristall vorliegen, um die Interaktion der beiden Moleküle zu garantieren. Beide Optionen sind in einer OLED schwierig umzusetzen. Deshalb sollte die räumliche Nähe des HBD und der Carbonyl-Gruppe des Acridons durch eine Verknüpfung der beiden erreicht werden. Als Startpunkt für die Untersuchung dient Verbindung **V17** (siehe Abbildung 34). Diese besitzt einen HBD mit struktureller Ähnlichkeit zu Schreiner-Katalysator. Die Harnstoff-Gruppe ist über eine Alkylkette mit einer Ester-Gruppe in 2-Position des Acridon-Grundgerüsts verbunden. Hierdurch sollten die elektronischen Eigenschaften durch die Substitution nur geringfügig verändert werden. Um weiterhin den Unterschied zwischen inter- und intramolekularer WBB zu untersuchen, wurden Referenz-Emitter **V18** und HBD **V19** synthetisiert.^[1]

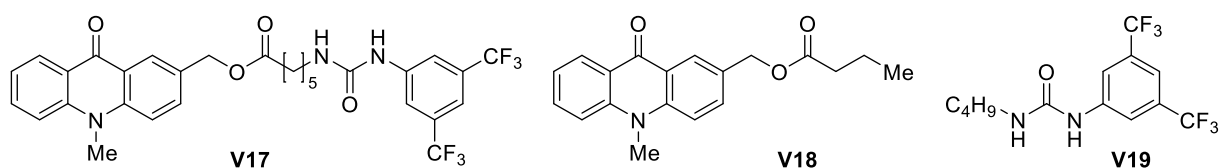


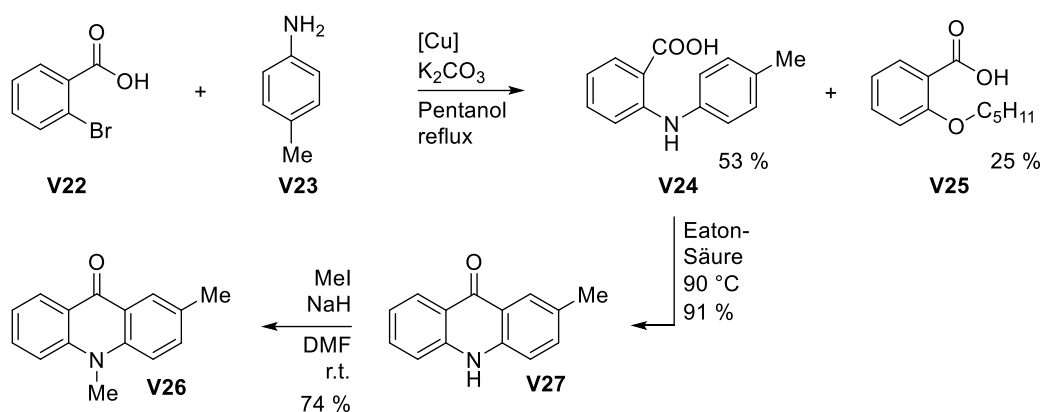
Abbildung 34: Struktur von Verbindung **V17**, Referenz-Emitter **V18** und HBD **V19**.

Verbindung **V17** wird mittels einer konvergenten Synthesestrategie hergestellt. Dabei wurde zunächst das Hydroxymethyl-substituierte Acridon **V20** synthetisiert und dann mit einer Hexansäure mit endständiger Harnstoff-Gruppe (**V21**) gekuppelt (siehe Schema 9).

Die Synthese von Alkohol **V20** erfolgte zunächst analog zu den zuvor synthetisierten Acridonen über eine Ullmann-Kupplung, gefolgt von einer Friedel-Crafts-Acylierung und einer abschließenden Methylierung (siehe Schema 6). Hierbei ist zu erwähnen, dass es bei der Ullmann-Kupplung zwischen 2-Brombenzoesäure (**V22**) und *p*-Toluidin (**V23**) neben der

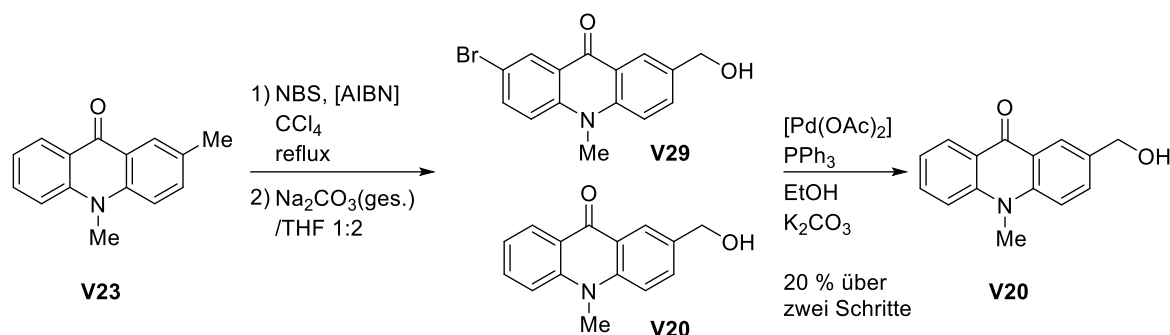
^[1] Die Verbindung **V18** wurde erstmals von Prof. Czekelius synthetisiert und im Rahmen dieser Arbeit erneut hergestellt.

Anthranilsäure **V24** (53 %) auch zur Bildung des Nebenprodukts 2-(Pentoxymethyl)benzoesäure **V25** (25 %) kam. Diese kann mit der Reaktion des Lösungsmittels mit der Brom-Spezies erklärt werden und ist eine bekannte Nebenreaktion bei der Umsetzung von α -Halogenbenzoesäuren bei der Anwesenheit von Alkoholen und Base.^{168, 185} Durch die geringe Nukleophilie des *p*-Toluidins (**V23**) und die damit verbundene längere Reaktionszeit kann das Lösungsmittel vermehrt mit der α -Halogenbenzoesäure reagieren.¹⁸⁶ Für die restlichen Syntheseschritte konnten vergleichbare Ausbeuten erzielt werden. Es wurde eine Gesamtausbeute von 36 % für die Synthese des 2,10-Dimethylacridin-9(10*H*)-on (**V26**) erreicht.



Schema 6: Synthese von **V26** ausgehend von 2-Brombenzoesäure (**V22**) und *p*-Toluidin (**V23**).

Die Hydroxylierung von Methylacridon **V26** wird über eine radikalische Bromierung zum 2-(Brommethyl)-10-methylacridin-9(10*H*)-on (**V28**) mit anschließender Substitution zum 2-(Hydroxymethyl)-10-methylacridin-9(10*H*)-on (**V20**) erreicht (siehe Schema 7).

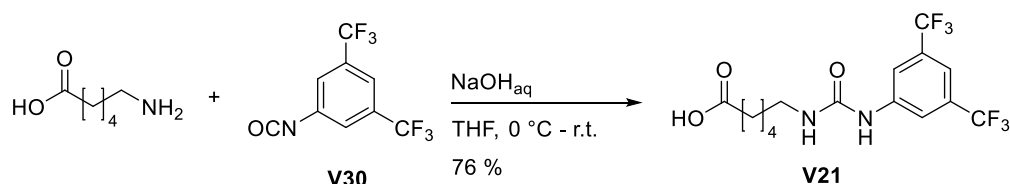


Schema 7: Hydroxylierung von **V26** über radikalische Bromierung, gefolgt von einer nukleophilen Substitution zu Alkohol **V20**.

Bei der Reaktion wurden größere Mengen des 7-Brom-2-(hydroxymethyl)-acridons **V29** erhalten, welches über säulenchromatographische Aufreinigung nicht vom Alkohol **V20** getrennt werden konnte. Dieses zusätzlich bromierte Derivat kann auf eine elektrophile aromatische Substitution während der Bromierung der Methyl-Gruppe zurückgeführt werden. Die Reaktionsbedingungen wurden so gewählt, dass die radikalische Bromierung bevorzugt

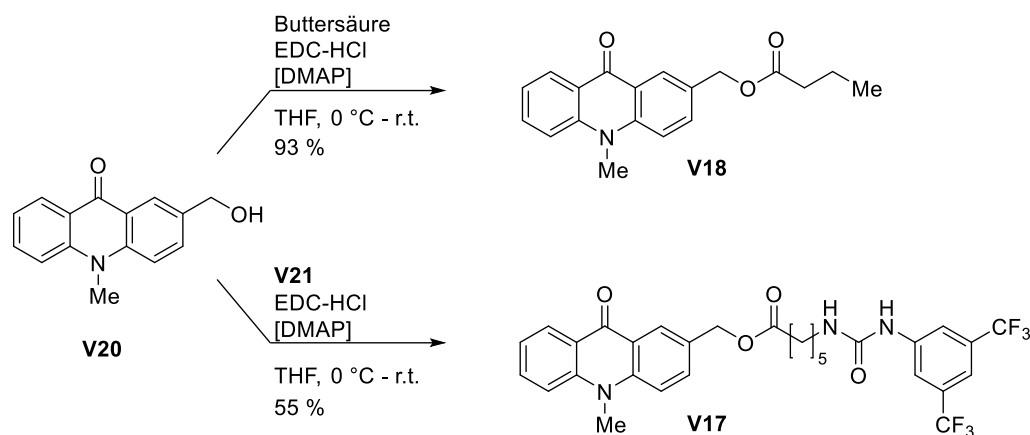
gegenüber der elektrophilen aromatischen Substitution ablaufen sollte. Trotzdem kam es teilweise zur Überbromierung durch diese. Die elektrophile aromatische Bromierung des unsubstituierten Acridons in 2-Position mittels *N*-Bromsuccinimid (NBS) ist hierbei literaturbekannt, jedoch wird sie bei niedrigen Temperaturen in DMF, einem sehr polaren Lösungsmittel, durchgeführt.¹⁰⁵ Zur Entfernung der Ar-Br-Spezies **V29** aus dem Produktgemisch wurde das Rohprodukt mit Palladiumacetat, Triphenylphosphin und einer Base in Ethanol versetzt. Dabei kommt es zunächst zur oxidativen Addition des Palladium(0)-Komplexes in die Ar-Br Bindung. Der Alkohol dient als Hydrid-Quelle über β -Hydrid-Eliminierung eines Palladium-Ethoxylat-Komplexes. Durch Transmetallierung wird der Ar-Pd(II)-H Komplex gebildet, welcher durch reduktive Eliminierung den Alkohol **V20** freisetzt.¹⁸⁷ Es konnte ausgehend vom 2-Methylacridon **V26** eine Ausbeute von 20 % für diesen erreicht werden.

Die benötigte Hexansäure mit endständiger Harnstoff-Gruppe (**V21**) sowie der HBD **V19** können über eine Reaktion von 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylisocyanat (**V30**) mit den jeweiligen Aminen in guten Ausbeuten dargestellt werden (siehe Schema 8).



Schema 8: Darstellung der Synthese der Hexansäure mit endständiger Harnstoff-Gruppe (**V21**) ausgehend vom Isocyanat **V30** und 6-Aminohexansäure.

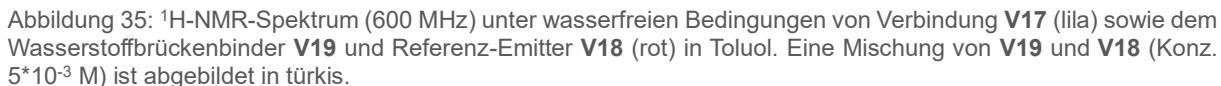
Sowohl das Acridon mit intramolekularem HBD **V17** als auch der Referenz-Emitter **V18** wurden über eine Steglich-Veresterung mit den jeweiligen Carbonsäuren erhalten (siehe Schema 9). Es wurde eine Ausbeute von 55 % für die Steglich-Reaktion für die Synthese von **V17** erzielt. Die Ausbeute von Referenz-Emitter **V18** betrug 93 %. Die geringere Ausbeute von **V17** ist damit zu begründen, dass hierbei aufgrund der geringen Löslichkeit zur Aufreinigung auf Rekristallisation zurückgegriffen wurde, welche deutlich geringere Ausbeuten lieferte. Für die gesamte Synthese von **V17** konnte eine Ausbeute von 3,9 % erreicht werden, wobei vor allem die Hydroxylierung (20 %) als auch die Ullmann-Kupplung (53 %) die größten Limitierungen darstellen. Für die zukünftige Synthese dieses Derivats wäre es sinnvoll, einige Anpassungen an der Syntheseroute vorzunehmen. Girisha *et al.* erzielten zum Beispiel für die Synthese der Anthranilsäure **V24** aus 2-Iodobenzoesäure und *p*-Toluidin **V23** mittels Kupfer- und Natriumacetat in Wasser eine Ausbeute von 94 %.¹⁸⁸



Schema 9: Synthese von **V17** und **V18** ausgehend von Alkohol **V20** mit den jeweiligen Carbonsäuren **V21** oder Buttersäure.

Eine erhöhte Ausbeute für die Hydroxylierung könnte beispielsweise durch eine alternative Synthesestrategie über die Reduktion eines Methylester-substituierten Acridons mit Natriumborhydrid erhalten werden.¹⁸⁹ Hierbei ist jedoch darauf zu achten, dass das Acridon nicht am Stickstoff methyliert ist, da es sonst zum Acridin reduziert werden kann.¹⁹⁰

Nach der Synthese wurden einige Experimente durchgeführt, um ein besseres Verständnis für den Unterschied zwischen inter- und intramolekulare WBB zu erlangen. Hierfür wurden zunächst einige ¹H-NMR-Spektren des Referenz-Emitters **V18**, des HBD **V19**, eines Gemisches aus **V18** und **V19** sowie des Acridons mit intramolekularer WBB **V17** aufgenommen. Die Proben hierfür wurden zunächst in einer Glovebox in deuteriertem THF oder Toluol mit Molsieb getrocknet und anschließend in NMR-Röhrchen mit Young-Ventil überführt. Hierdurch sollte eine Kontamination mit Wasser verhindert werden, welche die Ausbildung der WBB beeinflusst. Die Spektren in Toluol und THF sind in Abbildung 35 und Abbildung 37 abgebildet. Die Protonen in der Nähe der potenziellen WBB sind hierbei sowohl an den Signalen als auch an den Strukturen mit farbigen diamantförmigen Zeichen gekennzeichnet. Die Harnstoff-Protonen sind grün, die aromatischen Signale in 1,8-Position des Acridon-Grundgerüsts blau und die aromatischen Signale des Harnstoff-Rests rot gekennzeichnet. Die Zuordnung der Signale erfolgte mittels 2D-Spektroskopie. Die Harnstoff-Protonen-Signale wurden in Toluol weiterhin durch Zugabe von Wasser und ihre daraufhin zu beobachtende Verschiebung identifiziert. Dabei wurde gefunden, dass der Einfluss von 100 Äq. Wasser nur eine geringe Hochfeld-Verschiebung der Protonen-Signale des Harnstoffes von **V17** zur Folge hat (siehe Anhang, Abbildung 79). Die Konzentration des Derivats **V17** in der zu analysierenden Probe war im Vergleich zu den anderen Messungen deutlich geringer, da dieses sich schlecht in Toluol löst. Alle zusätzliche Signale sind auf das Lösungs- oder Trocknungsmittel zurückzuführen und werden auch in den anderen Spektren bei genauer Betrachtung gefunden.



47

die geringe Hochfeldverschiebung der Protonen in 1,8-Position des Acridon-Grundgerüsts (siehe Abbildung 36).

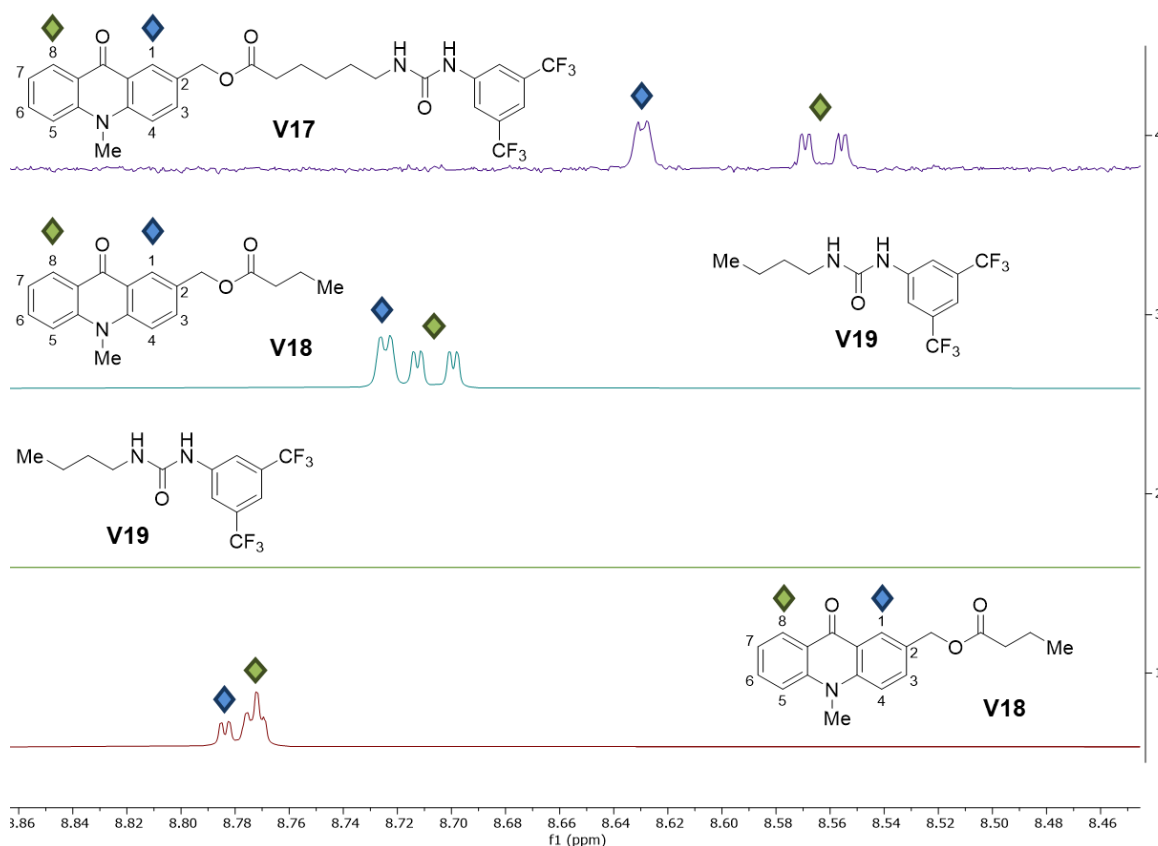


Abbildung 36: Ausschnitt der ¹H-NMR-Spektren (600 MHz) unter wasserfreien Bedingungen von Verbindung **V17** (lila) sowie dem Wasserstoffbrückenbinder **V19** und dem Referenz-Emitter **V18** (rot) sowie einer Mischung von **V19** und **V18** in Toluol (Konz. $5 \cdot 10^{-3}$ M, türkis)

In den Daten von Schreiner *et al.* kann auch eine Verschiebung der Wasserstoffe am C2- und C6-Kohlenstoffs des Cyclohexanons, direkt benachbart zur Carbonyl-Gruppe, beobachtet werden. Hierbei ist vor allem aufzuzeigen, dass das Signal des Wasserstoff-Atoms in 8-Position sowohl im inter- als auch im intramolekularen Fall deutlich stärker verschoben wird als das in 1-Position. Im intramolekularen Fall kann dies anhand der durch den Linker vorgegebenen Ausrichtung der Harnstoff-Gruppe erklärt werden. Im intermolekularen Fall sollte aufgrund der ähnlichen Verschiebung eine vergleichbare Ausrichtung stattfinden.

In Abbildung 37 sind die Ergebnisse des gleichen Experimentes, welches jedoch in deuteriertem THF durchgeführt wurden, dargestellt.

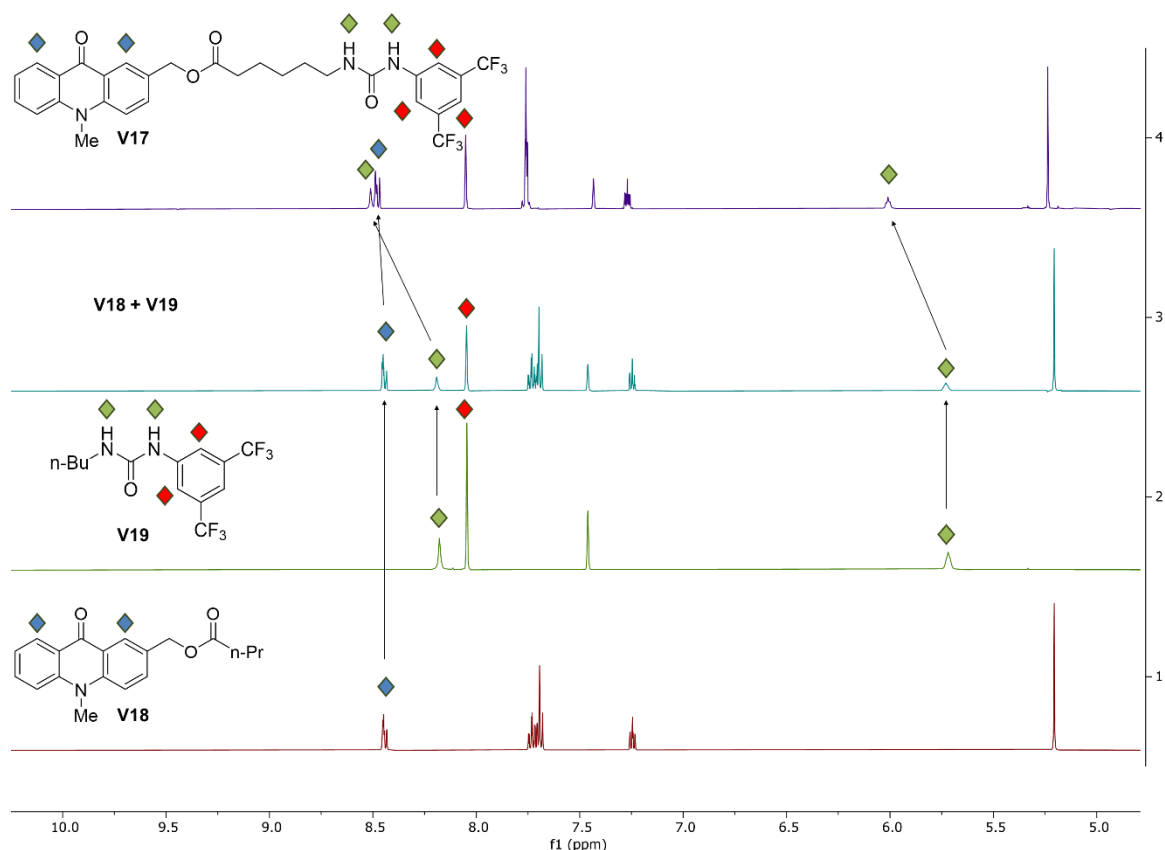


Abbildung 37: ^1H -NMR-Spektrum (600 MHz) unter wasserfreien Bedingungen von Verbindung **V17** (lila) sowie dem Wasserstoffbrückenbinder **V19** und Referenz-Emitter **V18** (rot) in THF. Eine Mischung von **V19** und **V18** (Konz. $5 \cdot 10^{-3}$ M) ist in türkis abgebildet.

Bei Betrachtung der Mischung aus HBD **V19** und Referenz-Emitter **V18** in THF (Zeile 3, Abbildung 37) kann nur eine sehr geringe Verschiebung der Signale erkannt werden. Dies hängt mit den freien Elektronenpaaren des THF zusammen, welche ebenfalls mit den Wasserstoff-Atomen der Harnstoff-Gruppe interagieren können. Deshalb sind die Wasserstoff-Atome der Harnstoff-Gruppe bereits in einer Lösung von **V19** (Zeile 2, recht) in THF stärker verschoben als in Toluol. Wird nun der intra- mit dem intermolekularen Fall verglichen, fällt auf, dass alle drei zuvor beschriebenen Effekte deutlich stärker auftreten und sowohl in Toluol als auch in THF zu sehen sind. Aus den NMR-Experimenten kann also geschlossen werden, dass der intramolekulare Fall sehr vorteilhaft für die Ausbildung der WBB ist.

Aus den Differenzen der Verschiebung der Protonen der Harnstoff-Gruppe in Tabelle 6 wird ersichtlich, dass die Interaktion der Harnstoff-Protonen nicht gleichmäßig erfolgt. Das Proton in der Nähe des Bis-(trifluormethyl)phenyl-Rests wird deutlich stärker tieffeldverschoben und die Differenz zwischen beiden Protonen nimmt zu (siehe Tabelle 6). Die Interaktion ist also asymmetrisch.

Tabelle 6: ¹H-NMR-Verschiebungen der Harnstoff-Protonen von Verbindung **V17**, HBD **V19** und einer Mischung aus **V19** und Referenz-Emitter **V18**.

Lösungsmittel	Verbindung	Harnstoff H ₁ (ppm)	Harnstoff H ₂ (ppm)	Δ H ₁ -H ₂ (ppm)
Toluol- <i>d</i> ₈	V19	3,44	5,00	1,56
Toluol- <i>d</i> ₈	V18+V19	4,63	6,63	2,00
Toluol- <i>d</i> ₈	V17	6,5	9,03	2,53
THF- <i>d</i> ₈	V19	5,72	8,18	2,46
THF- <i>d</i> ₈	V18+V19	5,73	8,19	2,46
THF- <i>d</i> ₈	V17	6,01	8,51	2,5

Zheng *et al.* haben die Stärken von WBB zwischen mono-substituierten Harnstoff-Derivaten und Benzaldehyd unter Anwendung der Moller-Plesset-Störungstheorie (MP2) berechnet. Sie erhielten für ein Harnstoff-Derivat mit nur einem Bis(trifluormethyl)phenyl-Substituenten eine Bindungsenergie zwischen $-31,5$ und $-33,7$ kJ•mol⁻¹, abhängig von der cis- oder trans-Ausrichtung des Harnstoff-Rests. Ein mono-methyl-substituiertes Harnstoff-Derivat zeigte nur eine Bindungsenergie von $-15,1$ und $-15,2$ kJ•mol⁻¹ bei der Ausbildung der WBB.¹⁹⁵ Es wurde daher das Derivat **V31** synthetisiert, welches über einen *tert*-Butyl-Rest am Harnstoff verfügt und somit deutlich schwächere WBB ausbilden sollte (siehe Abbildung 38).^[2] Weiterhin sollten sich die Wasserstoff-Atome der Harnstoff-Gruppe aus einer elektronischen Perspektive sehr ähnlich verhalten und dadurch symmetrischere WBB bilden. Die Synthese erfolgte äquivalent zum Derivat mit aromatischen-substituierten Harnstoff **V17** ausgehend vom Alkohol **V20** und wird daher nicht explizit aufgeführt. Die Gesamtausbeute über sechs Syntheseschritte betrug 7 % und ist damit höher als bei **V17**. Ursache hierfür ist, dass bei der Aufreinigung des finalen Derivats auf Säulenchromatographie zurückgegriffen wurde und nicht wie zuvor mittels Umkristallisation aufgereinigt wurde.

In Abbildung 38 sind die zwei zuvor etablierten Verbindungen **V17** und Referenz-Emitter **V18** sowie der neu etablierte Emitter **V31** mit *tert*-Butyl-Rest am Harnstoff abgebildet. Die photophysikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen werden im Folgenden diskutiert.

^[2] Verbindung **V31** wurde erstmals von Prof. Czekelius hergestellt und im Rahmen dieser Arbeit erneut synthetisiert.

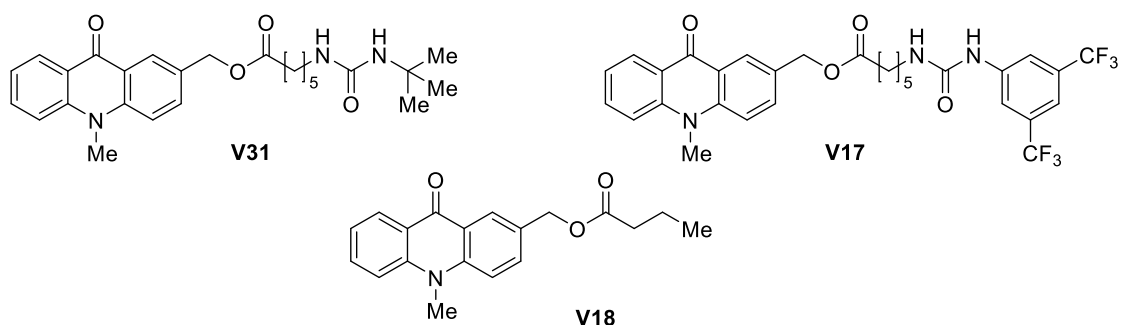


Abbildung 38: Strukturen der Verbindungen **V17**, **V18** und **V31**.

Die normierten Absorptionsspektren von Referenz-Emitter **V18** zeigen sowohl in Toluol als auch in THF das für Acridone übliche Absorptionsmuster mit zwei Maxima sowie einer Schulter. Die Verbindungen mit aromatisch-substituierten Harnstoff **V17** und *tert*-Butyl-substituierten Harnstoff **V31** zeigen in THF ein ähnliches Verhalten, jedoch ist erkennbar, dass diese eine Verbreiterung im langwelligeren Bereich der Absorption besitzen (siehe Abbildung 39). In Toluol unterscheiden sich die Spektren grundlegend von denen des Referenz-Emitters. Die Verbreiterung im langwelligeren Bereich der Absorption in THF zeigt sich hier als deutlich ausgeprägte Schulter. Ein ähnlicher Effekt konnte in der Arbeit von Jantz *et al.* bei der Addition von Schreiner-Katalysator zu einer NMA-Lösung beobachtet werden und kann mit der WBB zwischen der Carbonyl-Gruppe und dem HBD erklärt werden.¹¹⁵

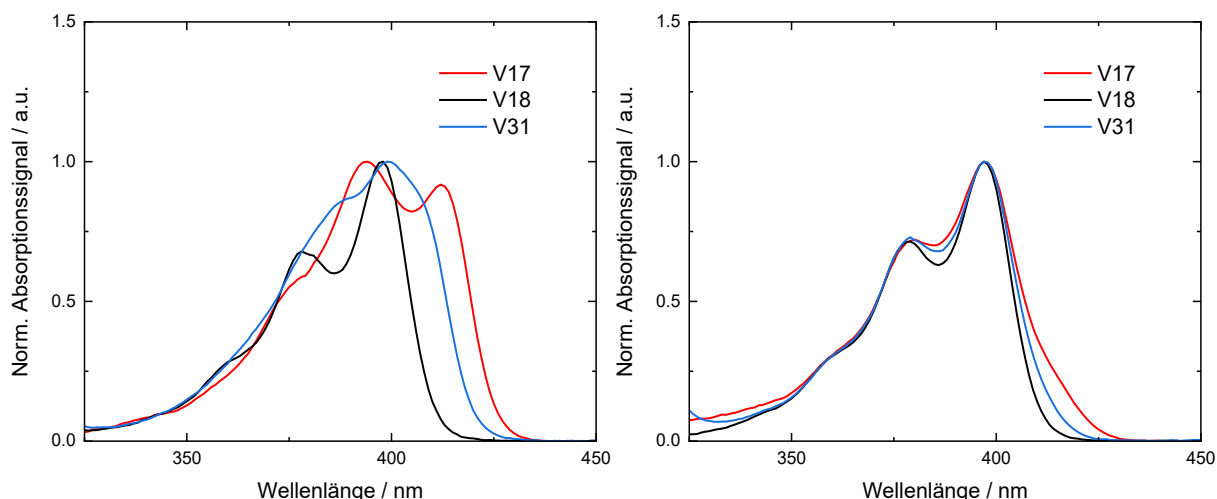


Abbildung 39: Absorptionsspektrum von Referenz-Emitter **V18** (schwarz), **V17** mit aromatisch-substituierten Harnstoff (rot) und **V31** mit *tert*-Butyl-substituierten Harnstoff (blau) in Toluol (links) und THF (rechts).

Durch diese Interaktion verschiebt sich die Absorption und Emission des Acridon-Grundgerüsts. Dies ist jedoch in Lösung nur teilweise der Fall. Es kann demnach zwischen einer geschlossenen Form, bei welcher es zu einer Interaktion zwischen der Harnstoff- und der Carbonyl-Gruppe kommt, und einer offenen Form ohne Interaktion zwischen Harnstoff- und Carbonyl-Gruppe unterschieden werden (siehe Abbildung 40).

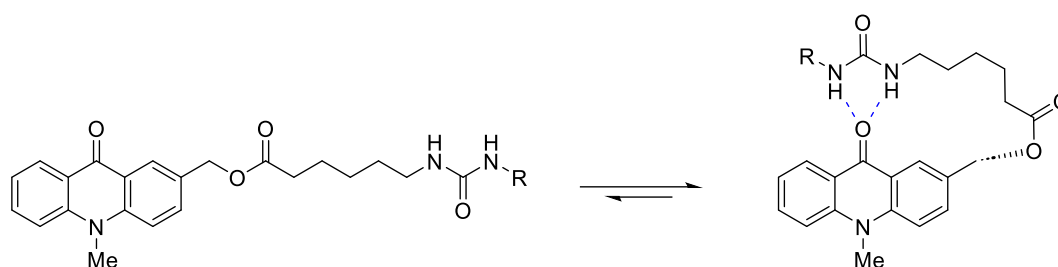


Abbildung 40: Darstellung einer offenen und einer geschlossenen Form eines Acridon-Derivats mit intramolekularer HBD. Die WBB ist mit blauen Strichen dargestellt.

Es sind sowohl in THF als auch in Toluol beide Zustände vorhanden – mit jeweils eigenen Absorptionsbanden. Das entstehende Gleichgewicht und die entsprechende Gleichgewichtskonstante hängen hierbei teilweise von der Polarität des Lösungsmittels ab. In unpolaren Lösungsmitteln wird die geschlossene Form bevorzugt, während in dipolaren Lösungsmitteln wie THF die Lösungsmittelmoleküle als WBB-Akzeptoren um die WBB konkurrieren und somit vermehrt die offene Form beobachtet werden kann.^{196, 197} Durch das Vorhandensein der offenen und geschlossenen Form können vor allem im Absorptionsspektrum zwei Banden-Sets beobachtet werden, welche stark überlappen. Daraus folgt ein für Acridone atypisches Absorptionsverhalten. Weiterhin lässt sich aus den Absorptionsspektren schließen, dass das Gleichgewicht mehr in Richtung der geschlossenen Form in Toluol verschoben wird als in THF, da die neuen Banden deutlich ausgeprägter sichtbar sind. Ein Rückschluss auf das genaue Verhältnis zwischen offener und geschlossener Form anhand der Absorption ist jedoch schwierig, da beide Spezies stark überlagern und die Spektren der vollständig geschlossenen Form nicht bekannt sind.

In Abbildung 41 sind die skalierten Emissionssignale von **V17**, **V18** und **V31** dargestellt. Diese wurden hierfür zunächst normiert und anschließend mit den gemessenen FQY skaliert. Die Spektren zeigen für alle drei Verbindungen jeweils zwei Maxima. In THF verfügen sie nur über ein Maximum und eine stark ausgeprägte Schulter. Im Vergleich zu Referenz-Emitter **V18** sind **V31** und **V17** bathochrom verschoben, wobei das aromatisch-substituierte Harnstoff-Derivat **V17** die größere Verschiebung aufweist (Tabelle 7, Eintrag 3). Dies lässt vermuten, dass durch den Bis-(trifluormethyl)phenyl-Substituenten von **V17** stärkere WBB ausgebildet werden und daher mehr Elektronendichte von der Carbonyl-Gruppe abgezogen wird. Da alle Orbitale über Beiträge an der Carbonyl-Gruppe verfügen, werden hierdurch nicht nur die $n\pi^*$ -Orbitale angehoben, sondern auch die $\pi\pi^*$ -Zustände leicht abgesenkt, wodurch die Verschiebung zu erklären ist. Neben der Verschiebung der Emissionsmaxima lässt sich dies auch an den verschobenen E_{00} -Werten erkennen (Tabelle 7, Eintrag 8).

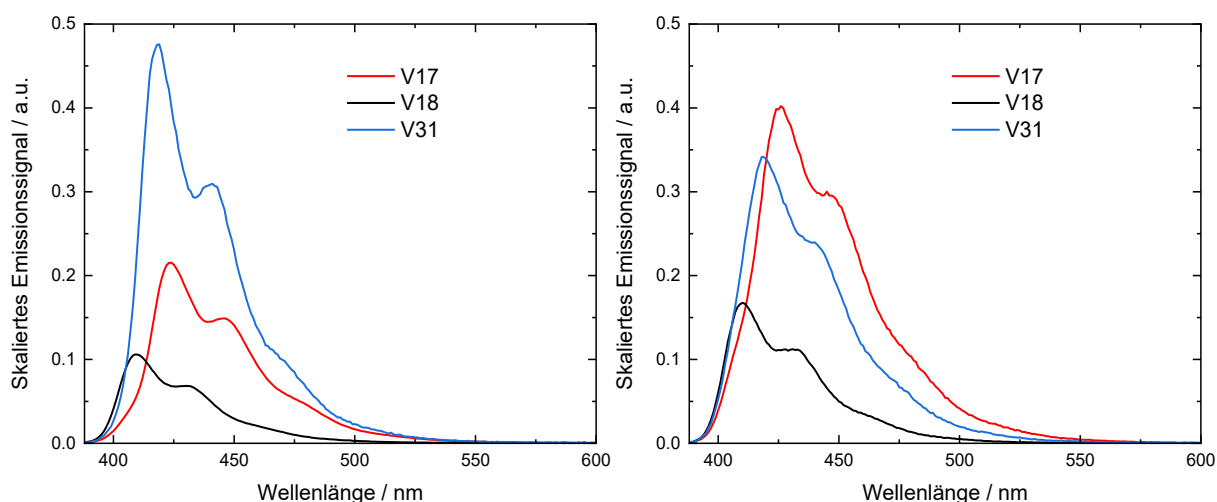


Abbildung 41: Fluoreszenzspektren von Referenz-Emitter **V18** (schwarz), **V17** mit aromatisch-substituierten Harnstoff (rot) und **V31** mit *tert*-Butyl-substituierten Harnstoff (blau) in desoxygenierten Toluol (links) und desoxygenierten THF (rechts). Die Emissionsmaxima wurden normiert und anschließend auf die jeweilige FQY skaliert.

Die Emissionsspektren von **V17** und **V31** sind wie auch die Absorptionsspektren verbreitert und zeigen somit höhere Halbwertsbreiten (Tabelle 7, Eintrag 7). Die Gründe dürften hierbei dieselben sein wie bei der Absorption. In THF weist das aromatisch-substituierte Harnstoff-Derivat **V17** die höchste FQY auf (Tabelle 7, Eintrag 4). Es ist daher davon auszugehen, dass durch die stärkere WBB die desaktivierenden Prozesse stärker unterdrückt werden. In Toluol hingegen zeigt das *tert*-Butyl-substituierte Derivat **V31** die höchste FQY. Dies steht nicht im Einklang mit den zuvor beobachteten Effekten. Es entspricht zwar der Erwartung, dass die FQY in Toluol generell höher ausfällt, da hier die Carbonyl-Gruppe nicht mit dem Lösungsmittel um die HBD konkurriert, jedoch wird erwartet, dass dies auf beide Verbindungen zutrifft. Anhand der Verschiebung der Emission des aromatisch-substituierten Harnstoff-Derivats **V17** in Toluol muss davon ausgegangen werden, dass die Interaktion zwischen Harnstoff-Gruppe und der Carbonyl-Gruppe stattfindet, jedoch scheint ein desaktivierender Prozess die Lumineszenz zu vermindern. Da dies nur in Toluol auftritt und nur bei Verbindungen mit einem Bis-(trifluormethyl)phenyl-Rest, ist zu vermuten, dass dies durch eine Interaktion zwischen dem aromatischen Harnstoff-Rest, dem aromatischen Lösungsmittel und dem Acridon ausgelöst wird. Für gesicherte Erkenntnisse über den Prozess bedarf es jedoch weiterer Untersuchungen bzw. Rechnungen. Alternativ könnte in Betracht gezogen werden, dass die Verbindungen in Lösung teilweise als Dimere vorliegen und die Lumineszenz hierdurch gelöscht wird. Allerdings spricht die hohe Verdünnung gegen dieses Argument. Da lediglich die Bis-(trifluormethyl)phenyl-substituierten Derivate dieses Verhalten aufweisen, jedoch nicht die *tert*-Butyl-substituierten Derivate werden im Folgenden dennoch die Messungen in Toluol diskutiert. Diese haben den Vorteil, dass weniger Interaktion zwischen dem HBD und dem Lösungsmittel besteht und hierdurch die intramolekulare WBB nicht gestört wird.

Tabelle 7: Photophysikalische Eigenschaften von **V18**, **V17** und **V31** in THF und Toluol.

	V18		V17		V31	
Lösungsmittel	Toluol	THF	Toluol	THF	Toluol	THF
$\lambda_{\text{Abs,max}}/\text{nm}$	398	397	394	397	399	397
$\lambda_{\text{Em,max}}/\text{nm}$	410	409	424	426	419	418
E_{00}/eV	3,07	3,07	2,97	3,02	3,01	3,05
$\Phi_{\text{fl}}^{\text{D0}}$	0,11	0,17	0,22	0,40	0,48	0,34
τ / ns	1,67	2,33*	3,07	5,84*	6,96	4,91*
$k_{\text{rad}} / \text{s}^{-1}$	$6,37 \cdot 10^7$	-	$7,02 \cdot 10^7$	-	$6,84 \cdot 10^7$	-
FWHM / nm	37,9	39,3	42,4	46,9	39,4	44,1
E_{00}/eV	3,07	3,07	2,97	3,02	3,01	3,05

*Messungen mit luftgesättigter Probe

Anhand der Absorptions- und Emissionsspektren konnte gezeigt werden, dass die Interaktion zwischen Harnstoff- und Carbonyl-Gruppe stattfindet, jedoch konnte der Anteil der geschlossenen Form nicht quantifiziert werden. Als Mittel zur Quantifizierung kann die spektroskopische Methode der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung (time correlated single photon counting, TCSPC) genutzt werden. Hierbei können nicht nur die verschiedenen Zeitkomponenten bestimmt werden, sondern auch ihre Amplituden, welche als Mittel zur Quantifizierung herangezogen werden können. Die Bedingung hierfür ist, dass die strahlende Ratenkonstante der offenen und geschlossenen Form nahezu gleichbleibt und daher die Lebensdauer mit steigender FQY ebenfalls zunimmt. Die offene Form sollte eine geringere FQY und somit auch eine geringere Lebenszeit aufweisen, da die deaktivierenden Prozesse diese angeregten Zustände schneller entvölkern. Daraus lässt sich schließen, dass durch den Einbau eines HBD eine zusätzliche lange Zeitkomponente gemessen werden und auch die durchschnittliche Lebenszeit zunehmen sollte. Dies ließ sich auch in den Experimenten mit intermolekularen HBD beobachten.¹¹⁵ Die TCSPC-Ergebnisse sollten jedoch nicht als absolute Werte betrachtet werden, denn durch das Vorhandensein beider Formen (offen und geschlossen) verbreitert sich das Emissionssignal. Um das Risiko der Überrepräsentation einer Form möglichst gering zu halten, wurde ein möglichst großer Wellenlänge-Bereich bei der Abfrage gewählt. Weiterhin wurde nur bei einer Wellenlänge angeregt. Da auch die Absorptionen der beiden Formen leicht gegeneinander verschoben sind, könnte eine Form geringfügig stärker angeregt worden sein, wodurch es zu Ungenauigkeiten gekommen sein könnte. Die Zunahme der Lebenszeit durch die intramolekulare WBB lässt sich anhand der TCSPC-Ergebnisse in Abbildung 42 erkennen. In Tabelle 7 werden die durchschnittlichen Lebenszeiten der Messung in desoxygenierten Lösungsmitteln, soweit vorhanden, dargestellt.

Die gemessenen Lebenszeiten passen zu den gemessenen höheren FQY der jeweiligen Verbindungen.

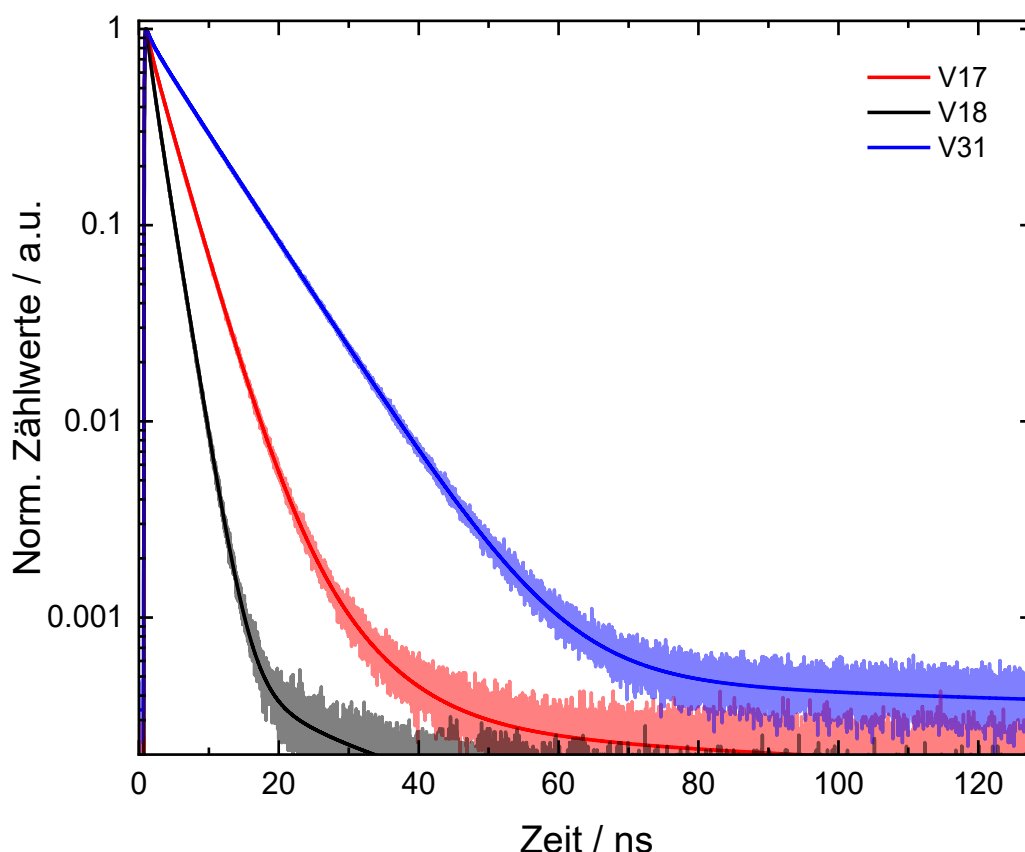


Abbildung 42: Fluoreszenzabklingkurven, aufgezeichnet mit TCSPC für die Verbindungen **V17** (rot), **V18** (schwarz) und **V31** (blau), gelöst in desoxygeniertem Toluol.

Da nur die luftgesättigten THF-Messungen vorhanden sind, werden in Tabelle 8 auch nur die Messungen in luftgesättigtem Toluol gezeigt, um die Werte besser vergleichen zu können. Die Amplituden unterscheiden sich dabei kaum, jedoch sind die Lebenszeiten durch Sauerstofflöschung geringer.¹⁹⁸ Das *tert*-Butyl-substituierte Derivat **V31** zeigt, wie erwartet, eine deutlich längere Lebenszeit in Toluol als das Derivat mit aromatisch-substituierten Harnstoff **V17** und Referenz-Emitter **V18**. Anhand der Fits der TCSPC-Messung aus Abbildung 42 können die verschiedenen Amplituden ermittelt werden (siehe Tabelle 8). Der Referenz-Emitter **V18** zeigt hierbei einen triexponentiellen Zerfall, also drei Lebenszeitkomponenten, in Toluol. Die Komponente mit der geringsten Amplitude ist besonders langlebig. Diese konnte keinem bestimmten Mechanismus wie etwa Phosphoreszenz zugeordnet werden. Da sie keine nennenswerte Amplitude aufweist, wird die Lebenszeitkomponente nur der Vollständigkeit halber aufgeführt, jedoch nicht weiter diskutiert.

Tabelle 8: Fluoreszenz-Lebenszeitkomponenten (τ) und die zugehörigen Amplituden (A) der Verbindungen **V18**, **V17** und **V31** in luftgesättigtem Toluol und THF ermittelt mittels TCSPC.

LM	Verbindung	A ₁	τ_1 /ns	A ₂	τ_2 /ns	A ₃	τ_3 /ns	A ₄	τ_4 /ns	$\bar{\tau}_{DO}$ /ns
Toluol	V18	0,22	0,73	0,77	1,82	-	-	0,0003	19,58	1,58
THF	V18	-	-	1,00	2,32	-	-	0,0003	18,36	2,33
Toluol	V17	0,15	0,64	0,83	3,24	0,02	7,10	0,0001	70,37	2,94
THF	V17	0,06	0,55	0,21	2,29	0,73	7,24	0,002	16,94	5,84
Toluol	V31	0,12	0,81	0,05	4,02	0,83	6,99	0,0003	84,94	6,11
THF	V31	0,20	0,94	0,09	2,03	0,72	6,31	0,0004	32,99	4,91

Referenz-Emitter **V18** zeigt also näherungsweise einen biexponentiellen Zerfall in Toluol, wobei sich beide Lebenszeitkomponenten im niedrigen einstelligen Nanosekunden-Bereich bewegen (siehe Tabelle 8, Eintrag 1). Sharma *et al.* beobachteten zudem auch bei Acridon-Derivaten einen biexponentiellen Zerfall, nannten aber keine genauere Erklärung dafür.¹⁰⁴ Die Verhältnisse zwischen der längeren und der kürzeren Lebenszeitkomponente entsprechen ungefähr den hier gefundenen. In THF wurde abseits der sehr langen Komponente nur eine näherungsweise monoexponentielle Abklingkurve erhalten (siehe Tabelle 8, Eintrag 2). Eine mögliche Erklärung für das biexponentielle Verhalten von **V18** in Toluol könnte das enthaltene Wasser darstellen, was ähnlich wie andere Donoren WBB ausbilden kann. Da die Löslichkeit von Wasser in Toluol gering ist und Toluol nur gering hygroskopisch ist stehen nur wenige Wassermoleküle zur Verfügung.¹⁹⁹ Hierdurch könnten sowohl mit Wasser interagierende als auch freie Acridone vorhanden sein, wodurch der biexponentielle Verfall verursacht wird. THF ist hingegen vollkommen mischbar mit Wasser und stark hygroskopisch, wodurch mehr Wassermoleküle für eine Interaktion mit der Carbonyl-Gruppe zur Verfügung stehen könnten und hierdurch alle Acridone eine WBB mit Wasser ausbilden.²⁰⁰ Die Harnstoff-Derivate **V17** und **V31** zeigen sowohl in THF als auch in Toluol die oben beschriebenen zwei Komponenten, jedoch weisen sie weiterhin eine dritte längere Komponente auf (Tabelle 8, A₃ und τ_3), welche der geschlossenen Form zugeordnet werden kann. Es wird im Folgenden angenommen, dass nur die Amplitude der langen Komponente der geschlossenen Form zugeordnet werden kann und die Summe aller anderen Amplituden dem Anteil der offenen Form entspricht. Dies deckt sich mit der Vorgehensweise, welche von Jantz *et al.* bei der Untersuchung der intermolekularen WBB angewendet wurde.¹¹⁵ **V17** und **V31** zeigen in THF einen vergleichbaren Teil der geschlossenen Form (Tabelle 8, Eintrag 4 und 6). In Toluol hingegen weist das aromatisch-substituierte Harnstoff-Derivat **V17** eine deutlich geringere Amplitude im Vergleich zum *tert*-Butyl-substituierten Derivat **V31** auf (Tabelle 8, Eintrag 3 und 5). Dies kann auf den oben angesprochenen Lösch-Prozess zurückgeführt werden. Der Anteil der geschlossenen Form für das Derivat **V31** ist in Toluol höher als in THF, welches die zuvor

beschriebene Annahme, dass THF mit der intramolekularen WBB konkurriert, erneut untermauert.

Es lässt sich abschließend zusammenfassen, dass die FQY durch den Einbau der intramolekularen WBB stark gesteigert werden konnte. Dennoch liegen die FQY-Werte weit unterhalb der maximalen FQY von 1. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Verbindungen zum Großteil aus der geschlossenen Form emittieren. Es konnte außerdem ein Einfluss des Lösungsmittels auf das Verhältnis zwischen offener und geschlossener Form beobachtet werden.

3.2.2 Wasserstoffbrückenbindungen in Systemen mit höherer Fluoreszenzquantenausbeuten

Eine Zunahme der Quantenausbeute konnte durch den Einbau des HBD erreicht werden, jedoch lag dessen FQY deutlich unterhalb des Maximalwertes. Es wurde daher eine Reihe an Verbindungen synthetisiert, welche sowohl intramolekulare HBD als auch Substituenten besitzen, die die elektronische Struktur optimieren (siehe Abbildung 43). Sowohl die intramolekulare WBB mit der Carbonyl-Gruppe als auch die Substitution in 2,7-Position des Acridon-Grundgerüsts verändern den Abstand zwischen den $\pi\pi^*$ - und $n\pi^*$ -Zuständen. Um den Einfluss der WBB besser einzuschätzen, wurde zunächst ein Substitutionsmuster gewählt, welches die FQY nur geringfügig verbessert. Hierfür wurden die Verbindungen **V32** und **V33** hergestellt, welche einen zusätzlichen Fluor-Substituenten zu der bereits bekannten Kupplung des HBD über die bekannte Ester-Gruppe besitzen. Zur Überprüfung des Einflusses der WBB bei bereits sehr optimierten Verbindungen wurden Derivate des bereits diskutierten 2-Fluor-7-methoxy-acridons (**V2**) hergestellt. Für die Verknüpfung mit dem Linker wurde für die Verbindungen **V34** und **V35** ein Ether gewählt (siehe Abbildung 43). Zusätzlich zu der Funktion als Brücke kann der Ether einen +M-Effekt auf das Acridon-Grundgerüst ausüben.

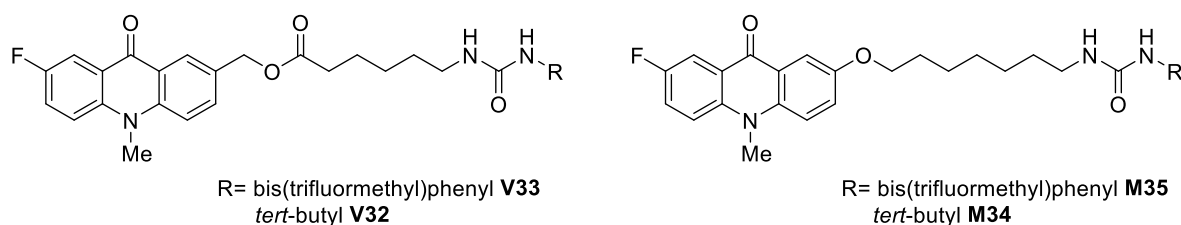
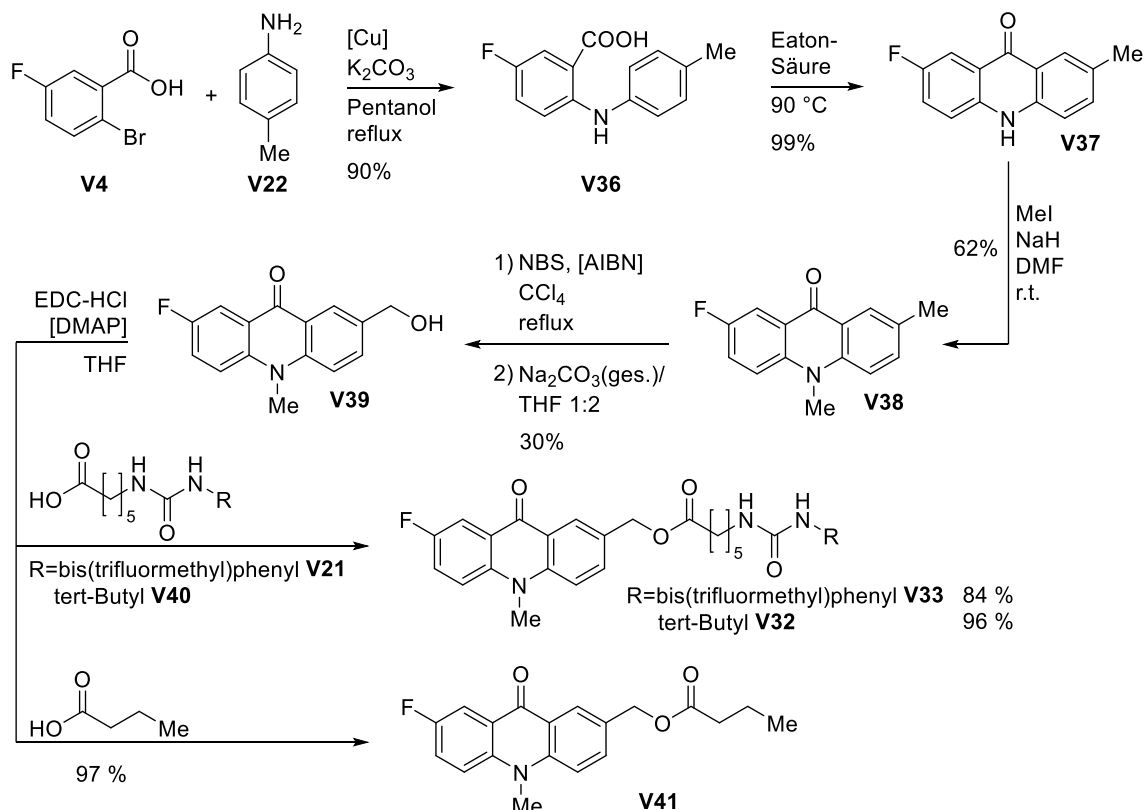


Abbildung 43: Strukturen der Verbindungen **V33** und **V32** sowie **V35** und **V34**.

Die Synthese der fluorierten Ester-verknüpften Derivate **V32** und **V33** erfolgt dabei ähnlich zu der zuvor etablierten Synthese der Ester-verknüpften Derivate **V31** und **V18** in Kapitel 3.2.1, jedoch wurde 2-Brom-5-fluorbenzoesäure (**V4**) als Ausgangsmaterial verwendet. Das Acridon-

Grundgerüst wurde wie üblich über eine Ullmann-Kupplung sowie eine anschließende intramolekulare Friedel-Crafts-Acylierung und eine Methylierung hergestellt. Der Alkohol wurde erneut über eine Bromierung, gefolgt von einer Substitution mit einem Hydroxid-Ion, synthetisiert. Nach einer abschließenden Steglich-Veresterung wurden die Produkte **V32** und **V33** erhalten (siehe Schema 10).

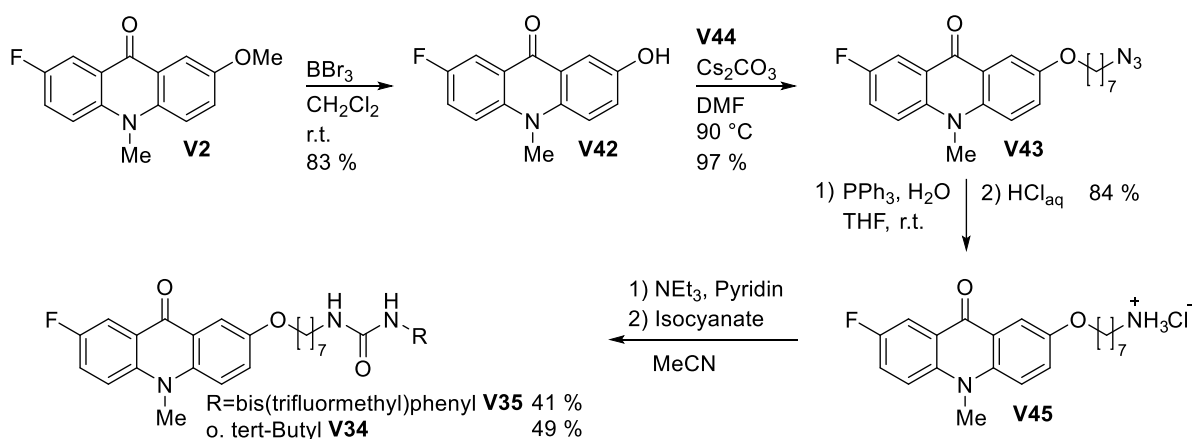


Schema 10: Syntheseweg von **V32**, **V33** und Referenz-Emitter **V41** ausgehend von Benzoesäure **V4**.

Zusätzlich wurde der fluorierte Referenz-Emitter **V41** aus dem fluorierten Alkohol **V39** und Buttersäure hergestellt. Es wurde eine deutlich höhere Ausbeute für die Ullmann-Kupplung im Vergleich zu den unfluorierten Verbindungen erzielt (90 % vs. 53 %). Es scheint, als ob der Fluor-Substituent der Benzoesäure ein deutlich effizienteres Reaktion zufolge hat. Jedoch wurden trotzdem geringe Anteile der Benzoesäure gefunden, welche mit dem Lösungsmittel reagiert haben. Weiterhin konnte bei der Synthese der Hydroxyspezies **V39** eine 10 Prozentpunkte höhere Ausbeute erzielt werden als bei der Synthese von Alkohol **V20**. Dies ist vor allem auf die Blockierung der 7-Position des Acridon-Grundgerüsts zurückzuführen, wodurch der zusätzliche Debromierungsschritt entfällt.

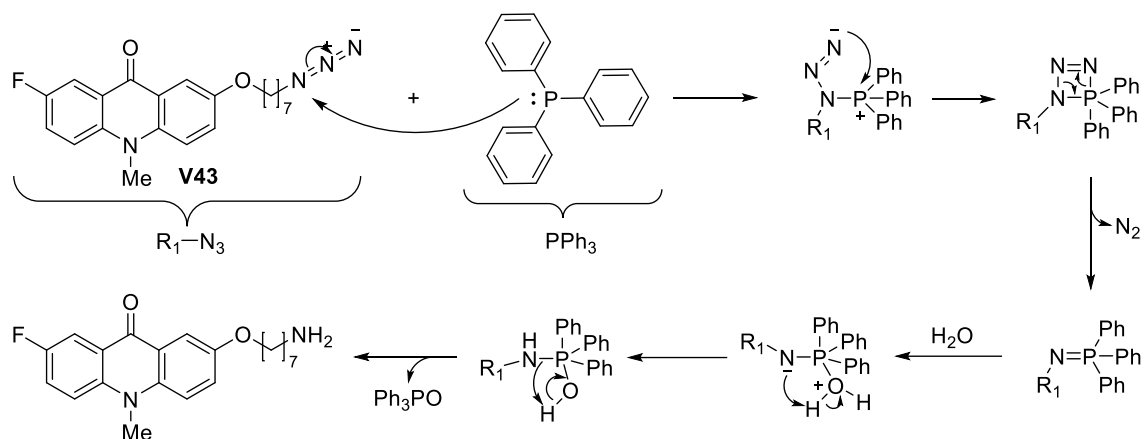
Die Ether-verknüpften Derivate **V34** und **V35** wurden ausgehend von dem Fluor-Methoxy-Derivat **V2** hergestellt (siehe Schema 11). Dies vereinfacht die Synthese erheblich, da keine aufwendige Hydroxylierung einer Methyl-Gruppe nötig ist. Der Alkohol

wurde aus dem Methylether **V2** mittels Bortribromid (BBr_3) freigesetzt. Dabei greift das freie Elektronenpaar des Ethers das BBr_3 an. Es bildet sich ein zwitterionischer Komplex, welcher zu Methylbromid und einem Aryloxy-dibromboran zerfällt. Die Literatur beschreibt dabei vor allem unimolekulare Prozesse, bei denen ein Brom-Atom intramolekular die Methyl-Gruppe angreift. Es wird jedoch auch diskutiert, ob es sich um einen bimolekularen Prozess handelt, bei welchem ein weiteres BBr_3 -Molekül zunächst ein Brom-Atom abstrahiert.^{201, 202} Durch Hydrolyse wird dann Alkohol **V42** frei. Da in diesem Fall keine Veresterung zum Einbau des Linkers mit Harnstoff-Gruppe genutzt wird, ist es sinnvoller, die Harnstoff-Gruppe später einzubringen, um Nebenreaktionen durch die Harnstoff-Gruppe und die benötigte Base bei der Kupplung zu verhindern. Das Amin, welches hierfür benötigt wird, wird über ein Azid eingeführt. Das Acridon **V43** mit Linker, welcher eine Azid-Gruppe trägt, kann über eine nukleophile Substitution von Alkohol **V42** mit 7-Azidoheptyl-tosylat (**V44**) erhalten werden.



Schema 11: Syntheseweg von **V34** und **V35** ausgehend vom Fluor-Methoxy-Derivat **V2**.

Anschließend wird die Azid-Gruppe über eine Staudinger-Reduktion zum Amin und dann mit Salzsäure zum Hydrochlorid desamins (**V45**) überführt, da dieses weniger anfällig für Oxidation und einfacher zu handhaben ist. Für die Staudinger-Reduktion wird zunächst Triphenylphosphin benötigt, welches mit seinem freien Elektronenpaar das Azid angreift und ein Phosphor-Ylid bildet. Dieses kann mit dem endständigen Stickstoff des ehemaligen Azides zu einem viergliedrigen Ring reagieren, welcher anschließend unter Abspaltung von Stickstoff zum Iminophosphoran zerfällt. Durch Zugabe von Wasser wurde dieses schließlich zum Amin hydrolysiert (siehe Schema 12). Die Ether-verbrückten Harnstoff-Derivate **V34** und **V35** können durch Umsetzung mit den jeweiligen Isocyanaten erreicht werden. Die erhaltenen Ausbeuten liegen unterhalb der literaturbekannten Ergebnisse.²⁰³ Bei einer ähnlichen Reaktion wurde später Diisopropylethylamin (DIPEA) in THF mit demselben Isocyanat verwendet, was zu deutlich höheren Ausbeuten führte.



Schema 12: Mechanismus der Staudinger-Reduktion von **V43**, adaptiert aus der Darstellung von Wang.²⁰⁴

In Abbildung 44 sind die Verbindungen, welche im Folgenden diskutiert werden, dargestellt.

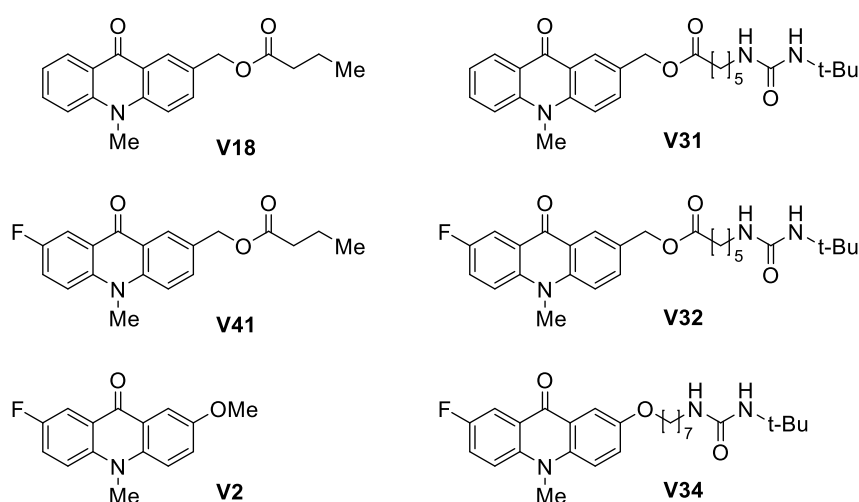


Abbildung 44: Strukturen der Emitter mit HBD **V31**, **V32** und **V34** sowie die dazugehörigen Referenz-Emitter **V18**, **V41** und **V2**.

Die Referenz-Verbindungen **V18**, **V41** und **V2** zeigen alle dieselbe Linienform der Absorption in Toluol, jedoch sind sie gegeneinander verschoben (siehe Abbildung 45). Diese Verschiebung resultiert aus der Absenkung der strahlenden Singulett-Zustände durch die verschiedenen Substituenten. Dabei zeigen **V41** und **V2** im Vergleich zu **V18** eine bathochrome Verschiebung von 560 cm^{-1} und 1100 cm^{-1} (Tabelle 9, Eintrag 1).

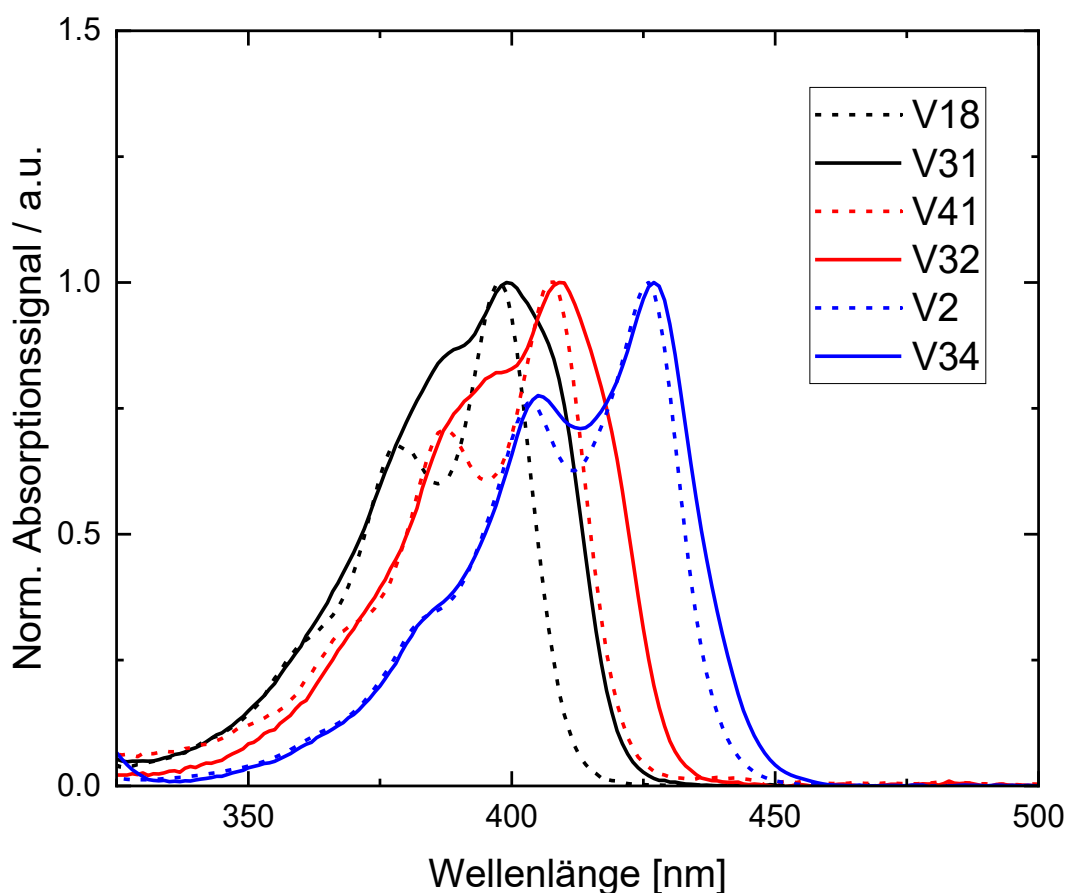


Abbildung 45: Normierte Absorptionsspektren der Referenz-Emitter **V18** (schwarz), **V41** (blau) und **V2** (rot) sowie den Verbindungen mit *tert*-Butyl-Harnstoff-Substituent **V31** (schwarz), **V32** (rot) und **V34** (blau) in Toluol.

Die verschiedenen Verbindungen mit *tert*-Butyl-substituierter Harnstoff-Gruppe **V31**, **V32** und **V34** zeigen gegen ihre jeweilige Referenz nur eine sehr geringe Verschiebung ($60\text{--}120\text{ cm}^{-1}$) (Tabelle 9, Eintrag 3). Wie bereits in Kapitel 3.2.1 anhand von **V31** besprochen, weisen auch **V32** und **V34** eine Verbreiterung im langwelligen Bereich der Absorption auf, welche durch die WBB zu erklären ist. Die Verbreiterung von **V34** ist jedoch sehr gering. Die in THF gemessenen normierten Absorptionsspektren sind hier nicht aufgeführt, da sie nur eine sehr geringe Verbreiterung zeigen, sie können jedoch im Anhang gefunden werden (siehe Abbildung 68). Ebenso wie bei den Absorptionsspektren sind die Linienformen der Emissionen der Referenz-Emitter **V18**, **V41** und **V2** sehr ähnlich (siehe Abbildung 46). Dabei sind auch die Emissionsmaxima der Verbindungen **V41** (520 cm^{-1}) und **V2** (1130 cm^{-1}) im Vergleich zu **V18** bathochrom verschoben. Die verschiedenen Verbindungen mit *tert*-Butyl-substituierter Harnstoff-Gruppe **V31**, **V32** und **V34** zeigen gegen ihre jeweilige Referenz **V18**, **V41** und **V2** ebenfalls eine Verschiebung der Emissionsmaxima (zwischen 300 und 500 cm^{-1}), welche auf die WBB zurückzuführen ist.

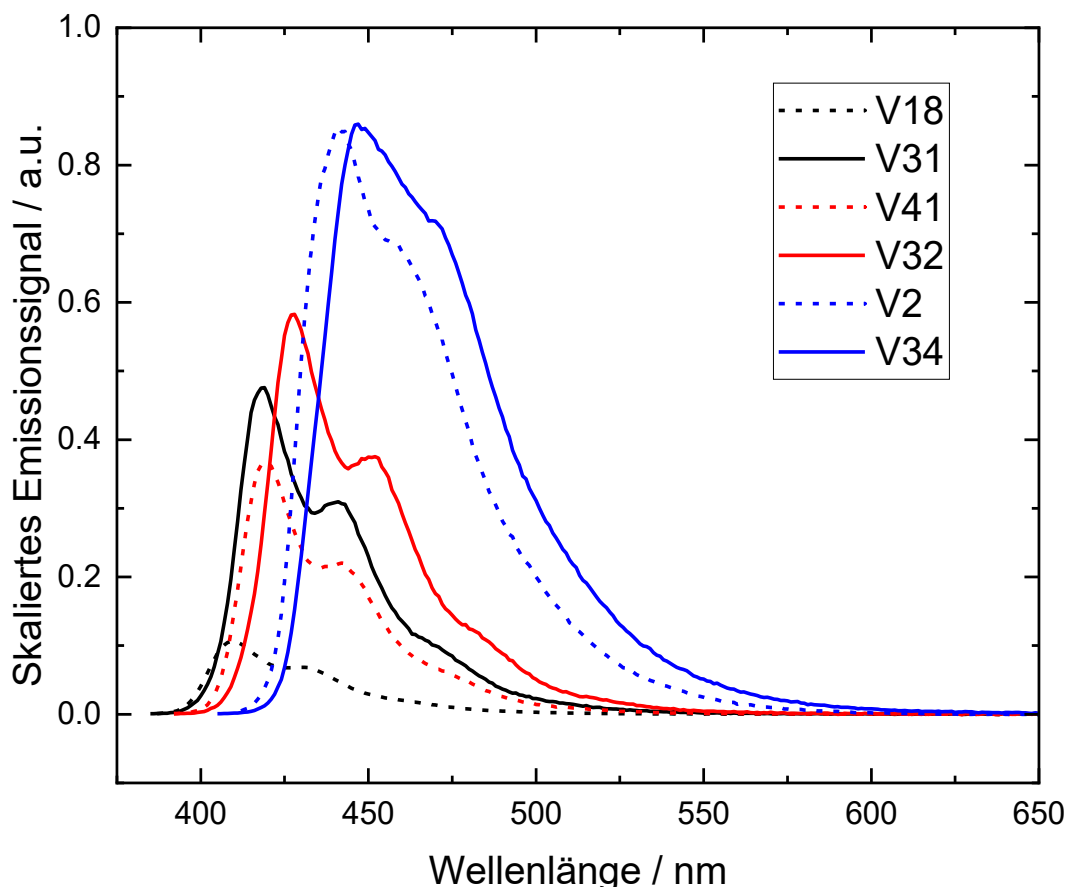


Abbildung 46: Fluoreszenzspektren von Referenz-Emittern **V18** (schwarz), **V41** (blau) und **V2** (rot) sowie den Verbindungen mit *tert*-Butyl-Harnstoff-Substituent **V31** (schwarz), **V32** (rot) und **V34** (blau) in desoxygenierten Toluol.

Wie bereits angeführt, kann ein großer Anstieg der FQY ($\Delta\phi_{flu}=0,37$) zwischen Referenz-Emitter **V18** und der Verbindung **V31** mit intramolekularem HBD erkannt werden. **V32** zeigt im Vergleich zu Referenz-Emitter **V41** ebenfalls einen Anstieg der FQY ($\Delta\phi_{flu}=0,21$), jedoch ist dieser im Verhältnis deutlich geringer. Wird die FQY von **V34** mit der FQY von Referenz-Emitter **V2** verglichen, kann nur ein sehr geringer Anstieg ($\Delta\phi_{flu}=0,01$) beobachtet werden. Dennoch ist die Verschiebung des Emissionsmaximums vergleichbar zu den anderen Verbindungen. Dies spricht dafür, dass die Interaktion trotz der unterschiedlichen Verbrückung und damit einhergehend mit verschiedener Flexibilität der Seitenkette stattfindet. Der geringe Anstieg der FQY kann mit der bereits optimierten elektronischen Struktur erklärt werden, wodurch die WBB nur einen sehr geringen Einfluss auf die FQY hat.

In Tabelle 9 sind die oben diskutierten Maxima der Absorption und Emission sowie die Lagen der Schultern in Toluol angegeben. Weiterhin sind die FQY, die durchschnittlichen Lebenszeiten, die langlebigsten Lebenszeitkomponenten (ermittelt über TCSPC), deren Amplituden sowie die strahlenden Ratenkonstanten, die FWHM und die E_{00} -Energien angegeben.

Tabelle 9: Ausgewählte photophysikalische Eigenschaften der Verbindungen **V18**, **V31**, **V41**, **V32**, **V2** und **V34** in desoxygeniertem Toluol.

	V18	V31	V41	V32	V2	V34
$\lambda_{\text{Abs,max}}/\text{nm}$	398	399	407	409	426	427
$\lambda_{\text{Abs,Schulter}}/\text{nm}$		407		417		Ca. 440
$\lambda_{\text{Em,max}}/\text{nm}$	411	419	420	428	441	447
$\Phi_{\text{fl}}^{\text{DO}}$	0,11	0,48	0,37	0,58	0,85	0,86
τ / ns	1,67	6,96	5,85	7,64	11,97	12,06
$k_{\text{rad}} / \text{s}^{-1}$	$6,37 \cdot 10^7$	$6,84 \cdot 10^7$	$6,25 \cdot 10^7$	$7,63 \cdot 10^7$	$7,14 \cdot 10^7$	$7,13 \cdot 10^7$
$\tau_{\text{max}} / \text{ns}$	1,95	7,96	5,88	9,10	13,02	13,50
A_{max}	0,76	0,84	0,96	0,80	0,91	0,86
FWHM / nm	37,9	39,4	37,8	41,1	50,2	55,8
E₀₀/ eV	3,07	3,01	3,00	2,95	2,87	2,84

Der Anstieg der FQY deckt sich mit dem der durchschnittlichen Lebenszeit – die strahlende Ratenkonstante bleibt somit gleich. Wie oben dargestellt, kann die geschlossene Form anhand der Amplitude der Zeitkomponente mit der längsten signifikanten Lebenszeit bestimmt werden. Die Amplituden der langlebigsten Lebenszeitkomponente der Verbindungen **V31**, **V32** und **V34** sind ungefähr gleich (Tabelle 9, Eintrag 8). Es kann also davon ausgegangen werden, dass trotz des Einbaus des Fluor-Substituenten die Fähigkeit der Carbonyl-Gruppe, WBB auszubilden, nicht maßgeblich verändert wird. Für Verbindung **V34** ist die Lebenszeit dieser Komponente jedoch sehr ähnlich zur längsten Komponente des Referenz-Emitters **V2**. Weiterhin tritt diese längere Komponente nicht zusätzlich auf, sondern die Verbindung ist in Näherung immer noch biexponentiell. Aufgrund der Geringfügigkeit der Änderung der FQY ist eine kleine Änderung der Lebenszeit zwar nicht verwunderlich. Aufgrund der oben beschriebenen Nähe ist sie jedoch mit Vorsicht zu interpretieren (Tabelle 9, Eintrag 9).

Neben den Verbindungen mit *tert*-Butyl-substituierten Harnstoff-Derivaten wurden zudem die photophysikalischen Eigenschaften der Bis(trifluormethyl)phenyl-substituierten Harnstoff-Derivate **V33** und **V35** bestimmt (siehe Abbildung 47). Diese zeigen in Toluol ebenfalls eine starke Löschung der Lumineszenz, sodass die FQY für **V33** und **V35** unterhalb der FQY ihrer jeweiligen Referenz-Emitter liegen. In THF hingegen werden stärkere Anstiege als für die vergleichbaren *tert*-Butyl-Derivate (siehe Anhang, Abbildung 72) beobachtet. Die zugehörigen Absorptionsspektren in Toluol und THF können im Anhang gefunden werden (siehe Anhang, Abbildung 70 und Abbildung 71).

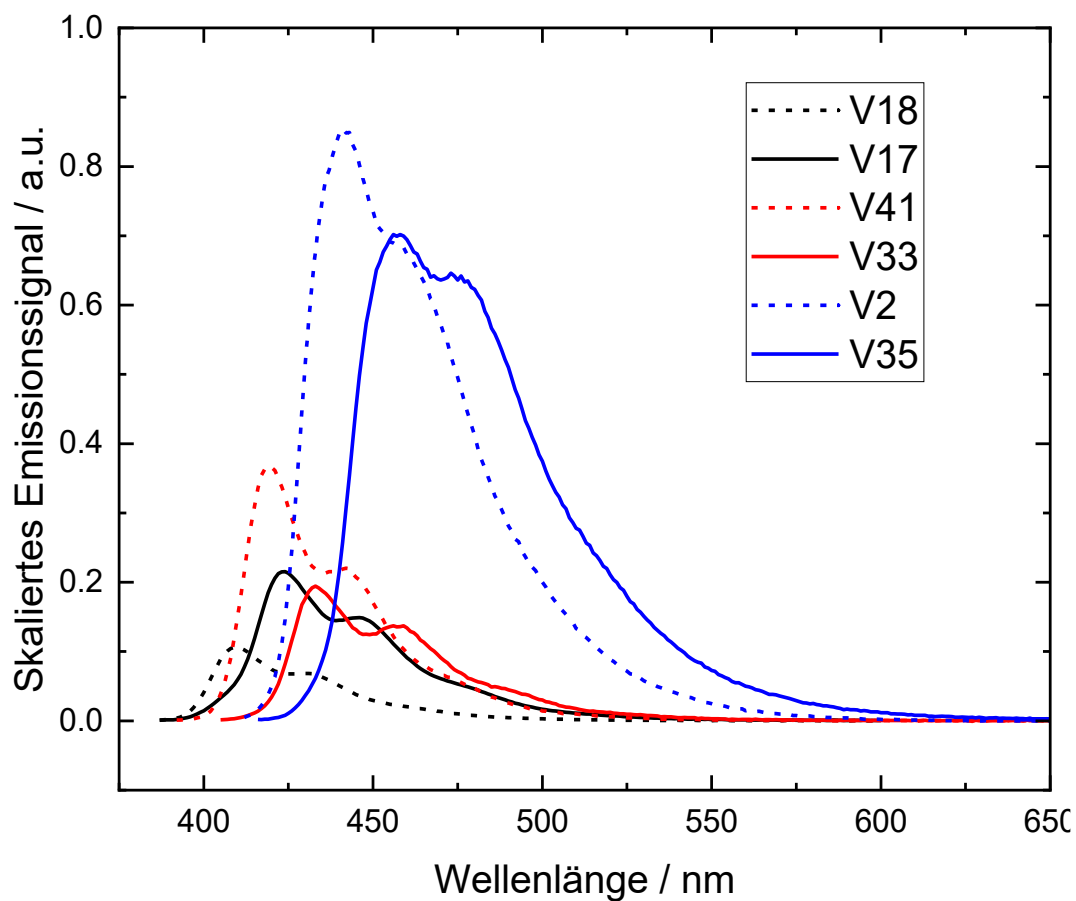


Abbildung 47: Fluoreszenzspektren der Referenz-Emitter **V18** (schwarz), **V41** (rot) und **V2** (blau) sowie der Verbindungen mit *tert*-Butyl-Harnstoff-Substituenten **V17** (schwarz), **V33** (rot) und **V35** (blau) in desoxygenierten Toluol.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass der Einfluss der WBB auf das Acridon-Grundgerüst mit zunehmender FQY geringer wird. Dies unterstreicht die vorherige Annahme, dass beide Effekte die Energielücke zwischen dem S_1 - und T_n -Zustand optimieren. Jedoch wird auch deutlich, dass die FQY durchaus durch WBB steigen können.

3.2.3 Optimierung des Linkers

Alle bisherigen Verbindungen mit intramolekularen WBB liegen nicht vollständig geschlossen vor. Hierdurch ist die Abschätzung des gesamten Effekts der WBB schwierig. Daher soll im Folgenden der Linker zwischen dem Acridon-Grundgerüst und der Harnstoff-Gruppe optimiert werden, um so eine vollständige Interaktion der Carbonyl- und Harnstoff-Gruppe miteinander zu ermöglichen. Hierfür wurde sowohl die Linker-Länge als auch die Flexibilität des Linkers untersucht. Um genauere Erkenntnisse zum Einfluss der Linker-Länge zu gewinnen, wurde dieser um einige CH₂-Einheiten zwischen der Ester- und Harnstoff-Gruppe gekürzt bzw. verlängert. Die Synthese erfolgte hierbei analog zu den bisher gezeigten Synthesen. Es wurden dabei zwei verschiedene Systeme untersucht: einerseits die Bis(trifluormethyl)phenyl-substituierten Harnstoff-Derivate mit einem NMA-Grundgerüst **V46**, **V17** und **V47**, andererseits die *tert*-Butyl-substituierten Harnstoff-Derivate mit fluorierten NMA-Grundgerüst **V48**, **V32** und **V49**. Die Reihe der fluorierten Verbindungen umfasst neben der bereits etablierten Verbindung **V32**, welche 5 CH₂-Gruppen zwischen der Ester- und Harnstoff-Gruppe aufweist, auch noch die Verbindung **V48** mit kürzerem Linker, welcher 3 CH₂-Einheiten aufweist, sowie **V49** mit längerem Linker, welcher 7 CH₂-Einheiten besitzt. Die Überprüfung des Einflusses der Linker-Länge ist hierbei von Bedeutung, da diese auch die Faltung des Linkers beeinflussen könnte und somit auch wieviel Energie notwendig ist diese zu erreichen. Im Folgenden werden die Emissionsspektren der fluorierten Reihe in Toluol gezeigt, da diese nicht die beobachteten Lösungsprobleme der Lumineszenz aufweisen. Die Absorptionsspektren der fluorierten Reihe in THF (Abbildung 73 und Abbildung 74) sowie die Absorptionsspektren (Abbildung 75 und Abbildung 76) und Emissionsspektren (Abbildung 77 und Abbildung 78) der nicht fluorierten Reihe in Toluol und THF sind im Anhang beigefügt. In Abbildung 48 sind die Verbindungen, welche im Folgenden diskutiert werden, dargestellt.

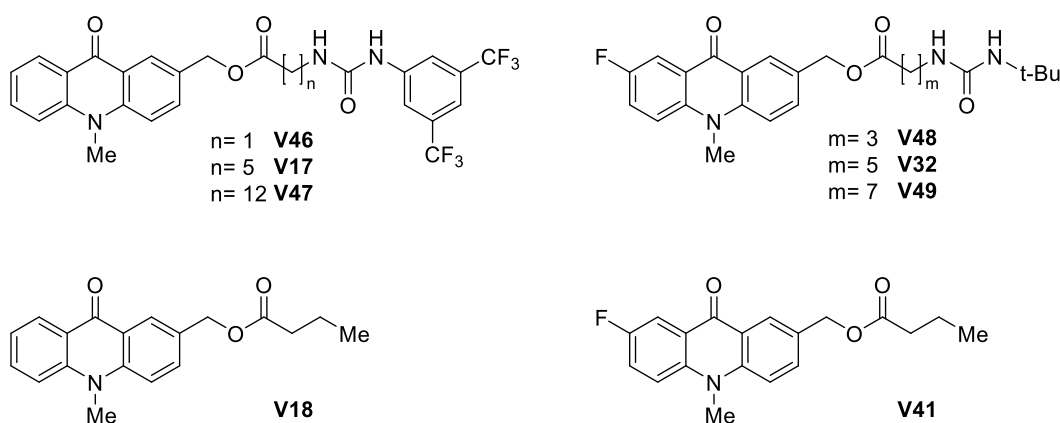


Abbildung 48: Verbindungsreihen mit verschiedenen Kettenlängen sowie die zugehörigen Referenz-Emitter.

Sie zeigen ein ähnliches Absorptionsverhalten wie Referenz-Emitter **V41**, jedoch ist ihr Maximum geringfügig bathochrom verschoben ($60\text{--}120\text{ cm}^{-1}$) (Tabelle 10, Eintrag 1). Weiterhin lassen alle drei Verbindungen eine Verbreiterung der Absorption im Vergleich zu Referenz-Emitter **V41** erkennen. Dabei besitzen die Verbindungen **V32** und **V48** eine Schulter im langwelligen Bereich der Absorption, welche bei Verbindung **V32** geringfügig stärker ausgebildet ist. Wird anhand der Ausprägung der Bande im langwelligen Bereich der Absorption der Anteil der geschlossenen Form bei der Messung abgeschätzt, sollte dieser bei **V32**, knapp gefolgt von **V48**, am größten sein.

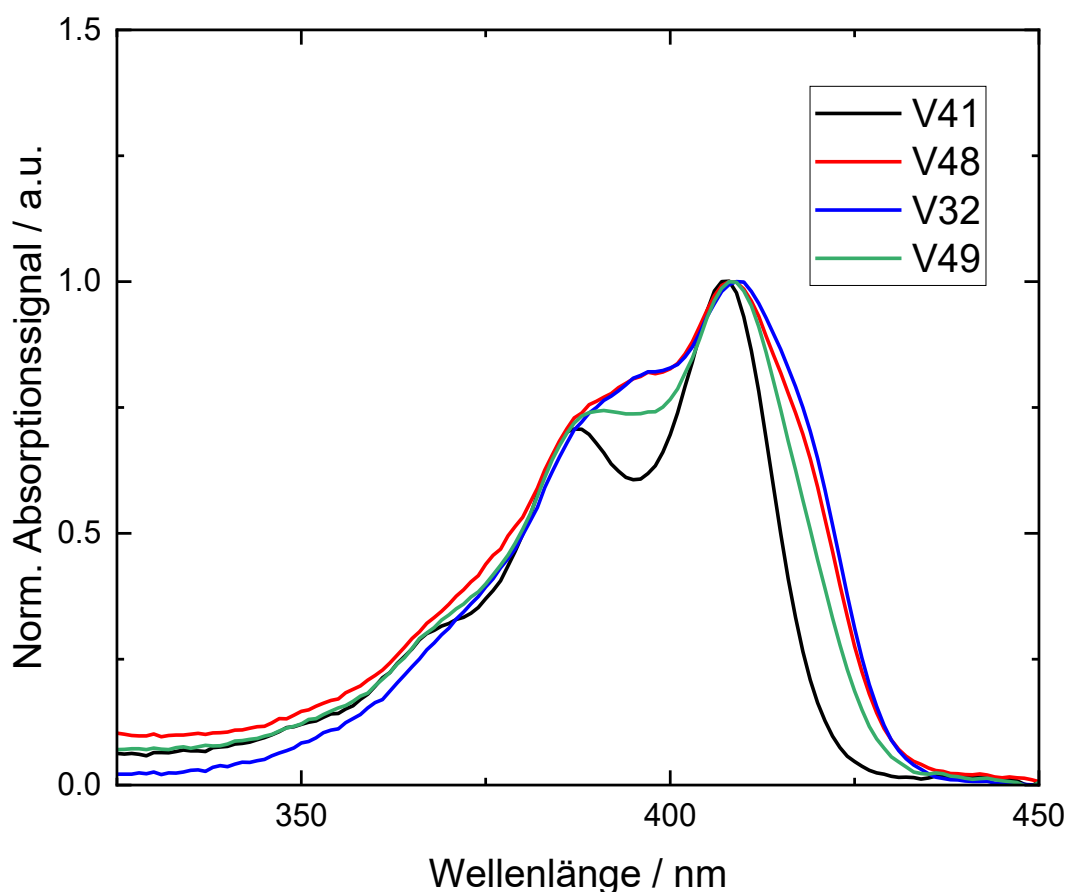


Abbildung 49: Normiertes Absorptionsspektrum von Referenz-Emitter **V41** (schwarz) sowie den Verbindungen mit verschiedenen Kettenlängen **V48** (rot), **V32** (blau) und **V49** (grün) in Toluol.

Die Emissionskurven aller drei Verbindungen zeigen einen ähnlichen Kurvenverlauf wie der Referenz-Emitter **V41**, jedoch weisen sie eine deutliche bathochrome Verschiebung auf (Abbildung 50). Diese ist jedoch je nach Kettenlänge verschieden stark ausgeprägt. **V32** ist am weitesten verschoben (450 cm^{-1}), gefolgt von **V48** (390 cm^{-1}) und letztendlich **V49** (340 cm^{-1}). Wird anhand der Verschiebung der Anteil der geschlossenen Form abgeschätzt, sollte die Verbindung mit mittlerer Kettenlänge **V32** den höchsten Anteil aufweisen. Darüber hinaus ist anzunehmen, dass die Werte nahe beieinander liegen. Die Quantenausbeute in

Toluol ist jedoch für die Verbindung **V48** mit der kürzesten Kette am höchsten (Tabelle 10, Eintrag 4).

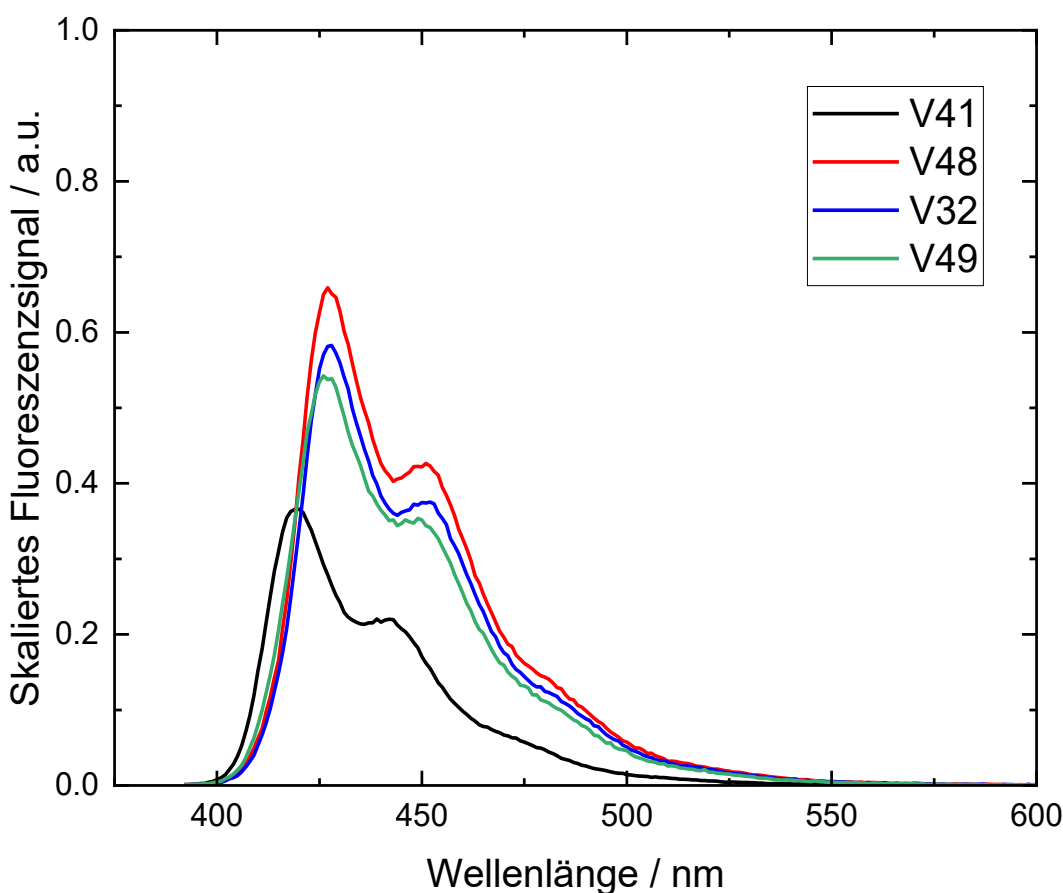


Abbildung 50: Fluoreszenzspektren von Referenz-Emitter **V41** (schwarz) sowie der Verbindungen mit verschiedenen Kettenlängen **V48** (rot), **V32** (blau) und **V49** (grün) in desoxygeniertem Toluol. Alle Emissionsmaxima wurden auf die jeweilige FQY skaliert.

Die TCSPC-Ergebnisse für die langlebigste Lebenszeitkomponente und die durchschnittliche Lebenszeit sind in Tabelle 10 aufgeführt. Werden die Daten der drei Verbindungen verglichen, fällt auf, dass die Amplitude, welche mit der WBB assoziiert wird, am höchsten für Verbindung **V32** ausfällt. Gleichzeitig sind die Amplituden dieser Komponente für **V48** und **V49** nur geringfügig kleiner (siehe Tabelle 10, Eintrag 8). Diese Ergebnisse stimmen mit denen der Absorption und Emission überein, jedoch nicht mit denen der FQY. Der abweichende Trend der FQY könnte mit der Änderung der Wechselwirkungsgeometrie erklärt werden. Denkbar ist, dass durch die kürzere Kette die Orientierung oder der Abstand des HBD zur Carbonyl-Gruppe zu einer besseren Interaktion hinsichtlich der FQY führt, jedoch nicht hinsichtlich der anderen Parameter. Arbeiten zu WBB zeigen, dass sowohl die Ausrichtung als auch der Abstand zwischen Donor und Akzeptor einen großen Einfluss auf die Stärke der WBB haben können.^{153,}

²⁰⁵ In THF zeigt jedoch nicht die Verbindung **V48** mit kürzerem Linker die höchste FQY, sondern die Verbindung **V32**. Als Ursache hierfür kommt in Betracht, dass der kürzere Linker eine höhere Ringspannung aufweist und damit einhergehend nur eine leichte energetische

Stabilisierung durch die WBB erfolgt. Wird ein Lösungsmittel verwendet, welches um den HBD konkurrieren kann, nimmt der Anteil der geschlossenen Form für die Verbindung mit höherer Ringspannung mehr ab als eines mit weniger Ringspannung. Hubbard *et al.* beobachteten ähnliches Verhalten in ihren Untersuchungen zur Interaktion von intramolekularen WBB zwischen Donoren und Akzeptoren, welche durch unterschiedlich lange Linker voneinander getrennt wurden, bei Anwesenheit eines konkurrierenden intermolekularen Akzeptors.²⁰⁶ Bei kürzeren Linkern stellten sie eine erhöhte Affinität zum intermolekularen Akzeptor fest, was sie auf die erhöhte Ringspannung zurückführten. In einer Arbeit aus derselben Gruppe wurde außerdem der Einfluss polarer Lösungsmittel auf WBB untersucht und aufgezeigt, dass bereits THF einen deutlichen Einfluss auf die WBB ausübt.¹⁹⁷

Tabelle 10: Photophysikalische Eigenschaften der Verbindungen **V41**, **V48**, **V32**, und **V49** in desoxygenierten Toluol.

	V41	V48	V32	V49
$\lambda_{\text{Abs,max}}/\text{nm}$	407	408	409	
$\lambda_{\text{Abs,Schulter}}/\text{nm}$	-	Ca. 417	Ca. 417	-
$\lambda_{\text{Em,max}}/\text{nm}$	420	427	428	426
$\Phi_{\text{fl}}^{\text{DO}}$	0,37	0,66	0,58	0,54
τ / ns	5,85	8,23	7,64	7,06
$k_{\text{rad}} / \text{s}^{-1}$	$6,25 \cdot 10^7$	$8,01 \cdot 10^7$	$7,63 \cdot 10^7$	$7,69 \cdot 10^7$
$\tau_{\text{max}} / \text{ns}$	5,88	9,95	9,10	8,42
A_{max}	0,96	0,78	0,80	0,77
FWHM / nm	37,8	41,1	41,1	41,8
E_{00}/ eV	3,00	2,95	2,95	2,97

In der Reihe um das nicht-fluorierte Derivat **V17** wurde die Kettenlänge stärker variiert als im Fall der fluorierten Reihe. Hierfür wurde die Anzahl der CH₂-Einheiten zwischen Ester und Harnstoff von den ursprünglichen 5 CH₂-Einheiten für Verbindung **V17** auf eine CH₂-Einheit für Verbindung **V46** reduziert und auf 12 CH₂-Einheiten für Verbindung **V47** erhöht. Es zeigte sich ein ähnlicher Trend wie bei der vorherigen Reihe, jedoch sind die Unterschiede z. B. bei der FQY deutlich ausgeprägter.

Die Variation der Linker-Länge führte nicht zu einer positiven Änderung der Amplitude der geschlossenen Form. Dies wurde unter anderem durch Rechnungen von Tobias Böhmer aus der Arbeitsgruppe von Prof. Marian untermauert.²⁰⁷ Böhmer stellte fest, dass ein Gleichgewicht in den hier verwendeten Lösungsmitteln vorliegen muss, da der Energiegewinn der geschlossenen Form im Vergleich zur offenen Form sehr gering bis nicht vorhanden ist. Eine

Änderung der Kettenlänge zeigte keine Verbesserungen. Eine andere Anpassung ist daher notwendig. Der größte Gegenspieler für eine vollständig geschlossene Form scheint hierbei die unvorteilhafte Faltung der Alkylkette und die *s-trans*-Ausrichtung der Ester-Gruppe, welche energetisch weniger günstig ist, zu sein.^{208, 209} Ethylenglykol-Ketten bieten eine Möglichkeit, die Flexibilität des Linkers zu erhöhen. Diese zeigen im Gegensatz zu Alkylketten keine Benachteiligung der *gauche*-Konformation und ermöglichen somit eine bessere Faltung hin zur Carbonyl-Gruppe.²¹⁰ Als Zielverbindung wurde daher **V50** gewählt. Sie besitzt eine flexible Ethylenglykol-Kette sowie eine Harnstoff-Gruppe. Weiterhin verfügt die Verbindung über einen Ether-verknüpften Linker. Als Referenz-Verbindung wurde **V51** synthetisiert.

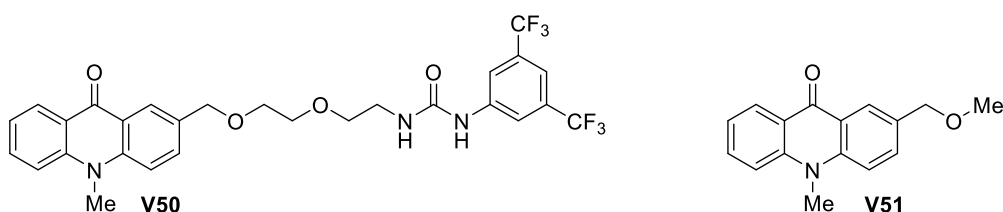
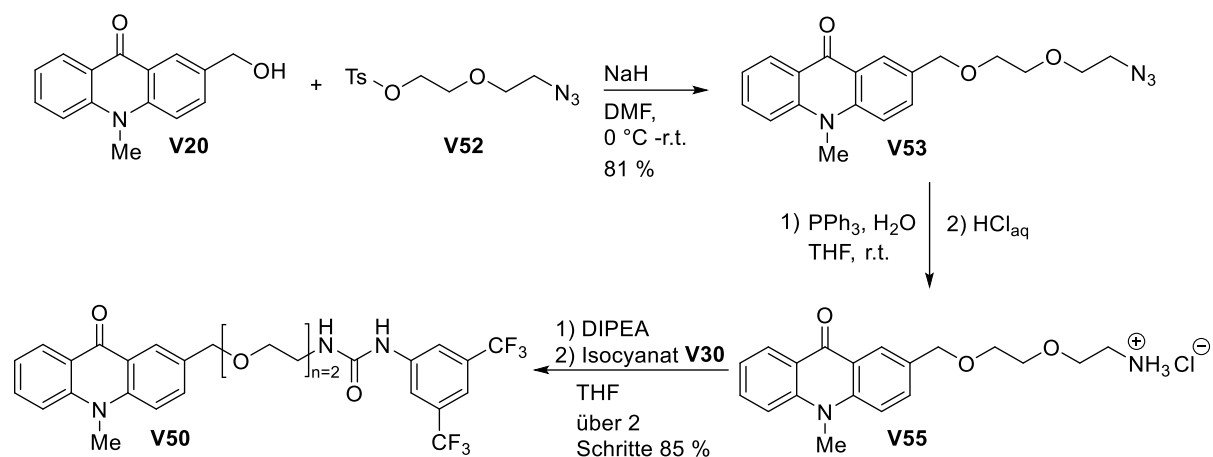


Abbildung 51: Strukturen der Verbindungen **V50** und **V51**.

Die Synthese von **V50** erfolgte ähnlich zur Synthese der Ether-verbrückten Verbindungen **V34** und **V35** (siehe Kapitel 3.2.2), jedoch wurde als Ausgangspunkt das Acridon mit einem benzylichen Alkohol **V20** gewählt (siehe Schema 13). Zur Einbringung der Ethylenglykol-Kette wurde erneut auf eine Substitution eines tosylierten Alkohols gesetzt, welcher eine endständige Azid-Gruppe **V52** trägt. Die Ausbeuteverluste von **V53** sind damit zu begründen, dass das Produkt nur bedingt stabil ist. Es verfügt sowohl über ein Azid als auch über eine benzyliche Position, welche durch den Ether zusätzlich aktiviert wird. Benzyliche Ether sind weiterhin auch als Schutzgruppe für Alkohole bekannt, welche sowohl oxidativ als auch reaktiv gespalten werden können.^{211, 212} Um Nebenprodukte bzw. Zerfallsprodukte zu vermeiden, sollte die UV- und Sauerstoff-Exposition minimiert werden. Besonders konnte die Bildung von Nebenprodukten bei der Analyse mittels Dünnschichtchromatographie unter Lichteinwirkung beobachtet werden. Anschließend wurde versucht, die Zielverbindung **V50** über eine Eintopf-Synthese herzustellen. Dabei wurde zunächst das benötigte Amin **V54** durch eine Staudinger-Reduktion erhalten werden, bevor durch Zugabe des 3,5-Bis(trifluormethyl)-phenylisocyanates **V30** das angestrebte Ether-verlinkte Acridon **V50** gewonnen werden konnte. Das im Rohprodukt enthaltene Triphenylphosphinoxid konnte jedoch nicht durch Säulenchromatographie vom Produkt getrennt werden. Verschiedene Methoden wie z. B. die Ausfällung eines Triphenylphosphinoxid-Zink-Komplexes sind denkbar,²¹³ jedoch liefern diese in der Regel nicht die benötigte Reinheit, welche für die photophysikalische Charakterisierung benötigt wird.



Schema 13: Synthese von Verbindung **V50** ausgehend von Alkohol **V20**.

Es wurde daher dazu übergegangen, nach der Reduktion zum Amin **V54** das Lösungsmittel zu entfernen und den Rückstand in einer wässrigen sauren Lösung aufzunehmen. Das dadurch entstandene Hydrochlorid **V55** konnte dann durch Extraktion mit Diethylether von den Triphenylphosphinoxid- und Triphenylphosphin-Resten getrennt werden. Anschließend wurde das Wasser unter vermindertem Druck entfernt und das Hydrochlorid **V55** erneut in THF suspendiert. Unter Zugabe von DIPEA wurde das Amin **V54** erneut freigesetzt und dann unter Zugabe des Isocyanats zum gewünschten Produkt **V50** umgesetzt.

Der Referenz-Emitter **V51** wurde über Methylierung von **V20** erhalten. Es wurden größere Anteile eines Methylesters und des Aldehyds gefunden. Diese sind auf die Oxidation des Eduktes zur Carbonsäure über den Aldehyd zurückzuführen. Die Methylierung zum Nebenprodukt erfolgte anschließend während der Reaktion. Die Nebenprodukte konnten mittels Hochleistungsflüssigchromatographie (high performance liquid chromatography, HPLC) erfolgreich abgetrennt werden.

In Abbildung 51 sind die Verbindungen, welche im Folgenden diskutiert werden, dargestellt. Das normierte Absorptionsspektrum des Referenz-Emitters **V51** zeigt das typische Absorptionsverhalten von Acridonen mit zwei Maxima sowie einer Schulter (siehe Abbildung 52). Das Absorptionsspektrum in Toluol des Ethylenglykol-verbrückten-Derivats **V50** entspricht dem Absorptionsspektrum von **V51**, ist jedoch um 800 cm⁻¹ bathochrom verschoben. Im Vergleich zu allen vorherigen Verbindungen mit intramolekularem HBD ist sie die erste Verbindung, welche ein für Acridon typisches Absorptionsspektrum aufweist. In THF hingegen liegt das Absorptionsmaximum im Bereich des Absorptionsmaximums von **V51** und verfügt lediglich über eine stark ausgebildete Schulter im langwelligen Bereich der Absorption. Anhand der Absorptionsspektren lässt sich vermuten, dass in Toluol vor allem die geschlossene Form vorliegt, da eine klar separierte Verschiebung der Absorptionsbanden zu erkennen ist.

Währenddessen scheint in THF eine Mischung der geschlossenen und offenen Form vorzuliegen.

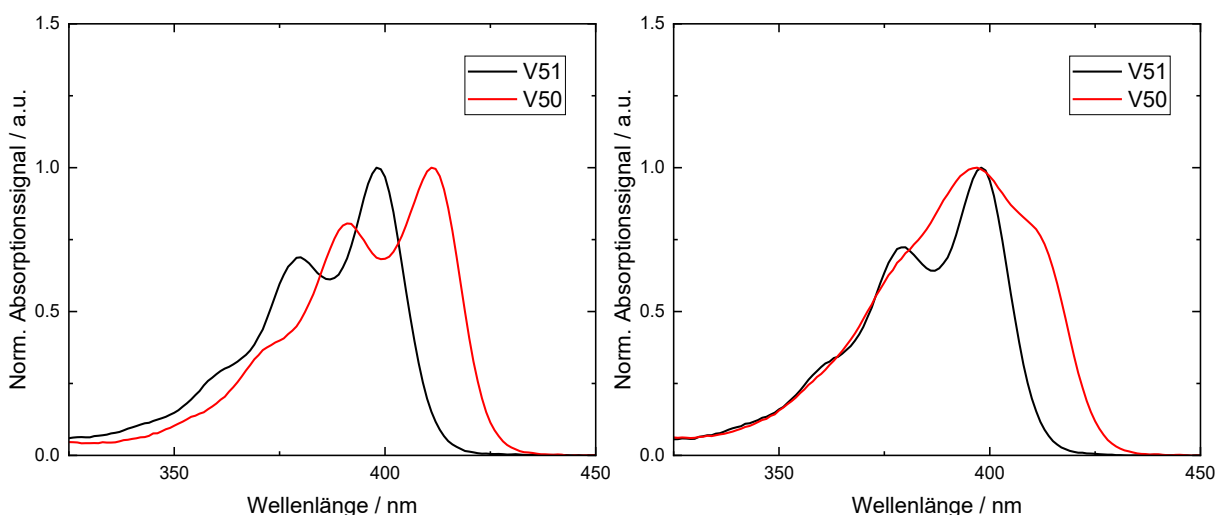


Abbildung 52: Absorptionsspektrum von Referenz-Emitter **V51** (schwarz) und **V50** (rot) in Toluol (links) sowie THF (rechts).

In Abbildung 53 sind die Emissionsspektren von **V51** und **V50** in Toluol und THF abgebildet. Der Referenz-Emitter **V51** und das Ethylenglykol-verbrückte Derivat **V50** zeigen ein für Acridone typisches Emissionsspektrum, jedoch ist das Emissionsmaximum von **V50** in Toluol (690 cm^{-1}) und in THF (860 cm^{-1}) im Vergleich zu **V51** bathochrom verschoben.

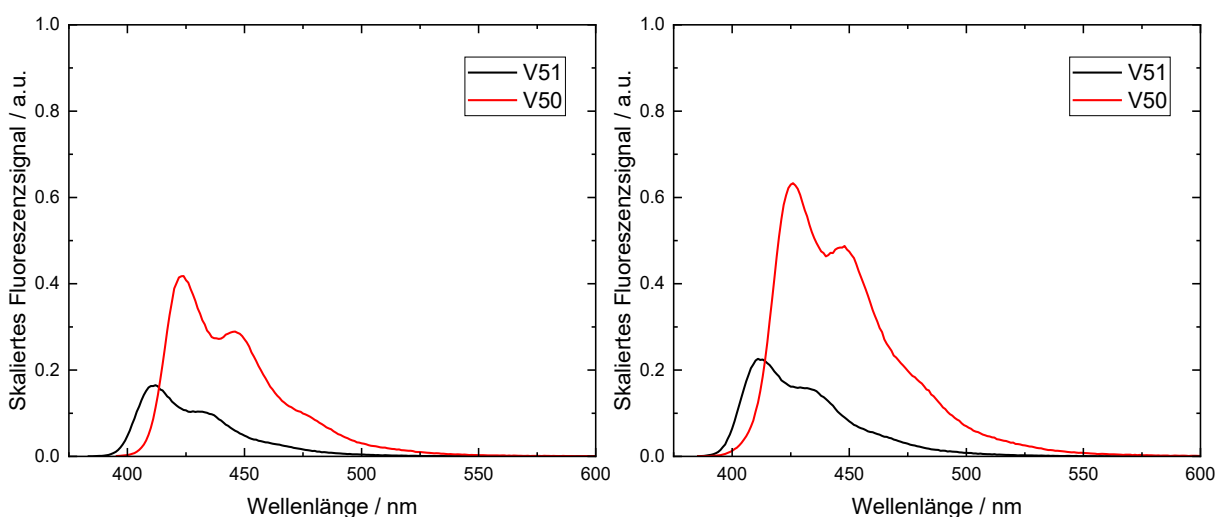


Abbildung 53: Fluoreszenzspektren von Referenz-Emitter **V51** (schwarz) sowie **V50** (rot) in desoxygenierten Toluol (links) und desoxygenierten THF (rechts). Alle Emissionsmaxima wurden auf die jeweilige FQY skaliert.

Weiterhin zeigt **V50** definierte Banden, welche auf die Einschränkung der Rotation des Restes zurückzuführen sind. Die FQY nimmt in beiden Lösungsmitteln stark zu, wobei eine stärkere Zunahme in THF zu beobachten ist (Tabelle 11, Eintrag 5). Die zuvor beobachtete teilweise Löschung der Lumineszenz in Toluol bei Verbindungen mit Bis-(trifluormethyl)phenyl-Substituenten scheint in dieser Verbindung weniger vorhanden zu sein als in den zuvor

gezeigten Beispielen, jedoch ist die Zunahme der FQY in Toluol geringer als die in THF und somit unterhalb der zu erwartenden Werte. Anhand der Amplitude der langlebigsten signifikanten Lebenszeitkomponente, welche aus TCSPC-Messungen erhalten wurde, wird festgestellt, dass **V50** in Toluol fast vollständig geschlossen vorliegt (Tabelle 11, Eintrag 8 und 9). Es wird ein nahezu monoexponentieller Zerfall der Strahlung der Verbindung gefunden, wohingegen bisherige Verbindungen bi- bis triexponentiellen Zerfall der Strahlung zeigten. Der Anteil der geschlossenen Form in THF ist für Verbindung **V50** deutlich geringer. Dies ist wie zuvor auf die Interaktion der Harnstoff-Gruppe mit dem Lösungsmittel zurückzuführen.

Tabelle 11: Photophysikalische Eigenschaften der Verbindungen **V51** und **V50** in desoxygeniertem Toluol und THF.

	V51		V50	
Lösungsmittel	Toluol	THF	Toluol	THF
$\lambda_{\text{Abs,max}}/\text{nm}$	398	398	411	397
$\lambda_{\text{Abs,Schulter}}/\text{nm}$	-	-	397	411
$\lambda_{\text{Em,max}}/\text{nm}$	412	411	424	426
$\Phi_{\text{fl}}^{\text{DO}}$	0,17	0,23	0,42	0,63
$\bar{\tau} / \text{ns}$	2,43	-	5,66	9,21
$k_{\text{rad}} / \text{s}^{-1}$	$6,77 \cdot 10^7$	-	$7,37 \cdot 10^7$	-
$\tau_{\text{max}} / \text{ns}$	2,69	-	5,70	9,70
A_{max}	0,85	-	0,98	0,94
FWHM / nm	37,5	41,0	41,2	45,6
E₀₀/ eV	3,07	3,06	2,97	2,97

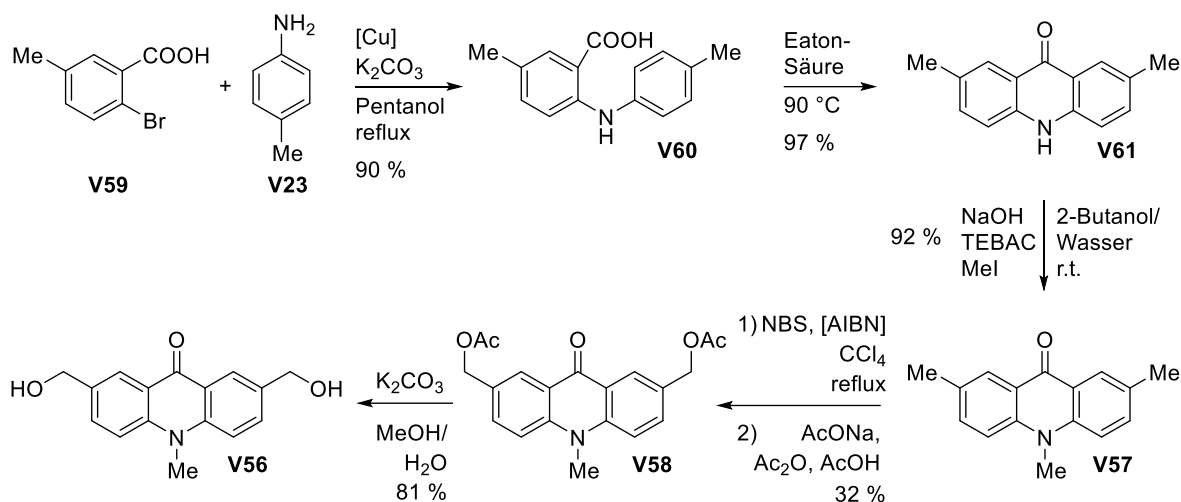
Zusammenfassend lässt sich aus Erhöhung der Kettenflexibilität ableiten, dass diese sehr vorteilhaft für den Anteil der geschlossenen Form in beiden Lösungsmitteln ist. Es konnte ein nahezu monoexponentieller Zerfall der Lumineszenz in Toluol gefunden werden. Jedoch ist auch festzuhalten, dass das Lösungsmittel weiterhin einen Einfluss auf das Verhältnis zwischen offener und geschlossener Form zeigt. Neben der Kettenlänge wurde in den zuvor erwähnten quantenchemischen Rechnungen von Tobias Böhmer auch die Änderung der Kettenflexibilität untersucht. Hier konnte ein deutlicher Energiegewinn durch die Ausbildung der WBB gefunden werden (ca. -0,2 bis -0,3 eV). Daher sollte das Gleichgewicht zwischen offener und geschlossener Form in der Lösung deutlich in Richtung der geschlossenen Form tendieren.²⁰⁷

3.2.4 Fixierung durch Zyklisierung

Alle bisherigen Systeme basierten auf einer Verbindung mit frei beweglicher Seitenkette. Die Faltung dieser Seitenkette zur Ausbildung der WBB minimiert aufgrund der erzeugten Ringspannung den Energiegewinn durch diese. Dadurch ist der Einfluss von äußeren Medien wie dem Lösungsmittel besonders groß. Dies führt dazu, dass ein größerer Anteil der offenen Form und damit einhergehend niedrigere FQY sowie eine Verbreiterung der Absorption und Emission zu beobachten sind. Darüber hinaus kann der volle Effekt der WBB nur bedingt untersucht werden, da die WBB nicht in allen Verbindungen vollständig ausgebildet wird. Das Unterstützen der WBB durch Fixierung des Donors nahe dem Akzeptor könnte eine Lösung hierfür darstellen. Vichet *et al.* zeigten, dass es möglich ist, Acridone mit einer Ethylenglykol-Kette, welche in 2,7-Position des Acridons befestigt ist, zu versehen. Sie erhofften sich Kronenether-ähnliche Eigenschaften.²¹⁴ Im Rahmen dieser Dissertation wurde in die Ethylen-Glykol-Krone eine Harnstoff-Gruppe eingebaut. Dabei sind grundsätzlich verschiedene Synthesewege möglich, welche jedoch alle ein Acridon mit zwei funktionellen Gruppen benötigen. Hierfür wurde in 2- und 7-Position jeweils eine Alkohol-Gruppe eingebracht. Um einen möglichst geringen Einfluss der Substitution zu erhalten, wurden wie zuvor benzyllische Alkohole verwendet, da diese die elektronische Situation nur geringfügig verändern und daher vor allem der Einfluss der WBB auf die Lumineszenz sichtbar wird. Als Ausgangsverbindung wurde 2,7-Bis(hydroxymethyl)-10-methylacridin-9(10*H*)-on (**V56**) gewählt. Der Aufbau des Acridon-Grundgerüsts wurde wie zuvor über eine Ullmann-Kupplung, gefolgt von einer Friedel-Crafts-Acylierung und letztendlicher Methylierung zum 2,7,10-Trimethylacridin-9(10*H*)-on (**V57**) durchgeführt.^[3] Bei der Methylierung wurde aufgrund der zuvor beschriebenen Sicherheitsbedenken beim Einsatz von Natriumhydrid in DMF auf eine andere Methylierungs-Methode zurückgegriffen.¹⁷⁶ Die Einbringung der Alkohol-Gruppe erfolgte geringfügig anders als zuvor (siehe Schema 14).

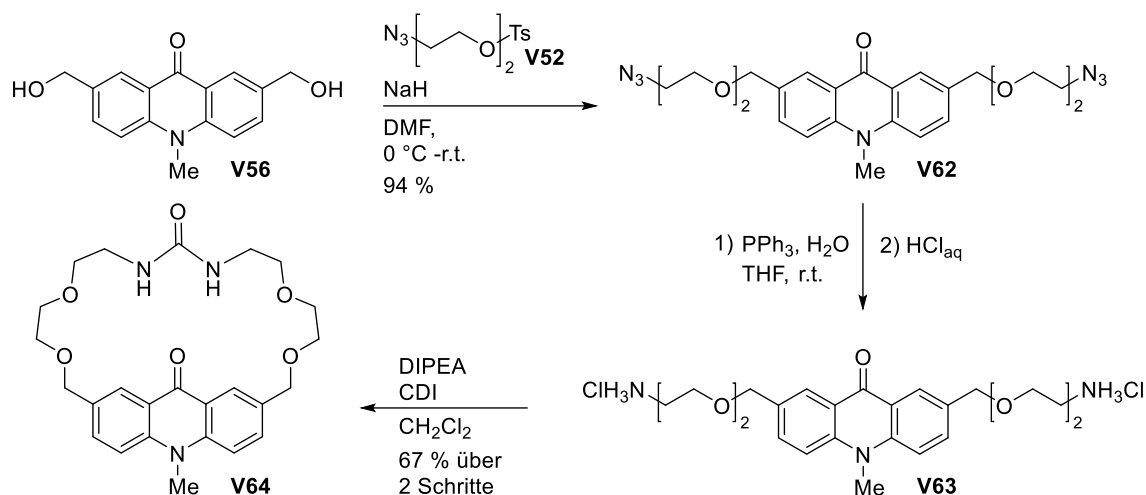
Es wurde erneut zunächst bromiert. Das bromierte Derivat wurde jedoch nicht mit Hydroxid-Ionen umgesetzt, sondern mit einer Mischung aus Essigsäure, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Hierdurch wurde direkt der zweifach Acyl-geschützte Alkohol **V58** erhalten. Die Ausbeute war hierdurch zwar nicht signifikant höher, da die Nebenprodukte vor allem während der Bromierung entstehen, jedoch wurde die Aufreinigung deutlich vereinfacht, da die Löslichkeit des Diacetats **V58** deutlich höher ist als die des Diols **V56**. Über die Verseifung der Ester wurde abschließend das Diol **V56** freigesetzt.

^[3] Die Synthese bis zu Verbindung **V57** ausgehend von der Brom-Benzoesäure **V59** wurde im Rahmen eines Forschungspraktikums von Moritz Bender unter meiner Betreuung durchgeführt.



Schema 14: Synthese von Diol **V56** ausgehend von Benzoesäure **V59**.

Der Einbau der Harnstoff-Gruppe in die Krone kann grundsätzlich auf zwei Arten geschehen. Einerseits kann eine Ethylenglykol-Kette synthetisiert werden, welche zentral eine Harnstoff-Gruppe trägt und mit Diol **V56** gekuppelt werden kann. Andererseits kann die Harnstoff-Gruppe auch als letztes eingebaut werden. Im ersten Fall könnte es jedoch vermehrt zu Nebenreaktionen kommen, da sowohl die Alkohole als auch die Harnstoff-Gruppe deprotoniert werden können. Daher wurde der zweite Weg als Synthesemöglichkeit gewählt. Die Synthese ist in Schema 15 aufgeführt. Für den Einbau der Seitenkette sowie für die Reduktion des Amins wird der Synthese von **V50** gefolgt (siehe Kapitel 3.2.3). Es konnten sowohl für die Synthese des Diazid-Derivats **V62** als auch für die des Hydrochlorid-Derivats **V63** gute Ausbeuten von 94 % und 99 % erhalten werden. Ähnlich wie zuvor wurde das entstehende Triphenylphosphinoxid zunächst durch Extraktion entfernt und anschließend der Ringschluss vorgenommen. Hierfür wurde das Hydrochlorid **V63** in Dichlormethan suspendiert. Dabei wurde sehr verdünnt gearbeitet (0,001 M), um Nebenreaktionen durch Oligomerisierung zu vermeiden. Anschließend wurde DIPEA zu der Lösung gegeben, um das Hydrochlorid zu deprotonieren und das Amin freizusetzen und zu lösen. Klassischerweise können Harnstoff-Derivate aus der Reaktion von Isocyanaten mit Aminen erhalten werden.²¹⁵ Ein einfacherer Zugang, welcher typischerweise genutzt wird, ist die Synthese aus Diaminen mit Phosgen. Dabei wird *in situ* Isocyanat erzeugt, welches anschließend mit dem zweiten Amin zu Harnstoff reagieren kann.²¹⁶ Phosgen ist jedoch sehr reaktiv, giftig und gasförmig, was den Umgang hiermit erschwert. Als Alternative bietet sich das von Staab etablierte 1,1'-Carbonyldiimidazol (CDI) an.²¹⁷ Dieses bildet ebenso wie Phosgen *in situ* ein Isocyanat, welches mit dem zweiten Amin reagiert. Die Reaktion läuft dabei jedoch deutlich milder ab als mit Phosgen.²¹⁸ Daher wurde CDI in Dichlormethan gelöst und langsam zur Lösung getropft. Da das Edukt-Salz **V63** Wasser gebunden haben könnte und Wasser ebenfalls mit CDI reagieren kann, wurde über einen längeren Zeitraum mehrfach CDI zugegeben.²¹⁷



Schema 15: Synthese von Verbindung **V64** ausgehend vom Diol **V56**.

Die abschließende Ausbeute des Produkts betrug 67 % ausgehend vom Azid. Für die gesamte Synthese ausgehend von der Brom-Benzoesäure **V59** bis hin zum Makrozyklus **V64** konnte über 8 Schritte eine sehr gute Ausbeute von 13 % erzielt werden. Zusätzlich wurde eine ähnliche Verbindung (**V65**) synthetisiert, welche über eine zusätzliche Ethylenglykol-Einheit auf beiden Seiten der Harnstoff-Gruppe verfügt (siehe Abbildung 54).

Weiterhin wurden zwei Referenz-Emitter ausgehend vom Diol **V56** für dieses System synthetisiert (siehe Abbildung 54). Dabei wurde zum einen eine doppelte Methylierung zu **V66** vorgenommen, zum anderen eine Kronenether-Verbindung ohne Harnstoff-Gruppe **V67** hergestellt. Hierdurch soll ein tieferes Verständnis des Einflusses durch die Zyklisierung abseits der WBB erlangt werden. Die Synthese von **V66** wurde über die Standard-Methylierungsbedingungen durchgeführt. Allerdings wurden auch nach der Aufreinigung noch Reste eines Methylesters und eines Aldehyds gefunden, welche säulenchromatographisch nicht abgetrennt werden konnten. Dabei handelte es sich vor allem um Oxidationsprodukte des Diols **V56** sowie deren methylierte Spezies. Um diese zu entfernen, wurde zunächst der Aldehyd mittels Natriumborhydrid reduziert und säulenchromatographisch abgetrennt. Anschließend wurde der Ester verseift und ebenfalls säulenchromatographisch entfernt. Trotz dieser zusätzlichen Schritte konnte der Referenz-Emitter **V66** in einer guten Ausbeute von 72 % erhalten werden.

Der zyklische Referenz-Emitter **V67** wurde über einen Umsatz des Diols **V56** mit Pentaethylenglykol-di(*p*-toluolsulfonat) (**V68**) synthetisiert. Nebenprodukte dieser Reaktion sind vor allem Oligomere, welche durch die intermolekulare Reaktion zwischen dem Diol **V56** und dem Ditosylat **V68** entstehen. Um die Nebenproduktbildung zu minimieren, wurde daher unter hoher Verdünnung gearbeitet, da hierdurch intramolekulare Reaktionen bevorzugt werden. Ähnlich zur Arbeit von Vichet *et al.* wurde untersucht, inwieweit Kationen in die Krone

des zyklischen Referenz Emitters eingelagert werden können.²¹⁴ Die Kationen sollten bei einem Einbau ähnlich wie die Wasserstoffe mit der Carbonyl-Gruppe wechselwirken und so die FQY erhöhen. Zur Überprüfung hiervon wurden Lösungen von Lithium-, Natrium- und Kaliumtetrafluorborat in THF zum Referenz Emitter **V67** in THF zugetropft. Es konnte trotz hoher Konzentrationen kein Effekt gefunden werden. Dies deckt sich mit den Ergebnissen aus der Arbeit von Vichet *et al.*²¹⁴

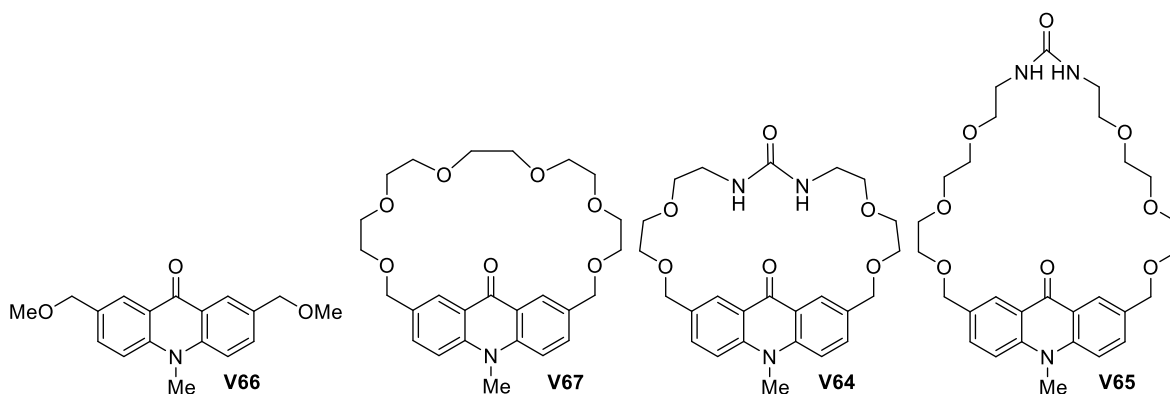


Abbildung 54: Strukturen von **V64** und **V65** sowie den Referenz-Emittern **V66** und **V67**.

In Abbildung 54 sind die Verbindungen, welche im Folgenden diskutiert werden, dargestellt. Die Absorptionsspektren der Verbindungen **V66**, **V67**, **V64** und **V65** lassen alle den für Acridone üblichen Linienverlauf erkennen. Der zyklische Referenz-Emitter **V67** zeigt dabei im Vergleich zu Referenz-Emitter **V66** eine geringfügig bathochrome (120 cm^{-1}) Verschiebung und schärfere Banden. Letztere können dabei vor allem durch die Fixierung der Seitenkette, durch die Zyklisierung mit dem Kronenether und damit einhergehend durch eingeschränkte Freiheitsgrade erklärt werden. Auch die Verschiebung des Absorptionsmaximums kann hiermit begründet werden. Das zyklische Acridon mit Harnstoff-Gruppe **V64** zeigt zusätzlich zu diesem Effekt eine bathochrome Verschiebung (490 cm^{-1}) des Absorptionsmaximums im Vergleich zum zyklischen Referenz-Emitter **V67** in beiden Lösungsmitteln, welche durch die zusätzliche WBB erklärt werden kann. Das Derivat **V65** mit vergrößerter Krone zeigt im Vergleich zum Referenz-Emitter **V67** ebenfalls eine bathochrome Verschiebung, wobei diese unterschiedlich stark in Toluol (310 cm^{-1}) und THF (180 cm^{-1}) ausgeprägt ist. Dies ist vor allem auf die größere Seitenkette zurückzuführen und damit einhergehend mit einer anderen Orientierung der Harnstoff-Gruppe. Dies führt dazu, dass die WBB nicht immer ausgebildet sein muss und auch Lösungsmittel um den HBD konkurrieren können.

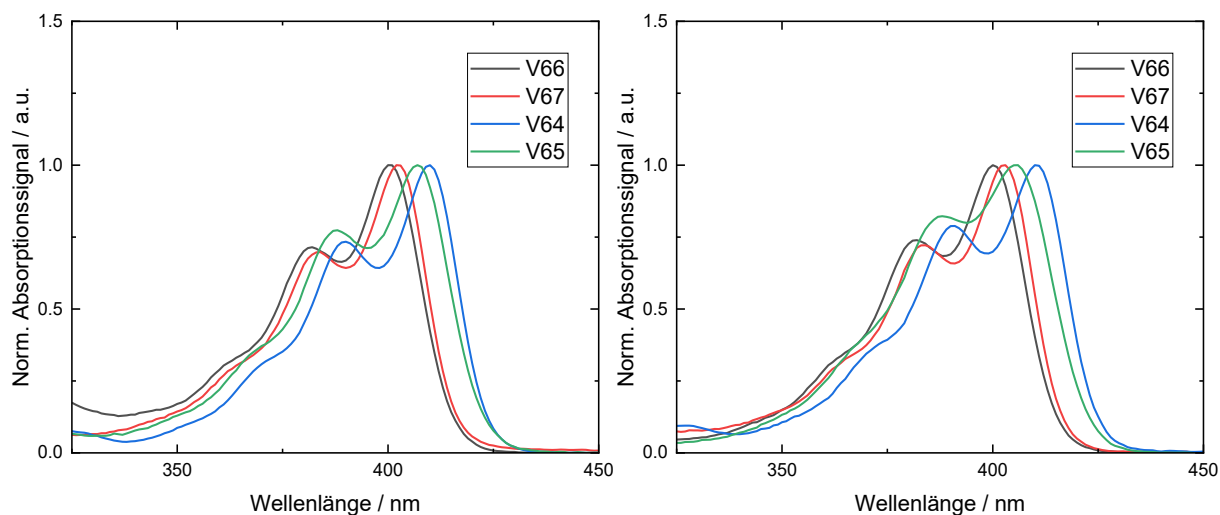


Abbildung 55: Normiertes Absorptionsspektrum der Referenz-Emitter **V66** (schwarz) und **V67** (rot) sowie **V64** (blau) und **V65** (grün) in Toluol (links) und THF (rechts).

Die Emissionsspektren der Verbindungen **V66**, **V67**, **V64** und **V65** zeigen alle den für Acridone üblichen Linienverlauf (siehe Abbildung 56). Durch die geringere Stokes-Verschiebung emittiert **V67** am meisten blau verschoben, gefolgt von **V66**, **V64** und **V65** (Tabelle 12, Eintrag 10). Die FQY von Referenz-Emitter **V66** ist deutlich höher als die von Referenz-Emitter **V67**. Der Einbau des Kronenethers hat also negative Folgen für die Quantenausbeute.

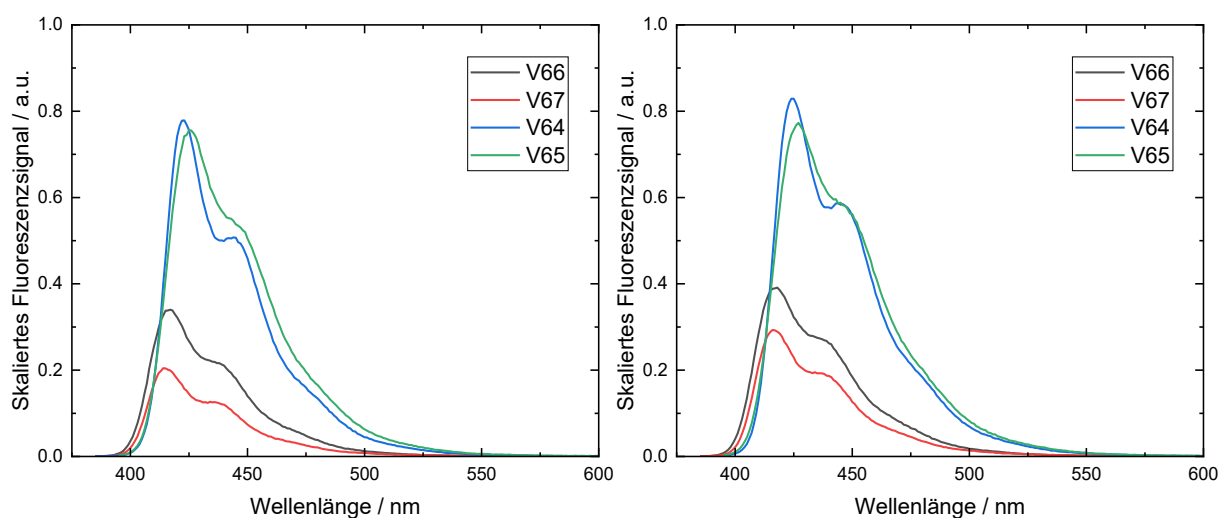


Abbildung 56: Fluoreszenzspektren der Referenz-Emitter **V66** (schwarz) und **V67** (rot) sowie **V64** (blau) und **V65** (grün) in desoxygeniertem Toluol (links) und desoxygeniertem THF (rechts). Alle Emissionsmaxima wurden auf die jeweilige FQY skaliert.

Es ist vorstellbar, dass die veränderte Umgebung oder erhöhte Elektronendichte um das Molekül die Ursache darstellen oder eventuell vorhandenes Wasser eher mit der Krone interagiert als mit der Carbonyl-Gruppe. Weiterhin könnte auch die Fixierung der Substituenten eine Veränderung hervorrufen. Durch den Einbau der Harnstoff-Gruppe ist ein starker Anstieg der FQY von **V64** und auch von **V65** zu beobachten. Die FQY ist dabei geringfügig größer bei

der Verbindung mit der kleineren Ethylenglykol-Krone (**V64**). Der Unterschied der FQY ist in THF größer als in Toluol (Tabelle 12, Eintrag 4).

Die Amplituden der längsten Zeitkomponenten zeigen, dass die WBB zwischen der Carbonyl- und Harnstoff-Gruppe bei **V64** und **V65** fast vollständig aktiv sind. Wie bereits zuvor erwähnt, können die zyklisierten Derivate auch „offen“ vorliegen, sodass die Carbonyl-Gruppe und die Harnstoff-Gruppe nicht interagieren. Der Einfluss der Umgebung wird jedoch durch die Zyklisierung deutlich geringer. Dies kann anhand der Amplituden der geschlossenen Form von **V64** in Toluol und THF erkannt werden (Tabelle 12, Eintrag 8), da diese in THF im Vergleich zu Toluol nicht abnimmt. Die Lebenszeiten aller vier Verbindungen zerfallen biexponentiell. Jedoch ist die Amplitude der kürzeren Lebenszeitkomponente bei den Verbindungen mit HBD sehr gering.

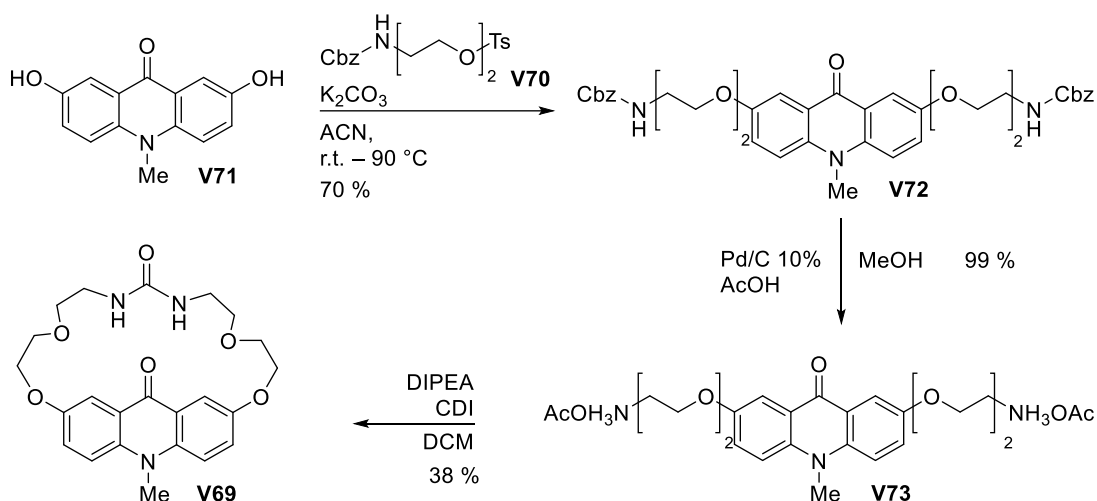
Tabelle 12: Photophysikalische Eigenschaften der Verbindungen **V66**, **V67**, **V64** und **V65** in desoxygeniertem Toluol und THF.

	V66		V67		V64		V65	
Lösungsmittel	Toluol	THF	Toluol	THF	Toluol	THF	Toluol	THF
$\lambda_{\text{Abs,max}}/\text{nm}$	400	400	402	402	410	410	407	405
$\lambda_{\text{Em,max}}/\text{nm}$	416	418	414	416	423	425	426	427
$\Phi_{\text{fl}}^{\text{DO}}$	0,34	0,39	0,20	0,29	0,78	0,83	0,75	0,77
$\bar{\tau} / \text{ns}$	4,55	-	3,28	-	10,33	11,66	10,62	-
$k_{\text{rad}} / \text{s}^{-1}$	$7,46 \cdot 10^7$	-	$6,21 \cdot 10^7$	-	$7,52 \cdot 10^7$	$7,09 \cdot 10^7$	$7,10 \cdot 10^7$	-
$\tau_{\text{max}} / \text{ns}$	4,92	-	3,59	-	10,66	11,93	10,77	-
A_{max}	0,91	-	0,86	-	0,96	0,97	0,98	-
FWHM / nm	39,2	41,6	37,5	39,7	40,0	42,9	44,3	46,5
E₀₀/ eV	3,04	3,04	3,03	3,03	2,98	2,97	2,98	2,98
$\tilde{\nu}_{\text{Stokes}} / \text{cm}^{-1}$	1014	1077	718	833	805	857	1206	1321

Es lässt sich zusammenfassen, dass sich der Einbau eines durch Ethylenglykol-Linker fixierten HBD sehr positiv auf die lumineszenten Eigenschaften des Acridon-Grundgerüsts auswirkt. Dies kann auf die vollständig ausgebildete Interaktion zwischen HBD und Carbonyl-Gruppe zurückgeführt werden. Es ist vor allem hervorzuheben, dass die FQY auf fast 80 % in Toluol erhöht werden konnte, ohne dass die Emission der Verbindung **V64** eine starke bathochrome Verschiebung zeigte. Im Vergleich zum Dimethoxy-substituierten Acridon **V3**, welches bisher die höchste FQY in THF zeigte, jedoch in einer DPEPO-Matrix zu grünverschoben emittierte, wies das zyklische Derivat mit Harnstoff-Gruppe **V64** eine vergleichbare FQY bei schmalen Emissionsbanden und einer hypsochromen Verschiebung von 1703 cm^{-1} auf. Im Vergleich

dazu konnten durch Modifikationen des Acridon-Grundgerüsts nur geringere Verschiebungen der Emissionen erreicht werden ($270\text{--}950\text{ cm}^{-1}$) (siehe Kapitel 3.1.2.). Die FQY von 78 % von Verbindung **V64** spricht dafür, dass die $n\pi^*$ -Zustände dennoch nicht weit genug angehoben wurden und es daher zu einem Desaktivierungsprozess über den höheren Triplett-Zustand kommt.

In Kapitel 3.2.2 wurde bereits die Kombination der Optimierung der elektronischen Struktur durch WBB und Modifikation am Acridon-Grundgerüst getestet. Hierbei konnten bei Verbindungen mit sehr hohen Quantenausbeuten nur geringe Effekte durch die WBB beobachtet werden, jedoch lagen die Verbindungen auch nicht vollständig geschlossen vor. Daher ist die zuvor etablierte Zyklisierung auf ein solches System zu überführen. In der Masterarbeit von Vivienne Wuttke wurde dies überprüft.¹⁶⁴ Wuttke stellte das zyklisierte Derivat **V69**, welches +M-Substituenten in Form von Phenoethern enthält und diese gleichzeitig, ähnlich wie im Fall von **V34** und **V35**, als Brücke zum Linker dienen, erstmalig her (siehe Abbildung 57). Aufbauend auf der Masterarbeit wurde die Zyklisierung zu **V69** optimiert. Im Vergleich zur Synthese des vorherigen zyklischen Derivat **V64** wurde hier das Ethylenglykol **V70** verwendet, welches ein Cbz-geschütztes Amin an einem Ende und einen Tosyl-Alkohol am anderen Ende besaß. Der Einsatz der Cbz-Schutzgruppe ist dabei nur möglich, da der zu deprotonierende Alkohol **V71** einen deutlich geringeren pK_s -Wert besitzt als der zuvor verwendete benzyliche Alkohol und daher Kaliumcarbonat als Base verwendet werden konnte, welche das geschützte Amin kaum deprotonieren kann.²¹⁹



Schema 16: Synthese der Verbindung **V69** ausgehend vom Diol **V71**.

Das Diol **V71** wurde durch den Umsatz von **V3** in einer wässrigen Bromwasserstoff-Lösung (48 %) hergestellt.¹⁶⁴ Das geschützte Diamin **V72** wurde durch den Umsatz des Diols **V71** mit dem Linker **V70** erhalten. Die Entschützung des Amins **V72** erfolgte mittels Pd/C in Methanol

mit geringen Mengen an Essigsäure.²²⁰ Die Zyklisierung erfolgte unter denselben Bedingungen wie bei **V64**. Die Steigerung der Ausbeute im Vergleich zur vorherigen Arbeit konnte vor allem auf das Zutropfen der CDI/Dichlormethan-Lösung im Vergleich zur Zugabe des gesamten CDI-Feststoffes auf einmal zurückgeführt werden. Neben Verbindung **V69** wurde, ähnlich wie zuvor, auch die Verbindung **V74** mit vergrößerter Krone synthetisiert (siehe Abbildung 57). Im Vergleich zu dem zyklischen Derivat **V64**, welches über einen benzylichen Ether verknüpft wurde, zeigte **V69** eine deutliche höhere Stabilität während der Aufreinigung.

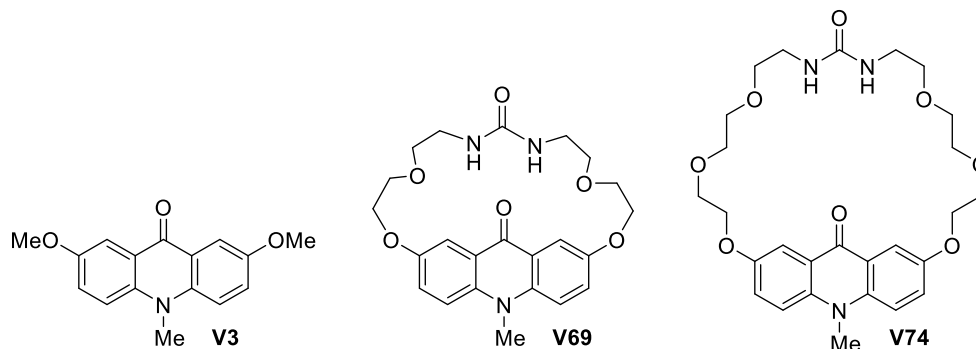


Abbildung 57: Strukturen von **V69** und **V74** sowie dem dazugehörigen Referenz-Emitter **V3**.

In Abbildung 57 sind die Verbindungen, welche im Folgenden diskutiert werden, dargestellt. Die Absorption der drei Verbindungen **V3**, **V69** und **V74** zeigen das übliche Absorptionsverhalten von Acridon-Derivaten (siehe Abbildung 58).

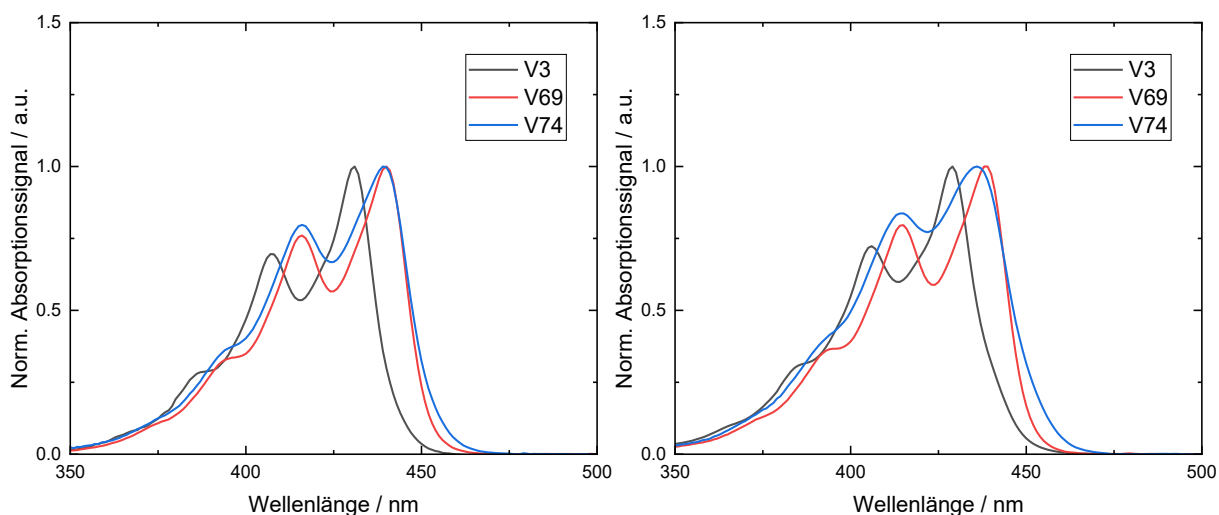


Abbildung 58: Normiertes Absorptionsspektrum von Referenz-Emitter **V3** (schwarz) sowie **V69** (rot) und **V74** (blau) in Toluol (links) und THF (rechts).

Die Absorptionsbanden der Verbindungen **V69** und **V74** sind im Vergleich zu Verbindung **V3** bathochrom verschoben (Tabelle 13, Eintrag 2). In Toluol besitzen alle Verbindungen scharf definierte Banden. In THF hingegen sind die Banden von Verbindung **V74** weniger scharf definiert. Die Emissionsspektren der Verbindungen unterscheiden sich deutlich (siehe

Abbildung 59). Das Dimethoxy-Derivat **V3** wurde bereits im Kapitel 3.1.1 besprochen. Es besitzt stark verbreiterte Emissionsbanden durch die freie Rotation der Methoxy-Gruppe. Das Derivat mit vergrößerter Krone **V74** zeigt trotz der Zyklisierung ein ähnliches Verhalten. Es ist davon auszugehen, dass durch die Vergrößerung des Ringes genug Freiheitsgrade entstehen, um eine teilweise Konformationsänderung zu ermöglichen, die zu einer Verbreiterung führt. Weiterhin ist die Emission von **V74** im Gegensatz zu **V3** bathochrom verschoben (Tabelle 13, Eintrag 3).

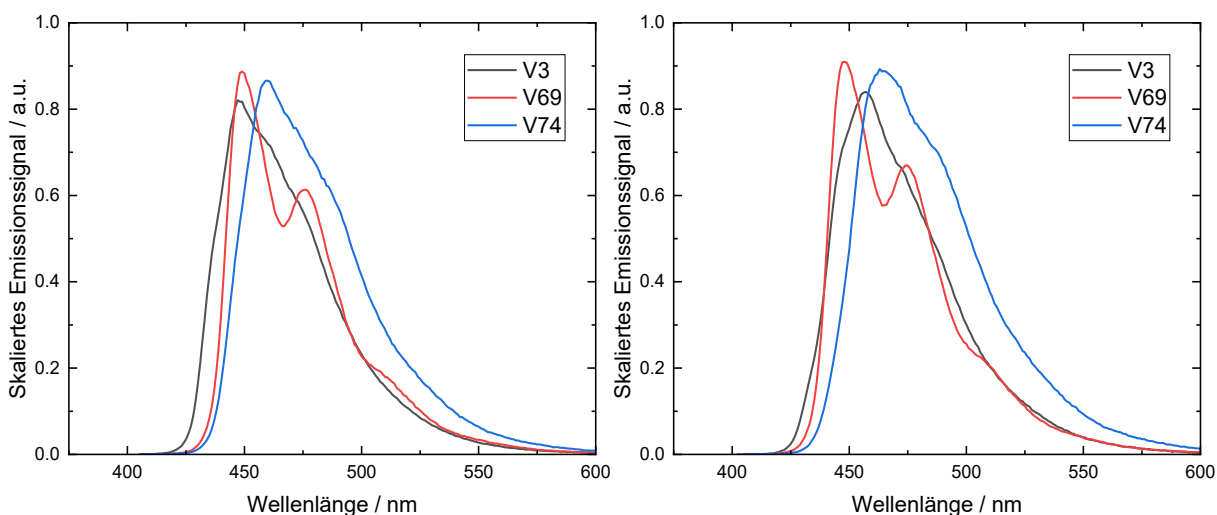


Abbildung 59: Fluoreszenzspektren von Referenz-Emitter **V3** (schwarz) sowie **V69** (rot) und **V74** (blau) in desoxygeniertem Toluol (links) und desoxygeniertem THF (rechts). Alle Emissionsmaxima wurden auf die jeweilige FQY skaliert.

Verbindung **V69** zeigt sowohl in THF als auch in Toluol scharf definierte Emissionsbanden, welche der Spiegelbild-Regel folgen.³⁷ Weiterhin verfügt **V69** über die geringste Stokes-Verschiebung aller untersuchten Verbindungen. Dies führt dazu, dass die Emissionen von **V3** und **V69** trotz der WBB im selben spektralen Bereich auftreten. Die FQY der Verbindungen **V69** und **V74** sind in beiden Lösungsmitteln im Vergleich zu **V3** erhöht (Tabelle 13, Eintrag 4). Die durchschnittlichen Lebenszeiten entsprechen dem aufgrund der FQY erwarteten Trend. Die langlebigste Lebenszeitkomponente ist jedoch für Verbindung **V74** länger als für Verbindung **V69**. Dies entspricht nicht der Erwartung, welche anhand der FQY getroffen wurde, da diese für **V69** höher und daher auch die Lebenszeitkomponente langlebiger ausfallen sollte. Verbindung **V69** zeigt jedoch einen deutlich höheren Anteil der geschlossenen Form und einen fast monoexponentiellen Zerfall der Lumineszenz (Tabelle 13, Eintrag 8). Verbindung **V74** hingegen weist einen deutlichen Anteil der offenen Form auf. Dies kann mit der deutlich flexibleren Kette begründet werden und erklärt auch, warum die FQY trotz der langlebigeren Lebenszeitkomponente der geschlossenen Form niedriger ist. Durch die flexiblere Kette scheint es bei der Interaktion zu einer vorteilhafteren Wechselwirkungsgeometrie zu kommen.

Tabelle 13: Photophysikalische Eigenschaften der Verbindungen **V3**, **V69** und **V74** in desoxygeniertem Toluol und THF.

	V3		V69		V74	
Lösungsmittel	Toluol	THF	Toluol	THF	Toluol	THF
$\lambda_{\text{Abs,max}}/\text{nm}$	431	429	440	439	439	436
$\lambda_{\text{Em,max}}/\text{nm}$	447	457	448	448	459	463
$\Phi_{\text{fl}}^{\text{DO}}$	0,82	0,84	0,89	0,91	0,87	0,89
τ / ns	11,86	15,41	13,55	14,73	13,44	-
$k_{\text{rad}} / \text{s}^{-1}$	$6,94 \cdot 10^7$	$5,53 \cdot 10^7$	$6,00 \cdot 10^7$	$6,18 \cdot 10^7$	$6,44 \cdot 10^7$	-
$\tau_{\text{max}} / \text{ns}$	13,30	-	13,60	15,01	14,35	-
A_{max}	0,88	-	0,99	0,98	0,93	-
FWHM / nm	50,31	51,34	45,04	46,86	53,09	55,85
E_{00}/ eV	2,84	2,83	2,79	2,80	2,77	2,76

Verbindung **V69** wurde ähnlich wie zuvor in eine Matrix aus DPEPO eingebettet (siehe Abbildung 60).

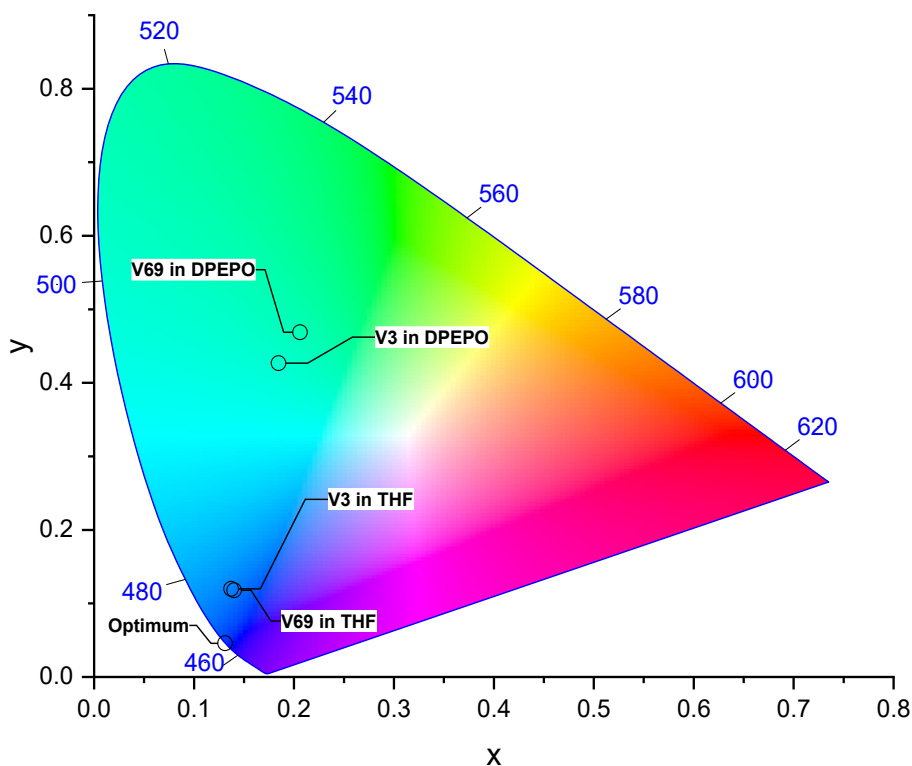


Abbildung 60: CIE-xy-Farbraum (Normalfarbtabelle) mit Verbindungen **V69** und **V3** in THF und DPEPO.

Die Messungen dieses Films zeigen, dass das zyklische Derivat **V69** zwar in THF und Toluol im tiefblauen Bereich emittiert (CIE 0,140 0,118 in THF), jedoch in DPEPO (CIE 0,206 0,469) eher im grünlichen.

Es konnten weder für **V69** noch für das andere zyklische Derivat **V64** HIGHrISC-Eigenschaften über Sensibilisierungsexperimente mit 1,4-Dichlorbenzol festgestellt werden. Vor allem für **V69** ist es möglich, dass die $n\pi^*$ -Zustände durch die WBB energetisch zu stark angehoben werden und es deshalb zu einer Invertierung mit weiteren Zuständen kommt. Hierdurch wird die IC bevorzugt. Eine andere Möglichkeit, weshalb keine HIGHrISC-Eigenschaften nachgewiesen werden konnten, könnte darin bestehen, dass der Sensibilisator nicht mehr zu den zu testenden Verbindungen passt und daher kein Energietransfer in das höhere Triplett-Regime der Verbindungen möglich ist.⁶⁰

Es lässt sich zusammenfassend sagen, dass der Einbau einer Harnstoff-Gruppe mit einem Kronenether erhebliche Vorteile gegenüber dem Referenz-Emitter **V3** zeigt. Diese führt zu einer deutlich besseren Auflösung der Emissionsbanden durch Einschränkung der Rotationsfreiheitsgrade der Methoxy-Gruppe. Weiterhin kommt es trotz des Einbaus der Harnstoff-Gruppe nicht zu einer Rotverschiebung der Emission, da sie durch die geringere Stokes-Verschiebung auf einem ähnlichen Niveau wie bei **V3** verbleibt. Auch die FQY zeigt einen Anstieg. Dies lässt vermuten, dass der T_n -Zustand so weit energetisch angehoben wurde, dass keine Desaktivierung mehr über diesen möglich ist. Der restliche Effizienzverlust ist wahrscheinlich auf das ISC in den T_1 -Zustand zurückzuführen.

4 Fazit und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, die lumineszenten Eigenschaften von Acridonen zu verbessern und diese als potenzielle HIGHrISC-Emitter zu etablieren. Ausgehend von der durch die Marian-Gruppe etablierten elektronischen Struktur und den Desaktivierungswegen der Strahlung wurden die lumineszenten Eigenschaften optimiert.^{109, 110} Die wichtigsten Zustände für diese sind dabei der strahlende $^1\pi\pi^*$ -Zustand sowie die nicht strahlenden Zustände $^1n\pi^*$, $^3n\pi^*$ und $^3\pi\pi^*$, welche sich in NMA in der Gasphase energetisch unterhalb des strahlenden Zustandes befinden. Auf Basis dieser Daten ergaben sich zwei Optimierungswege, mit denen die lumineszenten Eigenschaften des NMA verbessert werden können: erstens durch kovalente Bindung verschiedener Substituenten mit +M/+I-Effekten am chromophoren System und zweitens durch WBB zwischen der Carbonyl-Gruppe des Acridons, welche als Akzeptor dient und einem passenden Donor (siehe Abbildung 61).

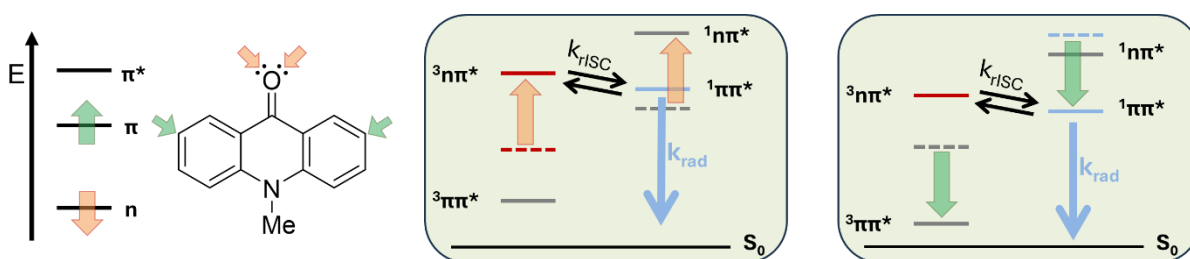
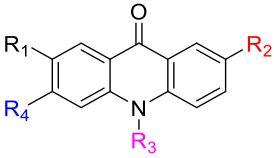


Abbildung 61: Darstellung des Einflusses von Substituenten in 2,7-Position mit +M/+I-Effekten sowie von WBB zur Carbonyl-Gruppe auf die elektronische Struktur des Acridons.

Die Optimierung über Substitution am Acridon-Grundgerüst führt dazu, dass die $\pi\pi^*$ -Zustände, zu welchem auch der strahlende Zustand gehört, abgesenkt werden, sodass diese unterhalb der $n\pi^*$ -Zustände liegen. Hierdurch wurden die Konkurrenzprozesse der Lumineszenz minimiert und die Verbindungen weisen eine höhere FQY auf. Ausgehend von dem von Thom *et al.* etablierten 2,7-Difluoracridon **V1** wurden die lumineszenten Eigenschaften verbessert. Die Synthese des 2-Fluor-7-Methoxy-NMA (**V2**) und des 2,7-Dimethoxy-NMA (**V3**) konnte mittels Ullmann-Kupplung, einer intramolekularen Friedel-Crafts-Acylierung und abschließender Methylierung in guten Ausbeuten von 62 % und 60 % erreicht werden. Die beiden Derivate zeigten höhere Quantenausbeuten als das 2,7-Difluor-Acridon in THF ($\phi_{M3}^{flu}=0,79$ und $\phi_{M2}^{flu}=0,84$ vs $\phi_{M1}^{flu}=0,68$) (siehe Tabelle 14). Weiterhin konnten für beide Derivate HIGHrISC-Eigenschaften in THF festgestellt werden. Die CIE-Koordinaten des Fluor-Methoxy-Derivats **V2** und des Dimethoxy-Derivats **V3** in THF (CIE_{V2} 0,146/0,107; CIE_{V3} 0,139/0,120) liegen ebenfalls in einem guten Bereich. Da die CIE-Koordinaten in einer OLED stark von den in Lösung erhaltenen Werten abweichen können, wurde das Dimethoxy-Derivat **V3** zusätzlich in zwei typischen Matrices (TSPO1 und DPEPO) vermessen.

Erste Tests in Filmen zeigten, dass die Emissionen deutlich bathochrom ins Hellblaue bis Grünliche verschoben werden ($\text{CIE}_{\text{TSP01}}$ 0,161/ 0,308; $\text{CIE}_{\text{DPEPO}}$ 0,185/ 0,427). Daher wurden drei Wege getestet, um die Fluoreszenz hypsochrom zu verschieben. Zunächst wurde eine Substitution in 3-Position des Acridons vorgenommen, da hier Beiträge des π^* -Orbitals isoliert vorliegen. Durch die Destabilisierung des π^* -Orbitals können alle relevanten Zustände energetisch angehoben werden. Das in 3-Position zusätzlich fluoriierte-Derivat **V11** konnte über dieselbe Syntheseroute wie zuvor in guten Ausbeuten von 60 % erhalten werden. Es zeigte, im Vergleich zum Fluor-Methoxy-Derivat **V2**, eine hypsochrome Verschiebung des Emissionsmaximums um 350 cm^{-1} in THF. Diese Verschiebung ist gering, bewegt sich jedoch in die antizipierte Richtung. Substituenten mit stärkeren Effekten oder eine zusätzliche Substitution in 6-Position könnten die Verschiebung verstärken.

Tabelle 14: Übersicht über die verschiedenen Substitutionsmuster zur Verbesserung der lumineszenten Eigenschaften durch Substitution am Acridon-Grundgerüst.

	Verbindung	V1	V2	V3	V11	V15	V16
	R1	F	F	OMe	F	OMe	OCH ₂ CF ₃
	R2	F	OMe	OMe	OMe	OMe	OCH ₂ CF ₃
	R3	Me	Me	Me	Me	CH ₂ CF ₃	Me
	R4	H	H	H	F	H	H
	$\phi_{\text{Flu}}^{\text{THF}}$	0,68	0,79	0,84	0,78	0,79	0,79
	$\lambda_{\text{Em,max}}^{\text{THF}}/\text{nm}$	425	446	457	439	438	444

Eine weitere Möglichkeit ist die Abschwächung des +M-Effektes der Substituenten in 2,7-Position. Hierdurch wird die Destabilisierung des π -Orbitals minimiert und somit die $\pi\pi^*$ -Zustände weniger stark abgesenkt. Das CF₃-substituierte Derivat **V16**, welches von Max Riedel im Rahmen seines Forschungspraktikums hergestellt wurde, zeigte die erwartete Farbverschiebung, jedoch sank die FQY durch diese Anpassung. Dieser Effekt ist auch im dritten Weg der Optimierung zu beobachten, bei welchem der Substituent am Stickstoff variiert wurde. Pauline Mucha hatte in ihrer Bachelorarbeit das Acridon **V15** synthetisiert, welches eine Trifluorethyl-Gruppe am Stickstoff aufweist. Dieses zeigte ebenfalls die gewünschte Farbverschiebung, welche dazu führte, dass akzeptable CIE-Koordinaten in DPEPO erhalten werden konnten. In beiden Wegen ist die Senkung der FQY als Nebeneffekt des verringerten Abstands zwischen dem S₁- und T_n-Zustand zu verstehen. Daraus folgt, dass es zu mehr thermischen Übergang in den T_n-Zustand kommt, aus welchem durch IC in den T₁-Zustand der angeregte Zustand nicht mehr strahlend relaxieren kann.

Alternativ zur Optimierung über Substitution wurde im zweiten Teil der Arbeit die Optimierung der lumineszenten Eigenschaften über die energetische Anhebung der $\pi\pi^*$ -Zustände über intramolekulare WBB untersucht. Als Startpunkt wurde hierbei das Acridon **V17** mit einem Ester-verknüpften Linker und einer Harnstoff-Gruppe gewählt, da es einfach zugänglich ist und einen HBD aufweist, welcher Schreiner-Katalysator ähnelt. Ähnlich wie zuvor wurde zunächst das Acridon-Grundgerüst mit einer Methyl-Gruppe in 2-Position über die bekannte Syntheseroute hergestellt. Die Methyl-Gruppe wurde radikalisch bromiert und anschließend in einer basischen Lösung zum benzyllischen Alkohol-Derivat **V20** umgesetzt. Sowohl das Derivat **V17** als auch der Referenz-Emitter **V18** wurden anschließend über eine Steglich-Veresterung erhalten. Die Ausbeute war hierbei aufgrund der vielen Schritte und der geringen Effizienz der Bromierung mit 3,9 % für **V17** und 6,6 % für **V18** gering. Das Derivat mit intramolekularem HBD **V17** zeigte im Vergleich zum Referenz-Emitter **V18** eine Steigerung der FQY um ein Vielfaches. Da **V17** jedoch einen flexiblen Linker zwischen dem Acridon-Grundgerüst und der Harnstoff-Gruppe trägt und die ausgebildeten WBB relativ schwach sind, konnte sowohl eine offene (aktive WBB) als auch eine geschlossene (keine WBB) Form identifiziert werden, welche mittels TCSPC quantifiziert werden konnten (siehe Abbildung 62).

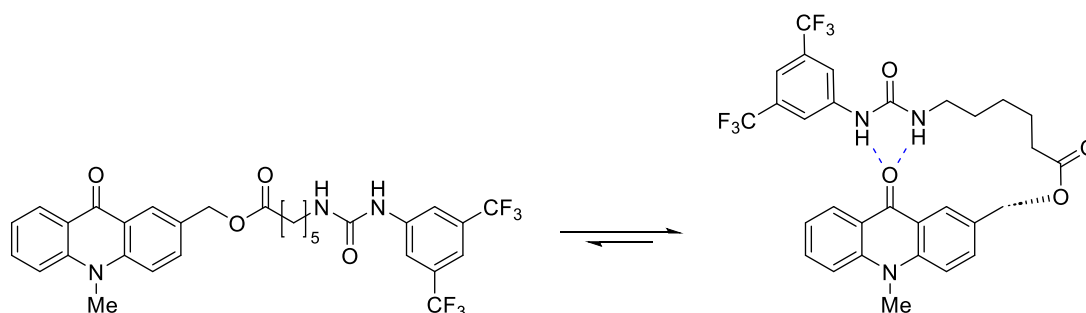


Abbildung 62: Darstellung von Derivat **V17** in der offenen und geschlossenen Form. Die WBB sind in blau eingezeichnet.

Dabei zeigte sich, dass der Anteil der geschlossenen Form überwog. Damit jedoch eine vollständige Interaktion ermöglicht werden konnte, wurde der Linker optimiert. Zwei Faktoren wurden untersucht: zum einen die Kettenlänge des Linkers sowie zum anderen die Kettenflexibilität. Durch Änderung der Kettenlänge konnte, laut den TCSPC-Ergebnissen, lediglich eine Abnahme des Anteils der geschlossenen Form gefunden werden. Die Änderung der Kettenflexibilität hingegen führte im Ethylenglykol-verbrückten-Derivat **V50**, welches in einer Ausbeute von 4,9 % in 8 Schritten synthetisiert wurde, dazu, dass fast ausschließlich die geschlossene Form vorlag. Lösungsmittel, wie THF, welche ebenfalls als WBB-Akzeptoren wirken können, zeigten einen Einfluss auf das Verhältnis der offenen und geschlossenen Form. Aus diesem Grund wurde ein System synthetisiert, welches die Abhängigkeit der Umgebung minimiert. Dies ist notwendig, da in einer Emitter-Schicht oftmals Matrix-Verbindungen mit

funktionellen Gruppen wie z. B. der Phosphinoxid-Gruppe des DPEPOs eingesetzt werden, welche um die HBD konkurrieren könnten. Für eine bestmögliche Interaktion zwischen Donor und Akzeptor wurde daher eine Ethylenglykol-Kette in 2,7-Position des Acridon-Grundgerüsts fixiert, welche eine zentrale Harnstoff-Gruppe beinhaltet. Das entsprechende Derivat **V64** konnte über 9 Schritte in einer Ausbeute von 13 % isoliert werden. In TCSPC-Experimenten wurde sowohl in Toluol als auch in kompetitiven Lösungsmitteln wie THF mehrheitlich die geschlossene Form gefunden. Zusätzlich stieg die FQY stark an, wobei Werte vergleichbar zu dem Dimethoxy-substituierten Derivat **V3** erhalten wurden, jedoch ohne dabei eine stark bathochrom verschobene Emission aufzuweisen. Es konnten keine HIGHrISC-Eigenschaften für **V64** festgestellt werden. Die Ursache hierfür konnte nicht abschließend geklärt werden. In Abbildung 63 ist die Verbesserung der FQY und des Anteils der geschlossenen Form durch die strukturellen Anpassungen in THF dargestellt.

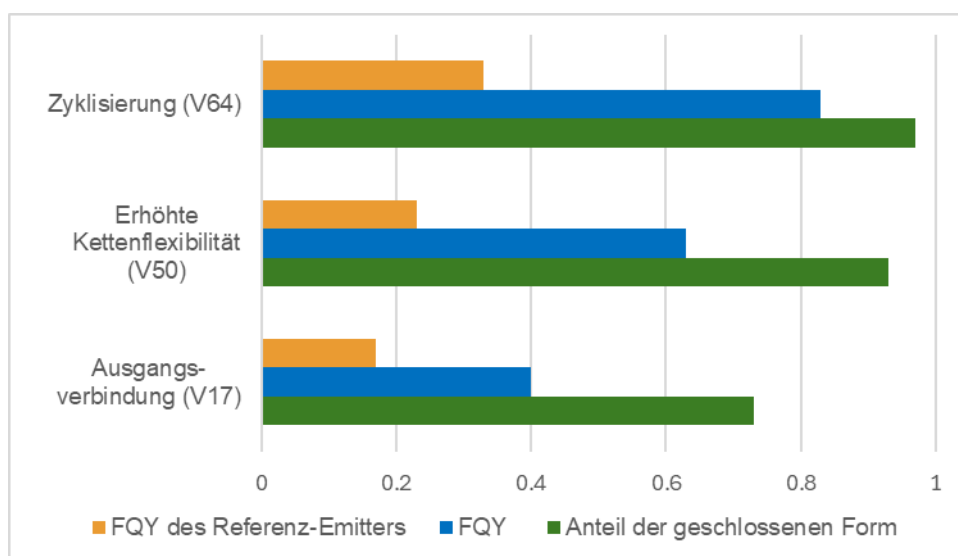


Abbildung 63: Ausgewählte Eigenschaften der Verbindungen mit optimierter Linker-Struktur. In grün sind die Amplituden der langlebigsten Lebenszeitkomponente in THF dargestellt. In blau sind die FQY der jeweiligen Verbindungen in THF aufgeführt und in ocker die FQY der jeweiligen Referenz-Emitter **V18**, **V51** und **V66**.

Da durch die Substitution und durch die WBB bisher nur Quantenausbeuten von bis zu 85 % erreicht wurden, wurde eine Kombination beider Optimierungswege untersucht. Es wurden zunächst nicht zyklische Verbindungen untersucht. Dabei wurde die FQY durch den Einbau von Substituenten mit +M-Effekt erhöht. Zum einen wurde ein Fluor-Atom integriert, zum anderen der Ester gegen eine Ether-Brücke ausgetauscht, wodurch diese zusätzlich einen +M-Effekt auf das Acridon-Grundgerüst ausübt. Dabei ist erkennbar, dass der Einfluss der WBB deutlich geringer wird, da beide Optimierungswege die Lücke zwischen dem strahlenden $^1\pi\pi^*$ -Zustand und den $^3n\pi^*$ -Zuständen erhöhen. Ein Einfluss durch die WBB kann, im Fall der Verbindungen **V34** und **V35** mit Fluor-Atom und Ether-Brücke, kaum noch beobachtet werden (siehe Abbildung 64). Da diese Verbindungen jedoch flexible Linker besitzen und teilweise in

der offenen Form vorliegen, konnte der volle Einfluss der WBB nicht bestimmt werden. Deshalb wurde im Rahmen der Masterarbeit von Vivienne Wuttke im Arbeitskreis von Constantin Czekelius ein Syntheseroute für das zyklische Derivat **V69** etabliert, welches eine Ether-verbrückte Ethylenglykol-Krone mit zentraler Harnstoff-Gruppe direkt am Acridon-Grundgerüst trägt. Die Ausbeute der Zyklisierung konnte im Rahmen dieser Arbeit von 21 % auf 38 % erhöht werden, wodurch die Gesamtausbeute über sieben Schritte von 8,1 % auf 15 % gesteigert werden konnte. **V69** zeigte hohe Quantenausbeuten (0,91) in THF und Toluol (0,89), jedoch luminesziert die Verbindung ähnlich wie **V3** in einer DPEPO-Matrix im grünlichen Bereich des sichtbaren Lichts (CIE_{V69} 0,206/ 0,469).

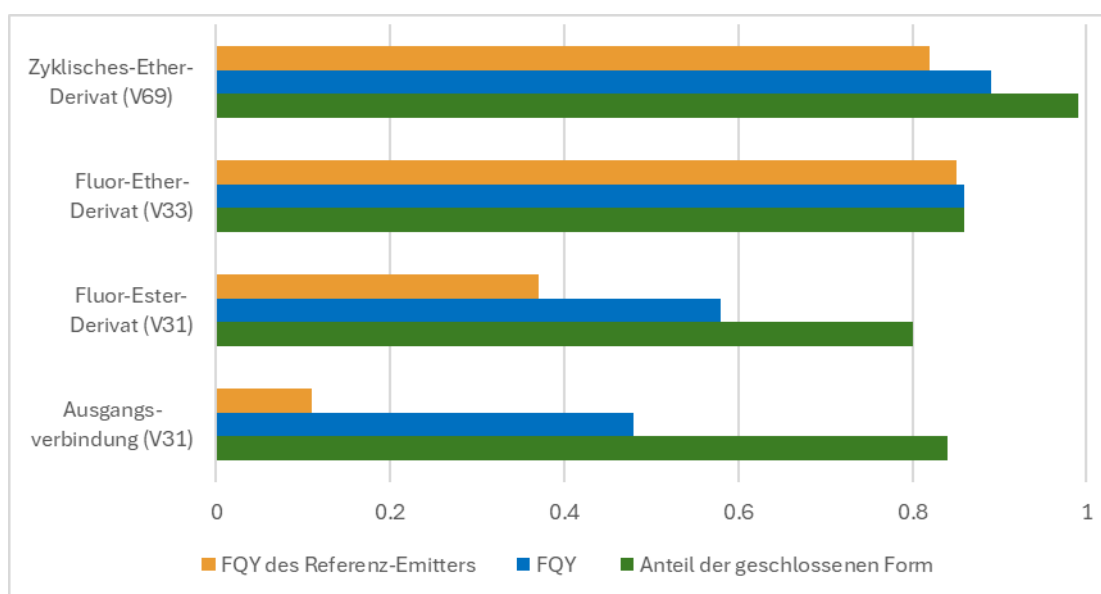


Abbildung 64: Eigenschaften der Verbindungen, welche sowohl über WBB als auch über Substitution optimiert wurden. In grün sind die Amplituden der langlebigsten Lebenszeitkomponente in THF dargestellt. In blau sind die FQY der jeweiligen Verbindung in THF aufgeführt und in ocker die FQY der jeweiligen Referenz-Emitter **V18**, **V51** und **V3**.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass durch die verschiedenen Acridon-Derivate ein tieferes Verständnis über die Effekte von Substituenten in verschiedenen Positionen auf die elektronischen Eigenschaften und die relevanten Desaktivierungswege gewonnen werden konnten. Mittels Substitution am Acridon-Grundgerüst können vor allem die Zustände mit π - und π^* -Orbitalcharakter gezielt angesteuert werden. Hierdurch wurden Derivate mit hohen FQY und HIGHrISC-Eigenschaften erhalten. Weiterhin konnte das Farbbild durch verschiedene Maßnahmen variiert werden. Es wurden außerdem intramolekulare WBB als Optimierungswerkzeug etabliert. Hierbei wurde sichergestellt, dass es zu einer vollständigen Ausbildung der WBB auch in konkurrierenden Lösungsmitteln kam. Durch die WBB können die Zustände mit n-Orbitalcharakter angesteuert werden. Emitter mit intramolekularen WBB zeigen hohe Quantenausbeuten bei gleichzeitiger Emission im tiefblauen Bereich des sichtbaren Lichts. Es wurden bisher jedoch keine HIGHrISC-Eigenschaften für Derivate mit

intramolekularen WBB gefunden. Eine Kombination der Optimierung über WBB und Substitution führt zu Verbindungen mit sehr hohen FQY, welche jedoch im Kontext der HIGHrISC-Emitter wahrscheinlich uninteressant sind, da die $n\pi^*$ -Zustände sehr weit angehoben sind, wodurch andere Zustände energetisch zwischen diesem und dem strahlenden Singulett Zustand rutschen. Daraus folgt, dass die IC in den T_1 -Zustand deutlich schneller sein sollte als das rISC in den strahlenden Singulett-Zustand. Die größten Herausforderungen bestehen darin, dass die IC aus dem höheren Triplett Zustand in den ersten Triplett Zustand nur bedingt beeinflusst werden kann, außer durch einen erhöhten Abstand zwischen diesen. Der Abstand kann jedoch nicht beliebig hoch gewählt werden, da es sonst zu einer Invertierung mit höheren Triplett-Zuständen kommen kann. Laut den Rechnungen von Martin Kleinschmidt liegen die Ratenkonstanten der IC der beiden Zustände und die Ratenkonstante des rISC aus dem höheren Triplett Zustand und dem ersten Singulett-Zustand in einem ähnlichen Bereich. Eine experimentelle Bestätigung hierfür steht aus.

Der Fokus zukünftiger Forschungsprojekte im Bereich der Acridone sollte daher genau diesen Prozess klären. Da der Energietransfer von einem Sensibilisator in den höheren Triplett-Zustand bisher eine unbekannte Variable ist, wäre es sinnvoll, eine andere Nachweis-Methode zu wählen. Beispielsweise wäre ein Aufbau, bei welchem der T_1 -Zustand über einen Sensibilisator angeregt wird und dann mittels eines Laserpulses das Molekül in den höheren Triplett-Zustand versetzt wird, aussichtsreich (siehe Abbildung 11B). Letztendlich müssen die Verbindungen jedoch in einer OLED getestet werden, um sichere Ergebnisse zu erhalten. Eine geeignete Testverbindung könnte das Dimethoxy-Derivat **V3** sein, da es in Lösung bereits HIGHrISC-Eigenschaften gezeigt hat. Alternativ könnte auch das *N*-Trifluorethyl-substituierten Derivat **V15** eingesetzt werden, da es bessere Farbkoordinaten aufweist. Es wurde jedoch bisher nicht auf seine HIGHrISC-Eigenschaften getestet. Für Derivate mit intramolekularen WBB sollte zunächst überprüft werden, ob diese HIGHrISC-Eigenschaften besitzen. Anschließend sollte überprüft werden, inwieweit WBB kompatibel mit den Bedingungen in einer OLED sind. Von den in dieser Arbeit synthetisierten Derivaten mit intramolekularen HBD zeigte das zyklische Acridon-Derivat **V64** die vielversprechendsten lumineszenten Eigenschaften für eine OLED-Anwendung. Aufgrund der geringen Stabilität des Derivats wäre es sinnvoll das Motiv ein wenig anzupassen, um so ein verbessertes Derivat zu erhalten. Ein Vorschlag hierfür ist in Abbildung 65 dargestellt. Das Motiv des zyklischen Linkers mit Harnstoff-Gruppe sollte beibehalten werden, da hierdurch die intramolekulare WBB stark bevorzugt wird: Die Verknüpfung sollte jedoch aufgrund der höheren Stabilität über einen Phenol-Ether durchgeführt werden und nicht über einen benzylischen Ether. Die daraus resultierende bathochrome Verschiebung sollte durch einen Trifluorethyl-Substituenten am Stickstoff teilweise aufgehoben werden. Durch diese Gruppe

sollte ähnlich zum Trifluorethyl-substituierten Derivat **V15** eine Anhebung der $\pi\pi^*$ -Zustände zu beobachten sein, wodurch es zu einer hypsochromen Verschiebung der Emission kommt. Hierdurch sollte weiterhin der Abstand zwischen dem strahlenden Singulett Zustand und dem höheren Triplett-Zustand gering genug sein, um einen HIGHrISC-Prozess zu erlauben.

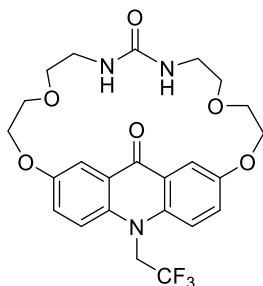


Abbildung 65: Vorgeschlagene Verbindung zur Testung in einer OLED.

Das Konzept der intramolekularen WBB zur Ansteuerung der Zustände mit n-Orbitalcharakter ist jedoch nicht auf die Anwendung in Acridone beschränkt. Es bieten sich also viele Anwendungsmöglichkeiten, da viele Emitter funktionelle Gruppen mit freien Elektronenpaaren besitzen, um sich den El-Sayed-Effekt zu Nutze zu machen. Besonders die genaue Einstellung der Stärke der WBB über den HBD bietet hierbei ein sehr präzises Werkzeug.

5 Experimentaltteil

5.1 Allgemeines

Alle Chemikalien wurden von kommerziellen Lieferanten gekauft und wurden ohne (wenn nicht anders angegeben) weitere Aufreinigung, verwendet. Dichlormethan und Tetrahydrofuran, welche für die Synthese eingesetzt wurden, wurden mithilfe des Lösungsmittel-Trocknungssystems *MP-SPS 800* von M.Braun getrocknet. Die Lösungsmittel *n*-Hexan, Ethylacetat, Aceton und Dichlormethan wurden vor Verwendung aus technischen Lösungsmitteln destilliert. Dimethylformamid, welches für die Synthese verwendet wurde, wurde über Molekularsieb (3Å) getrocknet und mittels eines Stickstoff-Stroms entgast. Das eingesetzte Molsieb wurde bei 250 °C im Hochvakuum für drei Tage getrocknet und anschließend in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre gelagert. Dünnschichtchromatographie (DC) wurde mit bereits beschichteten DC-Platten *ALUGRAM Xtra SIL G/UV₂₅₄* von Macherey-Nagel durchgeführt. Als Laufmittel wurden dabei *n*-Hexan, Ethylacetat, Dichlormethan, Methanol sowie eine „Ultra“-Mischung (Dichlormethan/Methanol/25 %ige wässrige Ammoniak-Lösung; 75/22/3 %) in verschiedenen Verhältnissen verwendet. Die Punkte wurde mittels UV-Licht (254 nm) und/oder durch Anfärben mit einer Kaliumpermanganat-Lösung bestehend aus 3,0 g KMnO₄, 20 g K₂CO₃, 5,0 mL 5 % NaOH-Lösung und 300 mL Wasser und Erhitzen mit einem Föhn sichtbar gemacht. Alle Reaktionen wurden mit vorgetrockneten Glasgeräten durchgeführt, welche bei 120 °C über Nacht im Ofen getrocknet wurden. Glasgeräte für Reaktionen, welche unter Schutzgasatmosphäre stattfinden sollen, wurden heiß zusammengebaut. Anschließend wurde abwechselnd dreimal vakuumiert und mit Stickstoff, welches über Molsieb geleitet wurde, geflutet. Dies wurde an einer Vakuum-Stickstoff-Linie unter Anwendung von Schlenktechnik durchgeführt. Vakuum wurde mit einer Drehschieber-Vakuumpumpe *RZ6* von vacuubrand erzeugt. Heizen und Rühren wurde mit Rührplatten der Firma Heidolph (Produktnummer 506-21100-00-0) durchgeführt. Alle Reaktionen wurden, wenn nicht anders aufgeführt, unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Manuelle Säulenchromatographie wurde mit Silica Gel 60M von Macherey-Nagel durchgeführt. Weiterhin wurde eine *Biotage® Selekt* mit vorgepackten *Sfär HC Silica D* Säulen von Biotage® für einige Aufreinigungen verwendet. Umkehrphasen-HPLC wurde auf einem *Nexera*-System von Shimadzu durchgeführt. Die Datenverarbeitung wurde mit der Software „Lab Solutions“ durchgeführt. Es wurde eine *Hypersil Prep BDS C18* oder *Hypersil Prep HS Phenyl* HPLC-Säule verwendet.

Alle ^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektren wurden auf einem *Bruker Advance III 300*, *Bruker Advance III 600* oder *Bruker Advance NEO evo- 600* bei Raumtemperatur (r.t.) aufgenommen. Chemische Verschiebungen werden in parts per million (ppm) auf Tetramethylsilan referenziert angegeben. ^1H -NMR-Spektren wurden bei einer Frequenz von 300 oder 600 MHz gemessen, ^{13}C -NMR-Spektren bei 75 oder 151 MHz und ^{19}F -Spektren bei 282 oder 565 MHz. Die Spektren wurden auf die Lösungsmittelrestsignale der verwendeten Lösungsmittel referenziert. Die Multiplizitäten werden wie folgt angegeben: s=Singulett, d=Dublett, t=Triplet, q=Quartett, p=Quintett, m=Multipllett, und Kombinationen dieser. Die Kopplungskonstanten (J) werden in Hertz (Hz) angegeben. Die NMR-Spektren wurden mit der Software von MestReNova Version (14.2.0-26256) ausgewertet und dargestellt.

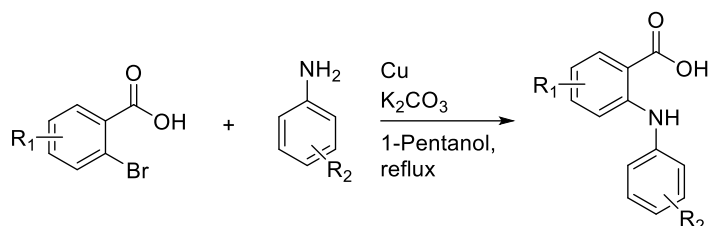
IR-Spektren wurden auf einem FT/IR-6200-Spektrometer der Firma Jasco als Film auf einem Natriumchlorid-Einkristall oder als Feststoff auf einer ATR-Einheit aufgezeichnet.

Hochaufgelöste Massenspektren (HRMS) wurden auf einem *UHR-QTOF maXis 4G* Massenspektrometer der Firma Bruker Daltonics aufgenommen. Massenspektren zur Reaktionskontrolle wurden auf einem *expression CMS* der Firma Advion aufgenommen. Die Proben wurden dabei entweder von einer DC-Platte abgelöst oder mittels direkter Analysesonde (ASAP) aufgetragen.

Schmelzpunkte wurden auf einem *Büchi B-540* der Firma Büchi gemessen.

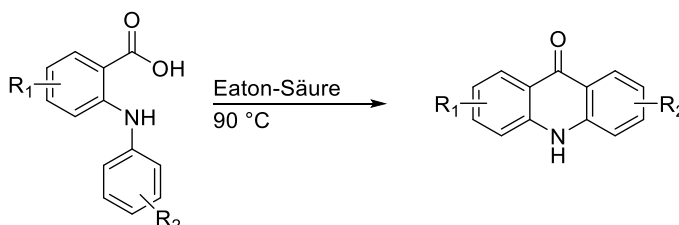
5.2 Standardvorschriften

5.2.1 Standardvorschrift 1: Ullmann-Reaktion von 2-Brombenzoesäuren und Anilin-Derivaten



Einer Vorschrift von Orda-Zgadaj *et al.*¹⁶³ folgend wurde die jeweilige 2-Brombenzoesäure, das jeweilige Anilin-Derivat und Kaliumcarbonat unter Stickstoffgegenstrom in einen Kolben mit Rückflusskühler eingebracht und anschließend in trockenem Pentan-1-ol suspendiert. Das Lösungsmittel wurde mittels Stickstoffstrom von Sauerstoffresten befreit. Anschließend wurde Kupferpulver (40-80 Mesh) hinzugegeben. Die Suspension wurde über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden volatile Bestandteile mittels reduzierten Drucks und unter Erhitzen (50–70 °C) entfernt. Anschließend wurde der zurückbleibende Feststoff in heißem Wasser gelöst und durch Celite filtriert. Das Celite wurde mit heißem Wasser gewaschen. Das Filtrat wurde mit konzentrierter Salzsäure sauer eingestellt. Der ausfallende Feststoff wurde abfiltriert und ebenfalls mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen des Feststoffs im Vakuum bei 70 °C wurden die Produkte ohne weitere Aufreinigung im nächsten Schritt, wenn nicht anders angegeben, eingesetzt.

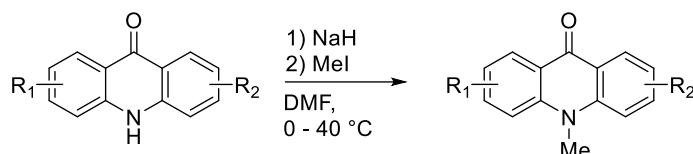
5.2.2 Standardvorschrift 2: Zyklisierung der in Standardvorschrift 1 erhaltenen Produkte über Friedel-Crafts-Acylierung



Einer Vorschrift von Dodean *et al.*²²¹ folgend wurde das in Standardvorschrift 1 erhaltene Produkt in Eaton-Säure (Phosphorpentoxid [7-8 Gew.-%] in Methansulfonsäure) gelöst und anschließend für 5–22 Stunden auf 90 °C erhitzt. Die Lösung wurde nach dem Abkühlen in Wasser überführt und mit Natriumhydroxid-Pellets unter Kühlung neutralisiert. Der ausfallende Feststoff wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Anschließend er erneut in Wasser

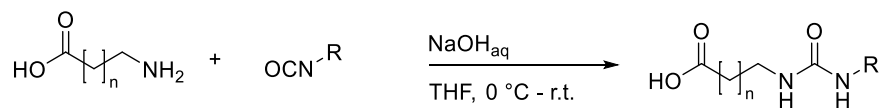
suspendiert und für eine Stunde darin gekocht. Das Produkt wurde erneut filtriert und mit Wasser gewaschen. Anschließend wurde der zurückbleibende Feststoff im Vakuum bei 70 °C getrocknet. Das Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung im nächsten Schritt eingesetzt.

5.2.3 Standardvorschrift 3: Methylierung von Acridonen



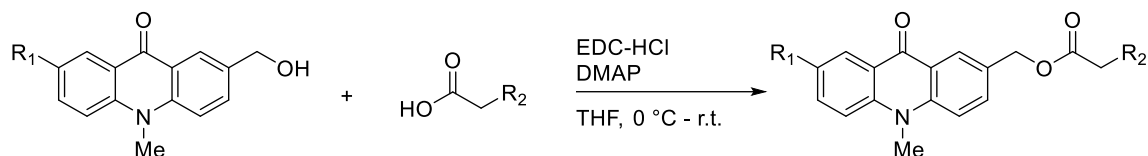
Einer Vorschrift von Iwama *et al.*²²² folgend wurde das Acridon aus Standardvorschrift 2 in Dimethylformamid gelöst. Anschließend wurde die Lösung auf 0 °C gekühlt. Natriumhydrid in Mineralöl (60 Gew.-%) wurde hinzugegeben und anschließend wurde die Lösung auf r.t. erwärmt. Nach 30 Minuten wurde Methyljodid hinzugegeben und dann über Nacht gerührt. Die Lösung wurde anschließend in Wasser überführt. Das ausfallende Produkt wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Der zurückbleibende Feststoff wurde bei 70 °C im Vakuum getrocknet und anschließend mittels Säulenchromatographie gereinigt.

5.2.4 Standardvorschrift 4: Darstellung der Harnstoff-Linker



Einem Patent von Yukijiro und Satoshi²²³ folgend wurde in einem sekurierten Kolben die Aminocarbonsäure (2,00 mmol; 1,0 Äq) vorgelegt. Es wurde Tetrahydrofuran (1,5 mL) und Natriumhydroxid-Lösung (1M; 2,2 mL; 2,2 mmol; 1,1 Äq) zugegeben. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt, bevor im Anschluss das Isocyanat (4,1 mmol; 2,0 Äq) zugetropft wurde. Nach der Zugabe wurde die Lösung auf r.t. erwärmt und für vier Stunden gerührt. Anschließend wurden Wasser (10 mL), Ethylacetat (10 mL) und NaOH-Lösung (1 M, 1 mL) zugegeben. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase mit Wasser (3x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden angesäuert und dann mit Ethylacetat (4x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Anschließend wurde mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und dann das Lösungsmittel entfernt.

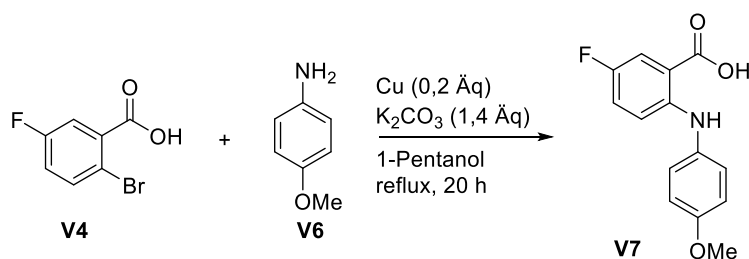
5.2.5 Standardvorschrift 5: Veresterung mittels EDC-HCl



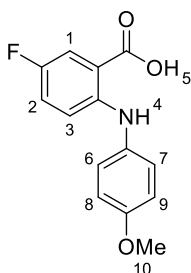
Das Acridon mit benzylichen Alkohol wurde in THF vorgelegt und die Carbonsäure hinzugegeben. Anschließend wurde die Lösung auf 0 °C gekühlt, bevor DMAP und portionsweise 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid-hydrochlorid (EDC-HCl) hinzugegeben wurden. Die Lösung wurde auf r.t. erwärmt und dann über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt.

5.3 Darstellung der substitutions-optimierten Emitter

Darstellung von 5-Fluor-2-((4-methoxyphenyl)amino)benzoesäure **V7**:



Nach Standardvorschrift **1** wurden in einem Zweihalskolben (250 mL) mit Rückflusskühler 2-Brom-5-fluorbenzoesäure (**V4**) (5,01 g; 22,9 mmol; 1,0 Äq), 4-Methoxyanilin (**V6**) (3,94 g; 32,0 mmol; 1,4 Äq), Kaliumcarbonat (4,42 g; 32,0 mmol; 1,4 Äq) und Kupfer (0,292 g; 4,60 mmol; 0,2 Äq) in Pentan-1-ol (60 mL) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wurde 5-Fluor-2-((4-methoxyphenyl)amino)benzoesäure (**V7**) (5,67 g; 21,7 mmol; 95 %) als leicht gelblicher Feststoff isoliert.



^1H NMR (600 MHz, DMSO) δ = 13.28 (s, 1H, *H*-5), 9.22 (s, 1H, *H*-4), 7.56 (dd, J =9.6, 3.2, 1H, *H*-Arom), 7.23 (ddd, J =9.3, 7.8, 3.2, 1H, *H*-Arom), 7.19 – 7.14 (m, 2H, *H*-Arom), 6.97 – 6.90 (m, 3H, *H*-Arom), 3.75 (s, 3H, *H*-10).

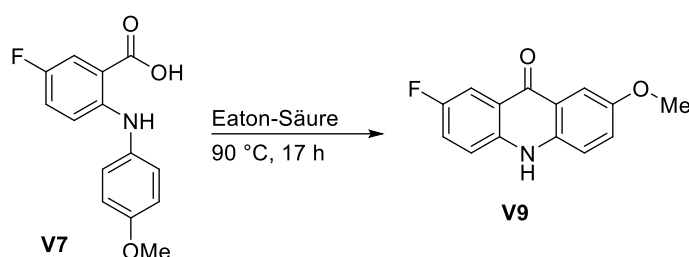
^{13}C NMR (151 MHz, DMSO) δ = 169.03, 169.01, 156.10, 153.13 (d, J =233.3), 145.66, 133.15, 124.92, 121.80 (d, J =23.1), 116.56 (d, J =23.1), 114.81, 114.74 (d, J =7.2), 111.65 (d, J =6.6), 55.26.

HRMS (ESI): berechnet: 262,0874 ($\text{M}+\text{H}^+$), gefunden: 262,0874.

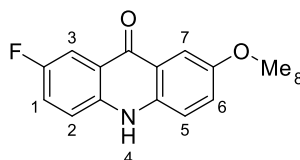
IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3335, 3002, 2898, 2829, 1667, 1577, 1504, 1435, 1225, 1038.

Smp: 194–196 °C

Darstellung von 2-Fluor-7-methoxyacridin-9(10*H*)-on **V9**:



Nach Standardvorschrift 2 wurde in einem Einhalskolben (500 mL) 5-Fluor-2-((4-methoxyphenyl)amino)benzoesäure (**V7**) (5,60 g; 21,4 mmol; 1,0 Äq) in Eaton-Säure (Methansulfonsäure 200 mL und Phosphorpentoxid 22,6 g) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wurde 2-Fluor-7-methoxyacridin-9(10*H*)-on (**V9**) (4,69 g; 19,3 mmol; 90 %) als gelblicher Feststoff isoliert.



^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ = 11.85 (s, 1H, *H*-4), 7.85 (ddd, J =9.5, 2.5, 1.1, 1H, *H*-Arom), 7.65 – 7.58 (m, 3H, *H*-Arom), 7.53 (d, J =9.1, 1H, *H*-Arom), 7.41 (dd, J =9.1, 2.9, 1H, *H*-Arom), 3.85 (s, 3H, *H*-8).

^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) δ = 175.35 (d, $J=2.9$), 156.67 (d, $J=239.1$), 154.06, 137.45, 135.92, 124.59, 122.00 (d, $J=25.6$), 120.25 (d, $J=8.0$), 119.99 (d, $J=6.5$), 119.82 (d, $J=45.9$), 109.36 (d, $J=22.0$), 104.47, 55.36 (d, $J=2.6$).

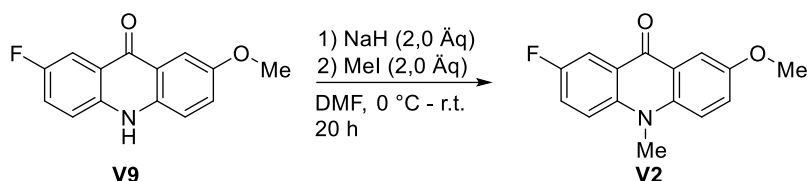
^{19}F NMR (282 MHz, DMSO) δ = -121.21.

HRMS (ESI): berechnet: 244,0768 ($\text{M}+\text{H}^+$), gefunden: 244,0770.

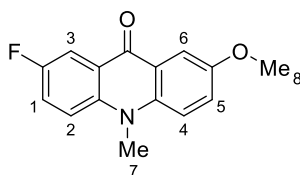
IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3437, 3102, 2990, 2939, 1601, 1565, 1482, 1241, 1039.

Smp: 352 °C

Darstellung von 2-Fluor-7-methoxy-10-methylacridin-9(10*H*)-on **V2**:



Nach Standardvorschrift 3 wurde in einem Zweihalskolben (500 mL) 2-Fluor-7-methoxyacridin-9(10*H*)-on (**V9**) (4,66 g; 19,2 mmol; 1,0 Äq) mit Natriumhydrid in Mineralöl (60 Gew.-%; 1,53 g; 38,3 mmol; 2,0 Äq) und Methyljodid (2,39 mL; 38,3 mmol; 2,0 Äq) in Dimethylformamid (140 mL) umgesetzt. Die Rohsubstanz wurde wie beschrieben aufgereinigt. Die Säule wurde mit Dichlormethan/Ethylacetat (96/4 -> 94/6) durchgeführt. Das 2-Fluor-7-methoxy-10-methylacridin-9(10*H*)-on (**V2**) (3,60 g; 14,0 mmol; 73 %) wurde als gelber Feststoff isoliert.



^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ = 7.97 – 7.77 (m, 3H, *H-Arom*), 7.74 – 7.61 (m, 2H, *H-Arom*), 7.45 (dd, $J=9.4, 3.2$, 1H, *H-Arom*), 3.91 (s, 3H, *H-7*), 3.86 (s, 3H, *H-8*).

^{13}C NMR (151 MHz, DMSO) δ = 175.14 (d, $J=2.9$), 156.69 (d, $J=240.3$), 153.99, 138.63, 137.05, 124.27, 122.06 (d, $J=24.6$), 121.50, 121.37 (d, $J=6.4$), 118.98 (d, $J=7.5$), 118.20, 110.03 (d, $J=21.8$), 105.53, 55.41, 34.15.

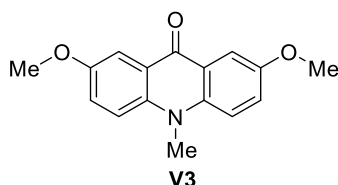
^{19}F NMR (282 MHz, DMSO) $\delta = -122.00$.

HRMS (ESI): berechnet: 258,0925 ($\text{M}+\text{H}^+$), gefunden: 258,0929.

IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 2940, 2837, 1594, 1494, 1374, 1336, 1279, 1228, 1167, 1050.

Smp: 168 °C

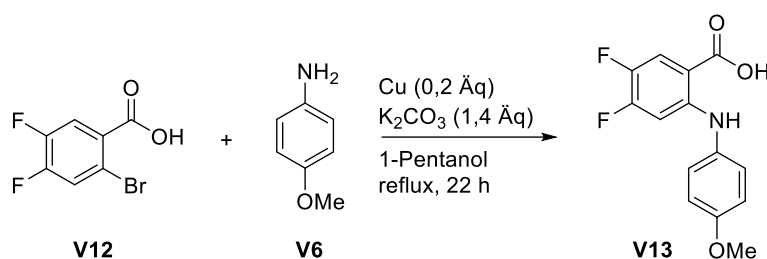
Darstellung von 2,7-Methoxy-10-methylacridin-9(10*H*)-on **V3** (Diese Synthese wurde im Rahmen der Masterarbeit von Vivienne Wuttke durchgeführt)¹⁶⁴.



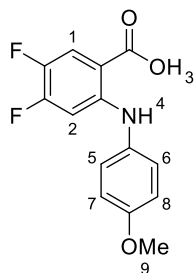
Die Synthese wurde ausgehend von 2-Brom-5-methoxybenzoesäure (**V5**) und 4-Methoxyanilin (**V6**) über eine Ullmann-Kupplung, gefolgt von einer Friedel-Crafts-Acylierung und abschließender Methylierung synthetisiert. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den literaturbekannten Daten überein.^{61, 214}

^1H NMR (300 MHz, DMSO) $\delta = 7.78$ (d, $J=9.4$, 2H), 7.71 (d, $J=3.1$, 2H), 7.41 (dd, $J=9.4$, 3.2, 2H), 3.90 (s, 3H), 3.86 (s, 6H).

Darstellung von 4,5-Difluor-2-((4-methoxyphenyl)amino)benzoesäure **V13**:



Nach Standardvorschrift **1** wurden in einem Zweihalskolben (250 mL) mit Rückflusskühler 2-Brom-4,5-difluorbenzoesäure (**V12**) (3,00 g; 12,7 mmol; 1,0 Äq), 4-Methoxyanilin (**V6**) (2,18 g; 17,7 mmol; 1,4 Äq), Kaliumcarbonat (2,45 g; 17,7 mmol; 1,4 Äq) und Kupfer (0,16 g; 2,53 mmol; 0,2 Äq) in Pentan-1-ol (27 mL) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wurde 4,5-Difluor-2-((4-methoxyphenyl)amino)benzoesäure (**V13**) (3,06 g; 11,0 mmol; 87 %) als hellgelber Feststoff isoliert.



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 9.06 (s, 1H, *H*-4), 7.80 (dd, J =11.1, 9.0, 1H, *H*-Arom), 7.20 – 7.11 (m, 2H, *H*-Arom), 6.99 – 6.91 (m, 2H, *H*-Arom), 6.65 (dd, J =13.2, 6.8, 1H, *H*-Arom), 3.84 (s, 3H, *H*-9).

^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ = 172.06, 157.76, 155.77 (dd, J =255.6, 14.2), 149.08 (d, J =10.4), 141.87 (dd, J =238.7, 13.6), 132.28, 126.88, 120.14 (dd, J =19.1, 3.3), 115.14, 104.48 (d, J =4.9), 101.67 (d, J =22.3), 55.69.

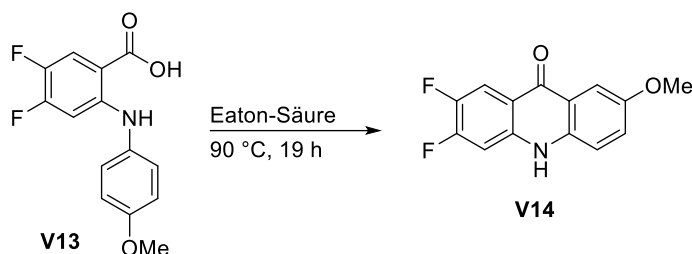
^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3) δ = -125.09 (d, J =23.5), -151.76 (d, J =23.5).

HRMS (ESI): berechnet: 280,0780 ($\text{M}+\text{H}^+$), gefunden: 280,0776.

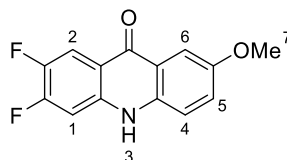
IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3337, 2828, 1673, 1584, 1514, 1420, 1292, 1238, 1164, 869.

Smp: 192–193 °C

Darstellung von 2,3-Difluor-7-methoxyacridin-9(10*H*)-on **V14**:



Nach Standardvorschrift 2 wurde in einem Einhalskolben (500 mL) 4,5-Difluor-2-((4-methoxyphenyl)amino)benzoesäure (**V13**) (3,05 g; 10,9 mmol; 1,0 Äq) in Eaton-Säure (Methansulfonsäure 105 mL und Phosphorpentoxid 12 g) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wurde 2,3-Difluor-7-methoxyacridin-9(10*H*)-on (**V14**) (2,78 g; 10,6 mmol; 97 %) als gelblicher Feststoff isoliert.



^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ = 11.89 (s, 1H, *H-Arom*), 8.05 (dd, $J=11.0$, 9.0, 1H, *H-Arom*), 7.57 (d, $J=2.9$, 1H, *H-Arom*), 7.55 – 7.38 (m, 3H, *H-Arom*), 3.85 (s, 3H, *H-7*).

^{13}C NMR (151 MHz, DMSO) δ = 174.79 (d, $J=3.3$), 154.38, 153.18 (dd, $J=252.0$, 15.5), 145.28 (dd, $J=243.1$, 14.7), 137.66 (d, $J=10.9$), 135.78, 124.56, 120.30, 119.29, 116.09 (d, $J=4.4$), 112.84 (dd, $J=17.4$, 2.0), 105.04 (d, $J=20.7$), 104.65, 55.40.

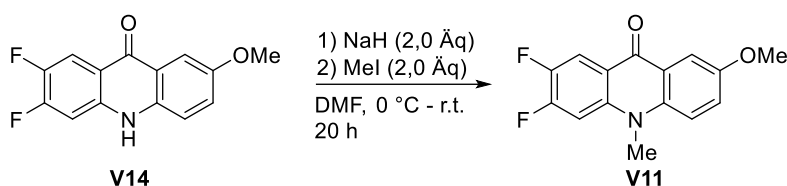
^{19}F NMR (282 MHz, DMSO) δ = -129.41 (d, $J=23.0$), -145.41 (d, $J=23.0$).

HRMS (ESI): berechnet: 262,0674 ($\text{M}+\text{H}^+$), gefunden: 262,0675.

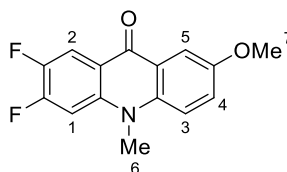
IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3121, 3058, 3002, 1601, 1557, 1487, 1385, 1290, 1202, 1095.

Smp: Zersetzung ab 370 °C

Darstellung von 2,3-Difluor-7-methoxy-10-methylacridin-9(10H)-on **V11**:



Nach Standardvorschrift 3 wurde in einem Zweihalskolben (250 mL) 2,3-Difluor-7-methoxyacridin-9(10H)-on (**V14**) (2,74 g; 10,5 mmol; 1,0 Äq) mit Natriumhydrid in Mineralöl (60 Gew.-%; 0,85 g; 21,1 mmol; 2,0 Äq) und Methyljodid (1,3 mL; 21 mmol; 2,0 Äq) in Dimethylformamid (105 mL) umgesetzt. Die Rohsubstanz wurde wie beschrieben aufgereinigt. Die Säule wurde mit Dichlormethan/Ethylacetat (97,5/2,5 -> 95/5) durchgeführt. Das 2,3-Difluor-7-methoxy-10-methylacridin-9(10H)-on (**V11**) (2,07 g; 7,50 mmol; 71 %) wurde als gelber Feststoff isoliert.



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 8.32 (dd, $J=10.5$, 9.2, 1H, *H-Arom*), 7.92 (d, $J=3.0$, 1H, *H-Arom*), 7.50 (d, $J=9.3$, 1H, *H-Arom*), 7.39 (dd, $J=9.3$, 3.1, 1H, *H-Arom*), 7.30 (dd, $J=12.6$, 6.1, 2H, *H-Arom*), 3.94 (s, 3H, *H-6*), 3.87 (s, 3H, *H-7*).

^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ = 176.08 (d, $J=2.7$), 154.99, 154.58 (dd, $J=255.0$, 15.3), 146.17 (dd, $J=246.6$, 13.9), 139.51 (d, $J=9.8$), 137.57, 124.97, 122.73, 118.35 (d, $J=3.8$), 116.71, 115.14 (dd, $J=17.7$, 3.0), 106.70 (d, $J=2.2$), 103.40 (d, $J=22.9$), 55.98, 34.47.

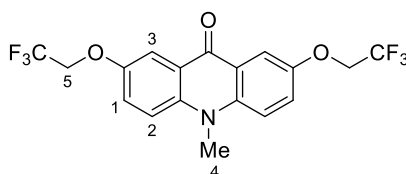
^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3) δ = -126.24 (d, $J=22.5$), -144.82 (d, $J=23.0$).

HRMS (ESI): berechnet: 276,0831 ($\text{M}+\text{H}^+$), gefunden: 276,0833.

IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3061, 2940, 2843, 1600, 1563, 1473, 1443, 1294, 1208, 892.

Smp: 255 °C

Spektroskopische Daten von 10-Methyl-2,7-bis(2,2,2-trifluorethoxy)acridin-9(10*H*)-on **V16**:



^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ = 7.94 (d, $J=3.2$, 2H), 7.55 (d, $J=9.4$, 2H), 7.46 (dd, $J=9.4$, 3.2, 2H), 4.51 (q, $J=8.1$, 4H), 3.93 (s, 3H).

^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ = 176.48, 152.03, 138.04, 124.87, 123.23 (t, $J=277.8$), 122.21, 117.07, 107.84, 66.10 (q, $J=35.8$), 34.03.

^{19}F NMR (565 MHz, CDCl_3) δ = -73.84.

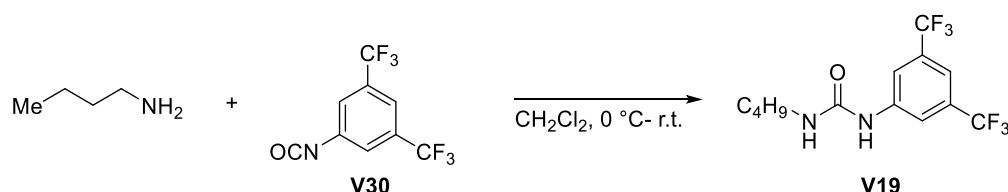
HRMS (ESI): berechnet: 406,0872 ($\text{M}+\text{H}^+$), gefunden: 406,0866.

IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 2949, 1593, 1500, 1461, 1265, 1184, 1151, 1067, 969, 799.

5.4 Darstellung der Emitter mit Harnstoff-Gruppe und deren Referenz-Emitter

5.4.1 Prototypen

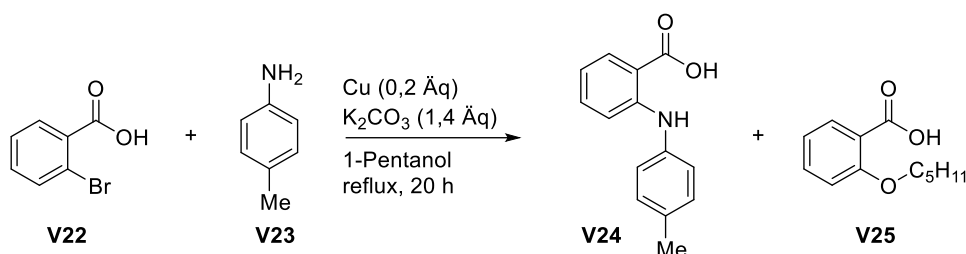
Darstellung von 1-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)-3-butylharnstoff **V19**:



Einer Vorschrift von Wales *et al.* ²²⁴ folgend wurde *n*-Butylamin (0,14 mL; 1,4 mmol; 1,2 Äq) in Dichlormethan (6 mL) gelöst und anschließend auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylisocyanat (**V30**) (0,21 mL; 1,2 mmol; 1,0 Äq) gelöst in Dichlormethan (4,7 mL) hinzugegeben und die Lösung auf r.t. erwärmt. Die Reaktionslösung wurde für vier Stunden gerührt, bevor im Anschluss das Lösungsmittel entfernt wurde. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Ethylacetat; 78/22) aufgereinigt. Es wurde **V19** als weißer Feststoff (0,38 g; 1,17 mmol; 99 %) isoliert. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den literaturbekannten Daten überein.²²⁵

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.85 – 7.82 (m, 2H), 7.50 – 7.46 (m, 1H), 6.93 (s, 1H), 4.92 (t, *J*=5.5, 1H), 3.27 (td, *J*=7.1, 5.7, 2H), 1.56 – 1.46 (m, 2H), 1.43 – 1.29 (m, 2H), 0.93 (t, *J*=7.3, 3H).

Darstellung von 2-(*p*-Tolylamino)benzoesäure **V24**:

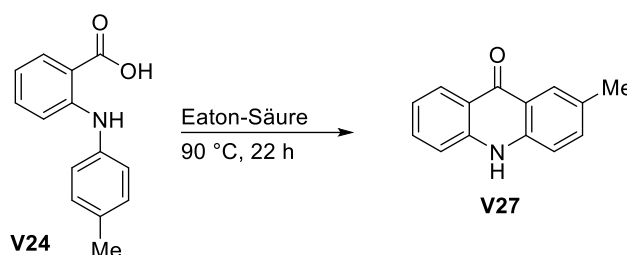


Nach Standardvorschrift **1** wurden in einem Zweihalskolben (250 mL) mit Rückflusskühler 2-Brombenzoesäure (**V22**) (5,00 g; 24,9 mmol; 1,0 Äq), *p*-Toluidin (**V23**) (3,73 g; 34,8 mmol; 1,4 Äq), Kaliumcarbonat (4,81 g; 34,8 mmol; 1,4 Äq) und Kupfer (0,32 g; 5,0 mmol; 0,2 Äq) in Pentan-1-ol (80 mL) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wurde eine Mischung aus

2-(*p*-Tolylamino)benzoesäure (**V24**) (3.02 g; 13,3 mmol; 53 %) und 2-(Pentyloxy)benzoesäure (**V25**) (1,29 g, 6,19 mmol; 25 %) isoliert. Die Ausbeuten wurden anhand des ^1H -NMR-Spektrums bestimmt. Die Mischung wurde ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet. Die spektroskopischen Daten stimmen ansonsten mit den literaturbekannten Daten überein.²²⁶

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 9.23 (s, 1H), 8.03 (dd, J =8.1, 1.7, 1H), 7.32 (ddd, J =8.7, 7.0, 1.7, 1H), 7.19 – 7.09 (m, 5H), 6.72 (ddd, J =8.1, 7.0, 1.2, 1H), 2.36 (s, 3H).

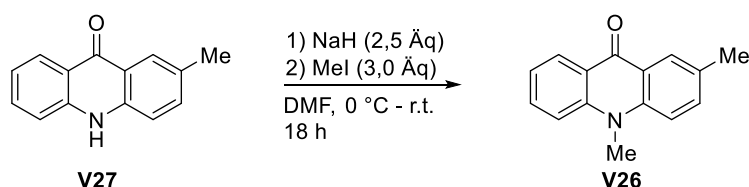
Darstellung von 2-Methylacridin-9(10*H*)-on **V27**:



Nach Standardvorschrift 2 wurde in einem Einhalskolben (500 mL) das Gemisch aus 2-(*p*-Tolylamino)benzoesäure (**V25**) (3.02 g; 13,3 mmol; 1,0 Äq) und 2-(Pentyloxy)benzoesäure (**V26**) (1,3 g, 6,2 mmol; 0,5 Äq) in Eaton-Säure (Methansulfonsäure 160 mL und Phosphorpentoxid 19,4 g) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wurde 2-Methylacridin-9(10*H*)-on (**V27**) (2,54 g; 12,2 mmol; 91 %) als gelber Feststoff isoliert. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den literaturbekannten Daten überein.²²⁷

^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ = 11.68 (s, 1H), 8.22 (dd, J =8.3, 1.5, 1H), 8.02 (s, 1H), 7.70 (ddd, J =8.5, 6.9, 1.6, 1H), 7.59 – 7.44 (m, 3H), 7.23 (ddd, J =8.1, 6.9, 1.1, 1H), 2.42 (d, J =0.9, 3H).

Darstellung von 2,10-Dimethylacridin-9(10*H*)-on **V26**:

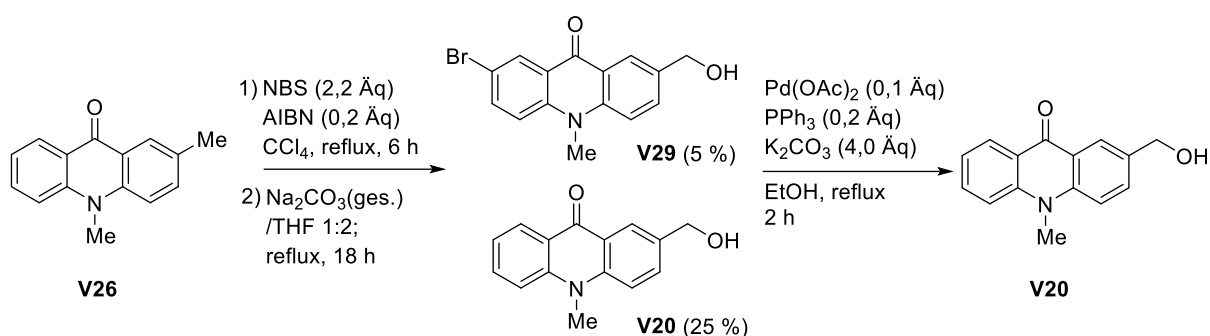


Nach Standardvorschrift 3 wurde in einem Zweihalskolben (250 mL) 2-Methylacridin-9(10*H*)-on (**V27**) (2,54 g; 12,1 mmol; 1,0 Äq) mit Natriumhydrid in Mineralöl (60 Gew.-%; 1,21 g; 30,4 mmol; 2,5 Äq) und Methyljodid (2,3 mL; 37 mmol; 3,0 Äq) in Dimethylformamid (122 mL) umgesetzt. Die Rohsubstanz wurde wie beschrieben aufgereinigt,

jedoch wurde zusätzlich das Filtrat mit Dichlormethan (4x100 mL) extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurden die Feststoffe gereinigt und säulenchromatographisch aufgereinigt (Dichlormethan/ Ethylacetat; 98/2). Das 2,10-Dimethylacridin-9(10*H*)-on (**V26**) (2,01 g; 8,99 mmol; 74 %) wurde als gelber Feststoff isoliert. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den literaturbekannten Daten überein.²²⁸

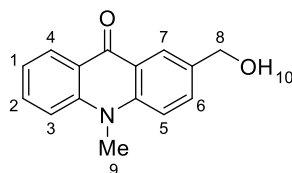
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.57 (ddd, J =8.0, 1.8, 0.5, 1H), 8.35 (s, 1H), 7.71 (ddd, J =8.7, 6.9, 1.7, 1H), 7.57 – 7.47 (m, 2H), 7.43 (d, J =8.8, 1H), 7.28 (ddd, J =7.5, 6.9, 0.9, 2H), 3.87 (s, 3H), 2.47 (t, J =0.7, 3H).

Darstellung von 2-(Hydroxymethyl)-10-methylacridin-9(10*H*)-on **V20**:



Einer Synthesevorschrift von C. Czekelius folgend wurde in einem sekurierten Zweihalskolben mit Rückflusskühler **V26** (1,56 g; 7,01 mmol; 1,0 Äq) in Tetrachlormethan (79 mL) vorgelegt und anschließend zum Rückfluss erhitzt. In der Siedehitze wurde *N*-Bromsuccinimid (1,37 g; 7,71 mmol; 1,1 Äq) und Azobis(isobutyronitril) (0,12 g; 0,70 mmol; 0,1 Äq) zugegeben. Anschließend wurde die Lösung für drei Stunden gerührt und dann erneut *N*-Bromsuccinimid (1,37 g; 7,71 mmol; 1,1 Äq) und Azobis(isobutyronitril) (0,12 g; 0,70 mmol; 0,1 Äq) zugegeben. Nach weiteren drei Stunden Rühren unter Refluxieren wurde das Lösungsmittel entfernt und Tetrahydrofuran (50 mL) und gesättigte Natriumcarbonatlösung_{aq} (25 mL) zugegeben. Die Lösung wurde dann über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das THF am Rotationsverdampfer entfernt. Die zurückbleibende wässrige Suspension wurde angesäuert und anschließend mit Dichlormethan (8x 50 mL) extrahiert. Die gesammelte organische Phase wurde mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, anschließend gefiltert und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Dichlormethan/Ethylacetat/Methanol; 40/60/2 %) aufgereinigt. Das Produkt **V20** wurde als Gemisch mit dem aromatisch-überbromierten Nebenprodukt erhalten (0,526 g; 2,10 mmol; bestimmt anhand des ¹H-NMR-Spektrums). Das Gemisch wurde in Ethanol (80 mL) gelöst und anschließend Kaliumcarbonat (1,16 g; 8,42 mmol), Palladiumacetat (48 mg; 0,21 mmol) und

Triphenylphosphin (0,11 g; 0,42 mmol) zugegeben. Die Lösung wurde für zwei Stunden zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt. Das zurückbleibende Rohprodukt säulenchromatographisch (Dichlormethan/Ethylacetat/Methanol; 40/60/2 %) aufgereinigt. Es wurde 2-(Hydroxymethyl)-10-methylacridin-9(10*H*)-on (**V20**) (0,34 g; 1,4 mmol; 20 %) als gelber Feststoff isoliert.



¹H NMR (600 MHz, DMSO) δ = 8.34 (ddd, J =7.9, 1.7, 0.6, 1H, *H-Arom*), 8.32 – 8.27 (m, 1H, *H-Arom*), 7.85 – 7.79 (m, 3H, *H-Arom*), 7.77 (dd, J =8.8, 2.2, 1H, *H-Arom*), 7.32 (ddd, J =7.9, 6.4, 1.4, 1H, *H-Arom*), 5.33 (t, J =5.8, 1H, *H-10*), 4.63 (d, J =5.6, 2H, *H-8*), 3.93 (s, 3H, *H-9*).

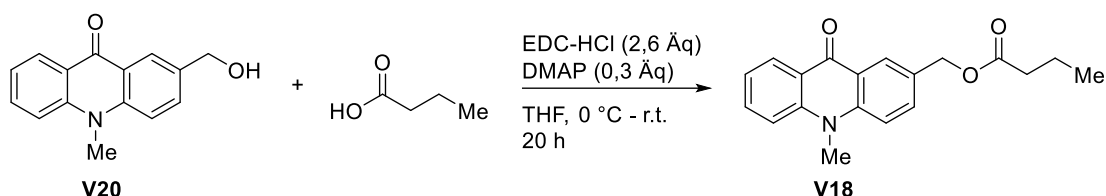
¹³C NMR (151 MHz, DMSO) δ = 176.52, 142.23, 141.34, 135.45, 133.89, 132.81, 126.53, 123.83, 121.55, 121.29, 121.02, 116.08, 116.06, 62.30, 33.71.

HRMS (ESI): berechnet: 240,1019 ($M+H^+$), gefunden: 240,1019.

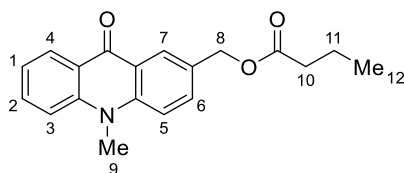
IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3316, 2925, 2833, 1614, 1587, 1561, 1509, 1466, 1280, 1183.

Smp: 204 °C

Darstellung von 2-((Butanoyloxy)methyl)-10-methylacridin-9(10*H*)-on **V18**:



Nach Standardvorschrift 5 wurden in einem Zweihalskolben 2-(Hydroxymethyl)-10-methylacridin-9(10*H*)-on (**V20**) (0,05 g; 0,2 mmol; 1,0 Äq), Buttersäure (0,026 mL; 0,28 mmol; 1,4 Äq), DMAP (5,0 mg; 40 μmol ; 0,2 Äq) und EDC-HCl (77 mg; 0,40 mmol; 2,0 Äq) in THF (4 mL) umgesetzt. Da das Edukt nicht vollständig umgesetzt war, wurde erneut DMAP (2,0 mg; 20 μmol ; 0,1 Äq) und EDC-HCl (0,022 g; 0,11 mmol; 0,6 Äq) hinzugegeben. Die Aufreinigung wurde wie beschrieben durchgeführt. Als Laufmittel für die Chromatographie wurde Hexan/Ethylacetat/Methanol (70/30/1 %) gewählt. Es wurde das Produkt **V18** (58 mg; 0,19 mmol; 93 %) als hellgelber Feststoff isoliert.



^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ = 8.54 (dd, J =8.0, 1.7, 1H, *H-Arom*), 8.52 (d, J =2.3, 1H, *H-Arom*), 7.73 – 7.68 (m, 2H, *H-Arom*), 7.51 (d, J =4.0, 1H, *H-Arom*), 7.49 (d, J =4.1, 1H, *H-Arom*), 7.29 (ddd, J =7.9, 6.9, 0.9, 1H, *H-Arom*), 5.21 (s, 2H, *H-8*), 3.87 (s, 3H, *H-9*), 2.36 (t, J =7.4, 2H, *H-10*), 1.68 (p, J =7.4, 2H, *H-11*), 0.95 (t, J =7.4, 3H, *H-12*).

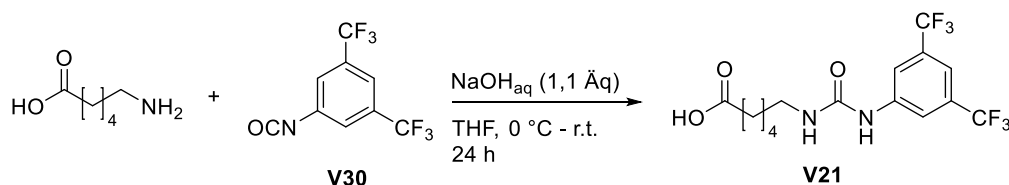
^{13}C NMR (151 MHz, DMSO) δ = 177.98, 173.69, 142.61, 142.42, 134.02, 133.98, 129.23, 127.91, 127.58, 122.69, 122.39, 121.57, 115.31, 114.91, 65.54, 36.33, 33.83, 18.58, 13.82.

HRMS (ESI): berechnet: 310,1438 ($\text{M}+\text{H}^+$), gefunden: 310,1440.

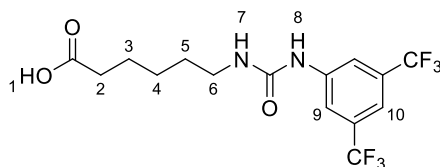
IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3060, 2964, 2934, 2876, 1730, 1593, 1509, 1293, 1214, 1180.

Smp: 141 °C

Darstellung von 6-(3-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)ureido)hexansäure **V21:**



Nach Standardvorschrift 4 wurde 6-Aminohexansäure (0,26 g; 2,0 mmol; 1,0 Äq) mit 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylisocyanat (**V30**) (0,70 mL; 4,1 mmol; 2,0 Äq) umgesetzt. Die Reaktion wurde wie beschrieben aufgereinigt. Zusätzlich wurde das erhaltene Produkt säulenchromatographisch (n-Hexan/Ethylacetat/Essigsäure; 1/1/0,5 %) aufgereinigt. Es wurde ein farbloser Feststoff **V21** (0,59 g; 1,5 mmol; 76 %) isoliert.



^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ = 11.98 (s, 1H, *H*-1), 9.19 (s, 1H, *H*-8), 8.08 (s, 2H, *H*-9), 7.51 (s, 1H, *H*-10), 6.48 (t, *J*=5.7, 1H, *H*-7), 3.09 (q, *J*=6.6, 2H, *H*-6), 2.20 (t, *J*=7.3, 2H, *H*-2), 1.58 – 1.38 (m, 4H, *H*-3, *H*-5), 1.36 – 1.22 (m, 2H, *H*-4).

^{13}C NMR (151 MHz, DMSO) δ = 174.42, 154.76, 142.68, 130.57 (q, *J*=32.7), 123.37 (q, *J*=272.5), 117.17, 117.15, 113.43 – 113.14 (m), 33.63, 29.31, 25.91, 24.24.

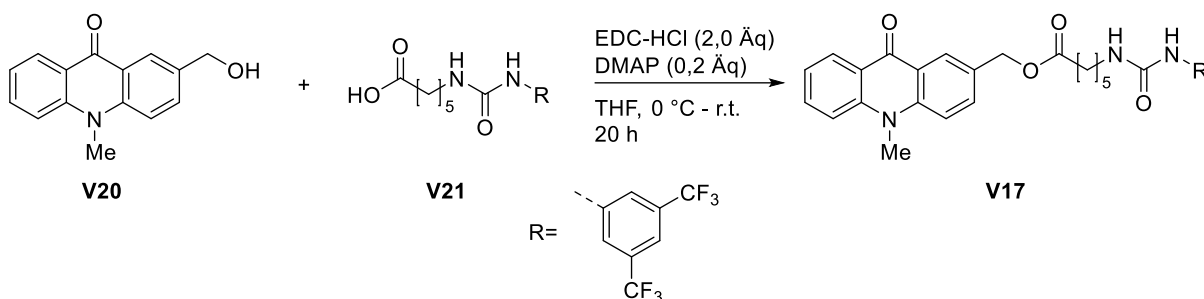
^{19}F NMR (282 MHz, DMSO) δ = -61.77.

HRMS (ESI): berechnet: 387,1138 ($\text{M}+\text{H}^+$), gefunden: 387,1141.

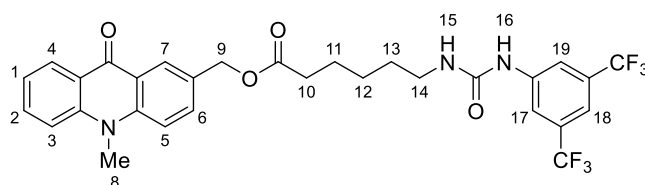
IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3380, 2953, 1726, 1663, 1576, 1472, 1388, 1272, 1173, 1127.

Smp: 145 °C

Darstellung von 2-((6-(3-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)ureido)hexanoyloxy)methyl)-10-methylacridin-9(10*H*)-on **V17**:



Nach Standardvorschrift 5 wurden in einem Zweihalskolben 2-(Hydroxymethyl)-10-methylacridin-9(10*H*)-on (**V20**) (71 mg; 0,30 mmol; 1,0 Äq), 6-(3-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)ureido)hexansäure (**V21**) (0,15 g; 0,40 mmol; 1,3 Äq), DMAP (8,3 mg; 0,068 mmol; 0,2 Äq) und EDC-HCl (0,11 g; 0,59 mmol; 2,0 Äq) in THF (6 mL) umgesetzt. Die Aufreinigung wurde wie beschrieben durchgeführt. Als Laufmittel für die Chromatographie wurden Hexan, Ethylacetat und Methanol (55/45/2 %) gewählt. Letzte Verunreinigungen wurden durch Umkristallisation aus Ethylacetat und Methanol entfernt. Es wurde das Produkt **V17** (0,10 g; 0,17 mmol; 55 %) als hellgelber Feststoff isoliert.



¹H NMR (300 MHz, DMSO) δ = 9.21 (s, 1H, *H*-16), 8.38 – 8.28 (m, 2H, *H*-Arom), 8.06 (d, *J*=1.6, 2H, *H*-Arom), 7.89 – 7.75 (m, 4H, *H*-Arom), 7.51 (s, 1H, *H*-Arom), 7.33 (ddd, *J*=7.9, 5.5, 2.3, 1H, *H*-Arom), 6.49 (t, *J*=5.8, 1H, *H*-15), 5.22 (s, 2H, *H*-9), 3.92 (s, 3H, *H*-8), 3.07 (q, *J*=6.5, 2H, *H*-14), 2.38 (t, *J*=7.3, 2H, *H*-10), 1.58 (p, *J*=7.4, 2H, *H*-11), 1.51 – 1.38 (m, 2H, *H*-13), 1.36 – 1.23 (m, 2H, *H*-12).

¹³C NMR (151 MHz, DMSO) δ = 176.92, 173.29, 155.27, 143.18, 142.76, 142.50, 134.58, 134.48, 131.05 (q, *J*=32.5), 129.57, 127.02, 123.88 (q, *J*=272.4), 122.14, 121.78 (d, *J*=10.3), 117.65, 117.63, 117.04, 116.69, 113.78, 65.37, 40.56, 39.52, 34.27, 33.97, 29.73, 26.30, 24.74.

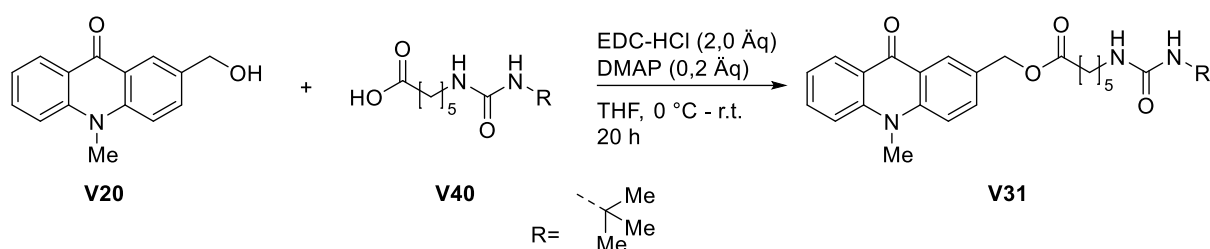
¹⁹F NMR (282 MHz, DMSO) δ = -61.73.

HRMS (ESI): berechnet: 608,1979 (*M*+*H*⁺), gefunden: 608,1984.

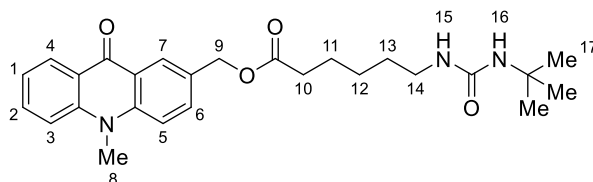
IR ($\tilde{\nu}$ in cm⁻¹): 3315, 2919, 2849, 1734, 1591, 1472, 1389, 1278, 1176, 1128.

Smp: 208-210 °C

Darstellung von 2-((6-(3-(*tert*-Butyl)ureido)hexanoyloxy)methyl)-10-methylacridin-9(10*H*)-on **V31**:



Nach Standardvorschrift 5 wurden in einem Zweihalskolben 2-(Hydroxymethyl)-10-methylacridin-9(10*H*)-on (**V20**) (48 mg; 0,20 mmol; 1,0 Äq), 6-(3-(*tert*-Butyl)ureido)hexansäure (**V40**) (68 mg; 0,28 mmol; 1,4 Äq), DMAP (4,0 mg; 33 μ mol; 0,2 Äq) und EDC-HCl (79 mg; 0,41 mmol; 2,1 Äq) in THF (2 mL) umgesetzt. Die Aufreinigung wurde wie beschrieben durchgeführt. Als Laufmittel für die Chromatographie wurde Hexan/Ethylacetat/Methanol (75/25/2 %) gewählt. Es wurde das Produkt **V31** (86 mg; 0,19 mmol; 95 %) als hellgelber Feststoff isoliert.



^1H NMR (600 MHz, DMSO) δ = 8.34 (ddd, J =8.0, 1.6, 0.6, 1H, *H-Arom*), 8.31 (d, J =2.2, 1H, *H-Arom*), 7.88 – 7.77 (m, 4H, *H-Arom*), 7.34 (ddd, J =7.9, 6.3, 1.5, 1H, *H-Arom*), 5.58 (t, J =5.7, 1H, *H-15*), 5.53 (s, 1H, *H-16*), 5.22 (s, 2H, *H-9*), 3.93 (s, 3H, *H-8*), 2.90 (td, J =6.9, 5.6, 2H, *H-14*), 2.36 (t, J =7.4, 2H, *H-10*), 1.55 (p, J =7.5, 2H, *H-11*), 1.35 – 1.28 (m, 2H, *H-13*), 1.29 – 1.23 (m, 2H, *H-12*), 1.19 (s, 9H, *H-17*).

^{13}C NMR (151 MHz, DMSO) δ = 176.40, 172.79, 157.39, 142.25, 141.99, 134.09, 133.98, 129.06, 126.51, 126.07, 121.63, 121.32, 121.23, 116.56, 116.20, 64.86, 48.88, 38.64, 33.78, 33.51, 29.74, 29.33, 25.93, 24.27.

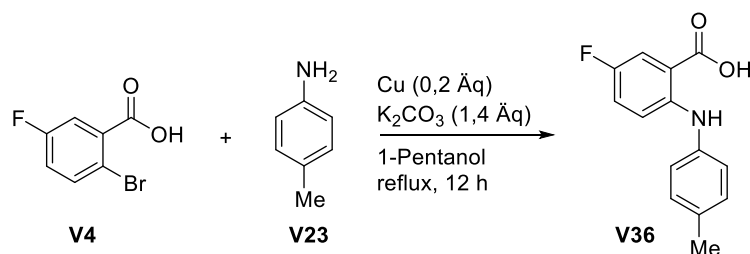
HRMS (ESI): berechnet: 452,2544 ($\text{M}+\text{H}^+$), gefunden: 452,2545.

IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3364, 2960, 2931, 1734, 1638, 1594, 1559, 1508, 1361, 1214.

Smp: 145-147 °C

5.4.2 Verbindungen mit höheren Fluoreszenzquantenausbeuten

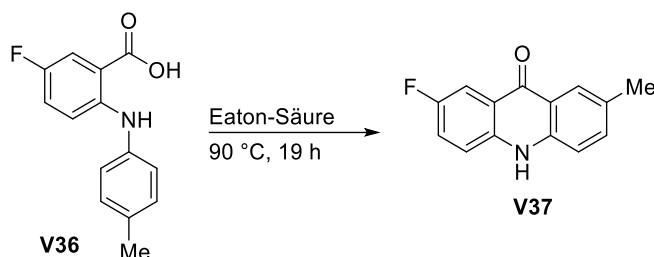
Darstellung von 5-Fluor-2-(*p*-tolylamino)benzoesäure **V36**:



Nach Standardvorschrift **1** wurden in einem Zweihalskolben (250 mL) mit Rückflusskühler 2-Brom-5-fluorbenzoesäure (**V4**) (7,01 g; 32,0 mmol; 1,0 Äq), *p*-Toluidin (**V23**) (4,80 g; 44,8 mmol; 1,4 Äq), Kaliumcarbonat (6,18 g; 44,8 mmol; 1,4 Äq) und Kupfer (0,45 g; 7,1 mmol; 0,2 Äq) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wurde 5-Fluor-2-(*p*-tolylamino)benzoesäure (**V36**) (7,10 g; 29,0 mmol; 90 %) leicht verunreinigt durch 5-Fluor-2-(pentyloxy)benzoesäure isoliert. Die Mischung wurde ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 8.99 (s, 1H), 7.69 (d, $J=9.2$, 1H), 7.21 – 7.06 (m, 6H), 2.36 (s, 3H).

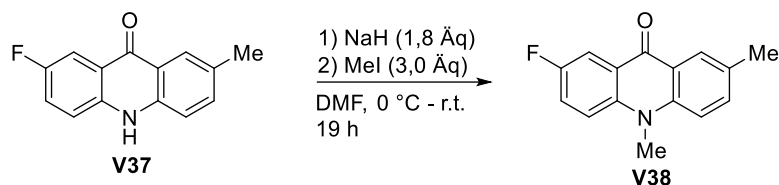
Darstellung von 2-Fluor-7-methylacridin-9(10*H*)-on **V37**:



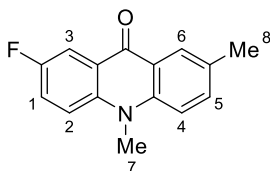
Nach Standardvorschrift 2 wurde in einem Einhalskolben (500 mL) 5-Fluor-2-(*p*-tolylamino)benzoesäure (**V36**) (7,00 g; 28,5 mmol; 1,0 Äq) in Eaton-Säure (Methansulfonsäure 250 mL und Phosphorpentoxid 30 g) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wurde 2-Methylacridin-9(10*H*)-on (**V37**) (6,44 g; 28,3 mmol; 99 %) als gelber Feststoff isoliert. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den literaturbekannten Daten überein.¹³⁴

^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ = 11.81 (s, 1H), 8.00 (s, 1H), 7.85 (dd, $J=9.4$, 2.8, 1H), 7.69 – 7.55 (m, 3H), 7.46 (d, $J=8.5$, 1H), 2.42 (s, 3H).

Darstellung von 2-Fluor-7,10-dimethylacridin-9(10*H*)-on **V38**:



Nach Standardvorschrift 3 wurde in einem Zweihalskolben (250 mL) 2-Methylacridin-9(10*H*)-on (**V27**) (6,44 g; 26,3 mmol; 1,0 Äq) mit Natriumhydrid in Mineralöl (60 Gew.-%; 2,02 g; 50,6 mmol; 3,0 Äq) und Methyljodid (5,3 mL; 85 mmol; 3,0 Äq) in Dimethylformamid (260 mL) umgesetzt. Die Rohsubstanz wurde wie beschrieben aufgereinigt. Das Rohprodukt wurde nicht über Chromatographie aufgereinigt, sondern über Umkristallisation aus Aceton/Wasser. Es wurde 2-Fluor-7,10-dimethylacridin-9(10*H*)-on (**V38**) (4,26 g; 17,7 mmol; 68 %) als gelber Feststoff isoliert.



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 8.30 (d, $J=0.9$, 1H, *H-Arom*), 8.17 (ddd, $J=9.0$, 3.0, 0.7, 1H, *H-Arom*), 7.57 – 7.37 (m, 4H, *H-Arom*), 3.86 (s, 3H, *H-7*), 2.46 (s, 3H, *H-8*).

^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ = 177.16 (d, $J=2.7$), 157.38 (d, $J=242.5$), 140.49, 138.96, 135.47, 131.07, 126.88, 123.14 (d, $J=6.5$), 121.93 (d, $J=24.5$), 121.53, 116.73 (d, $J=7.1$), 114.71, 111.94 (d, $J=22.3$), 33.85, 20.59.

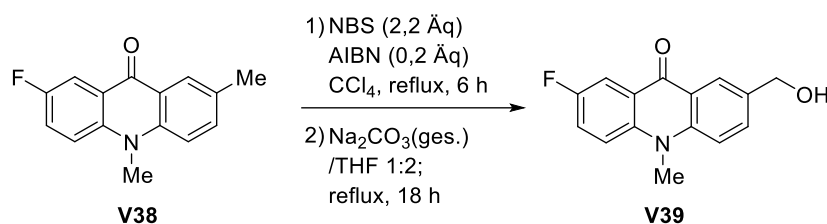
^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3) δ = -121.73.

HRMS (ESI): berechnet: 242,0976 ($\text{M}+\text{H}^+$), gefunden: 242,0974.

IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3435, 3235, 1590, 1567, 1500, 1336, 1276, 1215. 1176, 812.

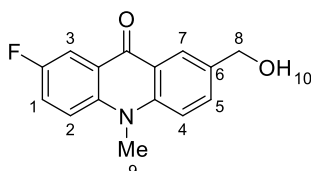
Smp: 161 °C

Darstellung von 2-Fluor-7-(hydroxymethyl)-10-methylacridin-9(10H)-on **V39**:



In einem Zweihalskolben (250 mL) wurde 2-Fluor-7,10-dimethylacridin-9(10H)-on (**V38**) (1,21 g; 5,01 mmol; 1,0 Äq) eingewogen und anschließend sekuriert. Daraufhin wurde Tetrachlormethan (60 mL) zugegeben und zum Rückfluss erhitzt. In der Siedehitze wurde *N*-Bromsuccinimid (0,99 g; 5,54 mmol; 1,1 Äq) und Azobis(isobutyronitril) (82 mg; 0,50 mmol; 0,1 Äq) zugegeben. Nach drei Stunden wurden erneut *N*-Bromsuccinimid (0,97 g; 5,5 mmol; 1,1 Äq) und Azobis(isobutyronitril) (82 mg; 0,50 mmol; 0,1 Äq) hinzugefügt, bevor das Reaktionsgemisch für weitere drei Stunden erhitzt wurde. Anschließend wurde die Heizquelle und im Anschluss unter reduziertem Druck auch das Lösungsmittel entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wurde in THF (40 mL) und gesättigter Natriumcarbonat-Lösung (20 mL) zum Rückfluss über Nacht erhitzt. Anschließend wurde die wässrige Salzsäure-Lösung (1M; 50 mL) zugegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit

Dichlormethan (6x 100 mL) extrahiert. Die gesammelten organische Phasen wurden mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (*n*-Hexane/Ethylacetat/Methanol; 50/50/2 % -> 0/1/2 %) aufgereinigt. Ein gelber Feststoff 2-Fluor-7-(hydroxymethyl)-10-methylacridin-9(10*H*)-on **V39** (0,381 g; 1,48 mmol; 30 %) wurde isoliert.



¹H NMR (300 MHz, DMSO) δ = 8.27 (d, *J*=2.1, 1H, *H*-Arom), 8.01 – 7.91 (m, 2H, *H*-Arom), 7.87 – 7.69 (m, 3H, *H*-Arom), 5.34 (t, *J*=5.8, 1H, *H*-10), 4.63 (d, *J*=5.7, 2H, *H*-8), 3.95 (s, 3H, *H*-9).

¹³C NMR (75 MHz, DMSO) δ = 175.71 (d, *J*=2.7), 156.76 (d, *J*=240.5), 141.04, 138.87, 135.53, 135.49, 132.89, 123.58, 122.12 (d, *J*=6.0), 121.83, 120.43, 118.87 (d, *J*=7.4), 115.95, 110.18 (d, *J*=22.0), 62.27, 33.96 (d, *J*=2.7).

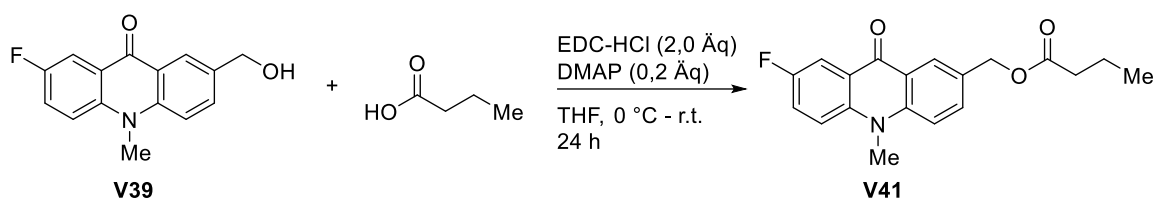
¹⁹F NMR (282 MHz, DMSO) δ = -121.67.

HRMS (ESI): berechnet: 258,0925 (*M*+*H*⁺), gefunden: 258,0925.

IR ($\tilde{\nu}$ in cm⁻¹): 3337, 2921, 2358, 1593, 1507, 1267, 1212, 1177, 1069, 1012.

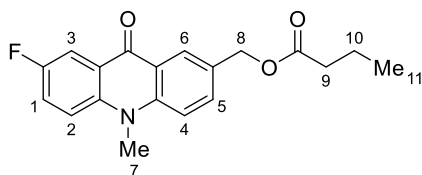
Smp: 192 °C

Darstellung von 2-((Butanoyloxy)methyl)-7-fluor-10-methylacridin-9(10*H*)-on **V41**:



Nach Standardvorschrift 5 wurden in einem Zweihalskolben 2-Fluor-7-(hydroxymethyl)-10-methylacridin-9(10*H*)-on (**V39**) (57 mg; 0,22 mmol; 1,0 Äq), Buttersäure (29 μ l; 0,32 mmol; 1,5 Äq), DMAP (5,6 mg; 46 μ mol; 0,2 Äq) und EDC-HCl (85 mg; 0,44 mmol; 2,0 Äq) in THF (4 mL) umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgte wie in der

Standardvorschrift beschrieben. Als Laufmittel für die Chromatographie wurde Hexan/Ethylacetat/Methanol (70/30/2 %) gewählt. Es wurde das Produkt **V41** (70 mg; 0,22 mmol; 97 %) als hellgelber Feststoff isoliert.



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 8.42 (d, $J=1.7$, 1H, *H-Arom*), 8.07 (ddd, $J=8.8$, 3.0, 0.7, 1H, *H-Arom*), 7.66 (dd, $J=8.9$, 2.3, 1H, *H-Arom*), 7.48 – 7.31 (m, 3H, *H-Arom*), 5.19 (s, 2H, *H-8*), 3.82 (s, 3H, *H-7*), 2.36 (t, $J=7.4$, 2H, *H-9*), 1.68 (h, $J=7.4$, 2H, *H-10*), 0.95 (t, $J=7.4$, 3H, *H-11*).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ = 176.94 (d, $J=2.6$), 173.54, 157.55 (d, $J=243.5$), 141.96, 138.90, 133.95, 129.27, 127.15, 123.26 (d, $J=6.6$), 122.14 (d, $J=24.8$), 121.32, 116.97 (d, $J=7.3$), 115.20, 111.89 (d, $J=22.2$), 65.29, 36.19, 33.97 (d, $J=2.7$), 18.45, 13.70.

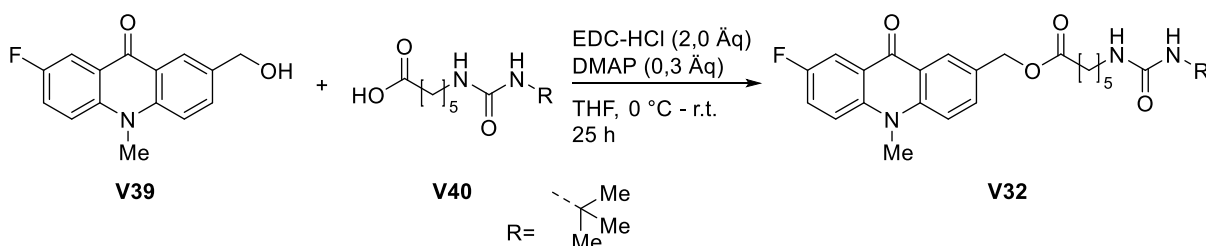
^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3) δ = -120.89.

HRMS (ESI): berechnet: 328,2933 ($\text{M}+\text{H}^+$), gefunden: 328,1347.

IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 2964, 2933, 1732, 1638, 1596, 1507, 1274, 1173, 915, 807.

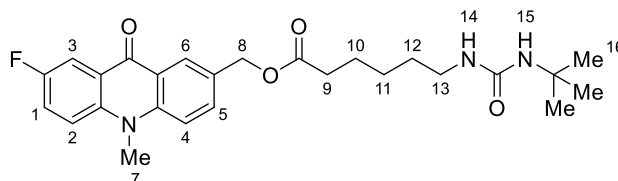
Smp: 180 °C

Darstellung von 7-Fluor-2-((6-(3-(*tert*-butyl)ureido)hexanoyloxy)methyl)-10-methylacridin-9(10*H*)-on **V32**:



Nach Standardvorschrift 5 wurden in einem Zweihalskolben 2-Fluor-7-(hydroxymethyl)-10-methylacridin-9(10*H*)-on (**V39**) (56 mg; 0,22 mmol; 1,0 Äq), 6-(3-(*tert*-Butyl)ureido)hexansäure (**V40**) (79 mg; 0,34 mmol; 1,5 Äq), DMAP (7,4 mg; 61 μmol ; 0,3 Äq) und EDC-HCl (84 mg; 0,44 mmol; 2,1 Äq) in THF (4 mL) umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgte wie beschrieben. Als Laufmittel für die Chromatographie wurde Hexan/Ethylacetat/Methanol (50/50/2 % -> 25/75/2

%) gewählt. Es wurde das Produkt **V32** (98 mg; 0,21 mmol; 96 %) als hellgelber Feststoff isoliert.



¹H NMR (300 MHz, DMSO) δ = 8.26 (d, J =1.4, 1H, *H-Arom*), 7.96 – 7.87 (m, 2H, *H-Arom*), 7.86 – 7.66 (m, 3H, *H-Arom*), 5.58 (t, J =5.6, 1H, *H-14*), 5.53 (s, 1H, *H-15*), 5.21 (s, 2H, *H-8*), 3.92 (s, 3H, *H-7*), 2.90 (q, J =6.5, 2H), 2.36 (t, J =7.4, 2H, *H-9*), 1.55 (p, J =7.4, 2H, *H-Alkyl*), 1.29 (m, 4H, *H-Alkyl*), 1.18 (s, 9H, *H-16*).

¹³C NMR (75 MHz, DMSO) δ = 175.72, 175.68, 172.82, 157.44, 156.98 (d, J =240.8), 141.81, 139.05, 134.17, 129.27, 125.91, 122.34 (d, J =24.2), 122.34 (d, J =6.3), 120.44, 119.20 (d, J =7.5), 116.61, 110.30 (d, J =21.9), 64.82, 48.92, 34.15, 33.53, 29.77, 29.35, 25.95, 24.29.

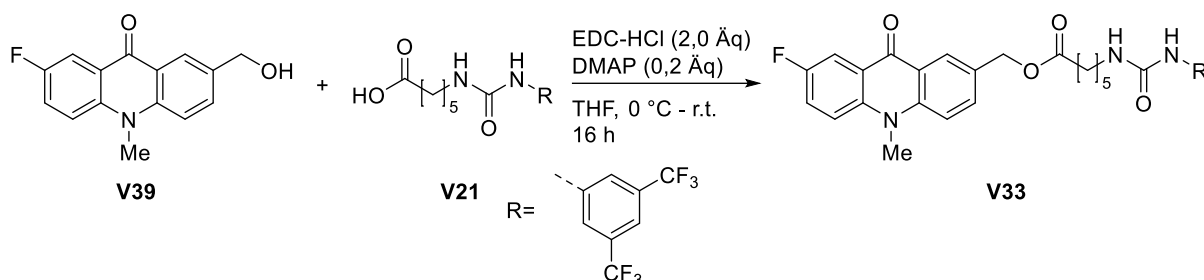
¹⁹F NMR (282 MHz, DMSO) δ = -121.30.

HRMS (ESI): berechnet: 470,245 ($M+H^+$), gefunden: 470,2457.

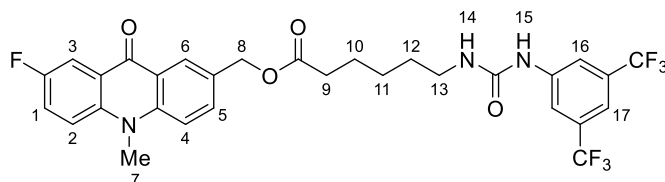
IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3364, 2931, 1733, 1638, 1603, 1559, 1499, 1272, 1219, 1174.

Smp: 180–181 °C

Darstellung von 7-Fluor-2-((6-(3-(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)ureido)hexanoyloxy)methyl)-10-methylacridin-9(10*H*)-on **V33**:



Nach Standardvorschrift 5 wurden in einem Zweihalskolben 2-Fluor-7-(hydroxymethyl)-10-methylacridin-9(10*H*)-on (**V39**) (63 mg; 0,24 mmol; 1,0 Äq), 6-(3-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)ureido)hexansäure (**V21**) (132 mg; 0,342 mmol; 1,4 Äq), DMAP (8,0 mg; 65 μ mol; 0,2 Äq) und EDC-HCl (94 mg; 0,49 mmol; 2,0 Äq) in THF (5 mL) umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgte wie beschrieben. Als Laufmittel für die Chromatographie wurde Dichlormethan/Ethylacetat/Essigsäure (95/5/0,25 %) gewählt. Es wurde das Produkt **V33** (129 mg; 0,206 mmol; 84 %) als hellgelber Feststoff isoliert.



¹H NMR (600 MHz, DMSO) δ = 9.18 (s, 1H, *H*-15), 8.27 (d, *J*=2.2, 1H, *H*-Arom), 8.05 (s, 2H, *H*-Arom), 7.92 (ddd, *J*=16.5, 9.2, 3.7, 2H, *H*-Arom), 7.83 (d, *J*=9.0, 1H, *H*-Arom), 7.79 (dd, *J*=8.9, 2.2, 1H, *H*-Arom), 7.70 (ddd, *J*=9.4, 7.8, 3.2, 1H, *H*-Arom), 7.50 (s, 1H, *H*-Arom), 6.46 (t, *J*=5.7, 1H, *H*-14), 5.21 (s, 2H, *H*-8), 3.92 (s, 3H, *H*-7), 3.06 (q, *J*=6.6, 2H, *H*-13), 2.38 (t, *J*=7.3, 2H, *H*-9), 1.58 (p, *J*=7.4, 2H, *H*-10), 1.44 (p, *J*=7.3, 2H, *H*-12), 1.34 – 1.27 (m, 2H, *H*-11).

¹³C NMR (151 MHz, DMSO) δ = 175.69, 172.78, 156.97 (d, *J*=241.0), 154.75, 142.66, 141.81, 139.04, 134.13, 130.55 (q, *J*=32.5), 129.26, 125.90, 123.31 (q, *J*=273.0), 122.38 (d, *J*=3.1), 122.34 (d, *J*=36.9), 120.45, 119.15 (d, *J*=7.6), 117.13, 116.57, 113.27, 110.29 (d, *J*=22.0), 64.80, 34.13, 33.47, 29.22, 25.80, 24.24.

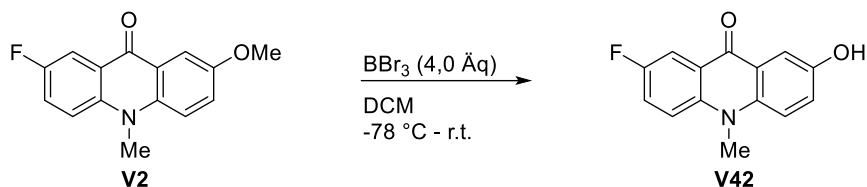
¹⁹F NMR (565 MHz, DMSO) δ = -61.75, -121.35.

HRMS (ESI): berechnet: 626,1884 (*M*+*H*⁺), gefunden: 626,1882.

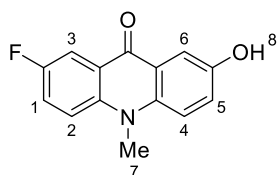
IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3343, 2935, 1730, 1698, 1567, 1500, 1389, 1287, 1163, 1120.

Smp: 210–211 °C

Darstellung von 2-Fluor-7-hydroxy-10-methylacridin-9(10*H*)-on **V42**:



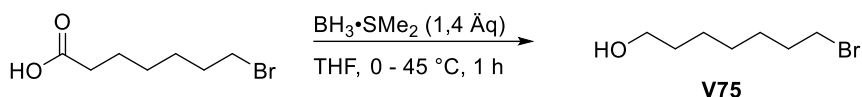
Einer ähnlichen Arbeitsvorschrift von Kennedy *et al.* folgend²²⁹ wurde in einem Zweihalskolben 2-Fluor-7-methoxy-10-methylacridin-9(10*H*)-on (**V2**) (0,77 g; 3,0 mmol; 1,0 Äq) in Dichlormethan (40 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf -78 °C gekühlt. Anschließend wurde eine Lösung von Bortribromid in Dichlormethan (1 M; 12 mL; 12 mmol; 4,0 Äq) langsam zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe der Bortribromid-Lösung wurde für 30 Minuten bei -78 °C gerührt. Anschließend wurde weitere vier Stunden bei r.t. gerührt. Die Reaktion wurde mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung (50 mL) gequenchet. Der ausfallende Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser (500 mL) gewaschen und anschließend getrocknet. Das Filtrat wurde mit Dichlormethan (4x 100 mL) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde anschließend mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Trockenmittel und auch das Lösungsmittel wurden entfernt und der Feststoff anschließend umkristallisiert. Es wurde 2-Fluor-7-hydroxy-10-methylacridin-9(10*H*)-on (**V42**) (0,605 g; 2,49 mmol; 80 %) als gelber Feststoff isoliert.



^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ = 9.73 (s, 1H, *H*-8), 7.97 – 7.87 (m, 2H, *H*-Arom), 7.78 (d, J =9.3, 1H, *H*-Arom), 7.74 – 7.63 (m, 2H, *H*-Arom), 7.35 (dd, J =9.3, 3.0, 1H, *H*-Arom), 3.93 (s, 3H, *H*-7).

^{19}F NMR (282 MHz, DMSO) δ = -122.43.

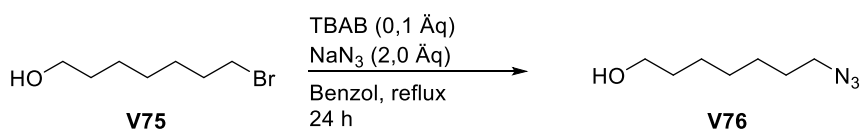
Darstellung von 7-Bromheptan-1-ol **V75**:



Einer Syntheseroute von Magoulas *et al.* folgend²³⁰ wurde in einem sekurierten Zweihalskolben 7-Bromheptansäure (2,11 g; 10,1 mmol; 1,0 Äq) in THF (15 mL) gelöst. Es wurde ein Borandimethylsulfid-Komplex (1,35 mL; 14,2 mmol; 1,4 Äq) bei 0 °C zugetropft, anschließend auf 45 °C erwärmt und bei dieser Temperatur eine Stunde gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf 0 °C gekühlt und Methanol (30 mL) zugegeben. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Ethylacetat (100 mL) gelöst und mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen (3x 50 mL). Nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat und dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das Produkt **V75** (1,96 g; 10,1 mmol; 99 %) als farbloses Öl isoliert. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.²³¹

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 3.64 (t, *J*=6.5, 2H), 3.40 (t, *J*=6.8, 2H), 1.86 (p, *J*=6.9, 2H), 1.57 (p, *J*=7.1, 1H), 1.50 – 1.32 (m, 6H).

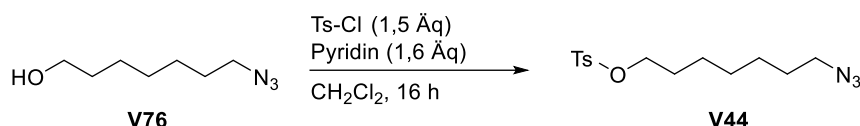
Darstellung von 7-Azidoheptan-1-ol **V76**:



Einer Syntheseroute von Nilsen und England folgend²³² wurde in einem sekurierten Zweihalskolben mit Rückflusskühler 7-Bromheptan-1-ol (**V75**) (1,96 g; 10,1 mmol; 1,0 Äq) in Benzol gelöst (50 mL). Zu der Lösung wurde Tetrabutylammoniumbromid (0,32 g; 1,0 mmol; 0,1 Äq) und Natriumazid (1,31 g; 20,1 mmol; 2,0 Äq) zugegeben. Anschließend wurde für 24 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Die Suspension wurde durch Celite filtriert und mit Dichlormethan gespült. Nach Entfernen des LM und säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgeld; Hexan/EE; 1/1) wurde das Produkt **V76** (1,49 g; 9,48 mmol; 94 %) isoliert. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.²³²

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 3.64 (q, *J*=6.3, 2H), 3.26 (t, *J*=6.9, 2H), 1.66 – 1.53 (m, 4H), 1.46 – 1.32 (m, 6H).

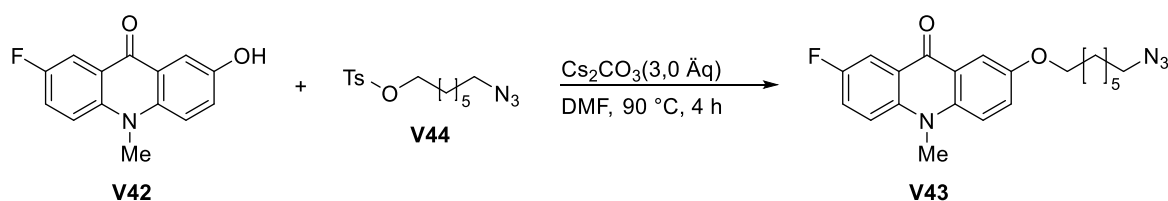
Darstellung von 7-Azidoheptyltosylat **V44**:



Einer Syntheseroute von Murthi *et al.* folgend²³³ wurde 7-Azidoheptan-1-ol (**V76**) (1,49 g; 9,48 mmol; 1,0 Äq) in einem Zweihalskolben vorgelegt und in Dichlormethan (10 mL) gelöst. Anschließend wurden *para*-Toluolsulfonsäurechlorid (1,99 g; 10,44 mmol; 1,2 Äq) und Pyridin (0,92 mL; 11 mmol; 1,2 Äq) zugegeben. Da auch nach 12-stündigem Rühren noch Reste des Edukts enthalten waren, wurden *para*-Toluolsulfonsäurechlorid (0,72 g; 3,8 mmol, 0,4 Äq) und Pyridin (0,34 mL; 4,2 mmol, 0,4 Äq) erneut zugegeben. Nach weiteren vier Stunden wurden Ethylacetat (50 mL) und Natriumhydrogencarbonat-Lösung (10 mL) hinzugegeben. Die Phasen wurden getrennt. Die organische Phase wurde mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Produkt **V44** (2,64 g; 8,43 mmol; 89 %) wurde als gelbliches Öl isoliert. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.²³⁴

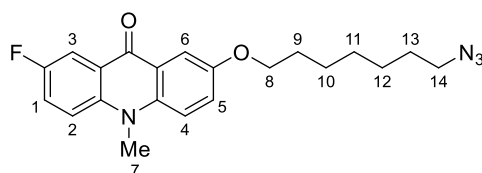
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.82 – 7.76 (m, 2H), 7.35 (d, J =8.1, 2H), 4.02 (t, J =6.4, 2H), 3.24 (t, J =6.9, 2H), 2.45 (s, 3H), 1.71 – 1.50 (m, 4H), 1.39 – 1.26 (m, 6H).

Darstellung von 2-((7-Azidoheptyl)oxy)7-fluor-10-methylacridin-9(10H)-on **V43**:



In einem Zweihalskolben (25 mL) wurde 2-Fluor-7-hydroxy-10-methylacridin-9(10H)-on (**V42**) (0,40 g; 1,6 mmol; 1,0 Äq) in Dimethylformamid (8 mL) gelöst. Anschließend wurde Cesiumcarbonat (1,60 g; 4,91 mmol; 3,0 Äq) zugegeben und 7-Azidoheptyltosylat (**V44**) (0,69 g; 2,2 mmol; 1,4 Äq) zugetropft. Die Lösung wurde erhitzt und für vier Stunden bei 90 °C gerührt. Nach Abkühlen der Lösung wurde das DMF mittels Stickstoffstrom entfernt. Anschließend wurde der Feststoff in Wasser suspendiert und erneut filtriert. Der Feststoff wurde in Dichlormethan (40 mL) aufgenommen und die organische Phase mit Wasser (20 mL) und gesättigter Natriumchlorid-Lösung (20 mL) gewaschen. Das Filtrat wurde ebenfalls mit Dichlormethan (4x 50 mL) extrahiert. Anschließend wurde die organische Phase mit Wasser (50 mL) und gesättigter Natriumchlorid-Lösung (50 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen der

organischen Phase mit wasserfreiem Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Säule 1; Kieselgel; Dichlormethan/Methanol; 99,5/0,5 & Säule 2; Kieselgel; Hexan/Ethylacetat/Methanol; 75/25/2 %) aufgearbeitet. Das Produkt **V43** (0,61 g; 1,6 mmol; 97 %) wurde als gelber Feststoff isoliert.



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 8.15 (dd, $J=8.9, 3.0$, 1H, *H-Arom*), 7.86 (d, $J=3.0$, 1H, *H-Arom*), 7.50 – 7.30 (m, 4H, *H-Arom*), 4.08 (t, $J=6.5$, 2H, *H-8*), 3.86 (s, 3H, *H-7*), 3.27 (t, $J=6.9$, 2H, *H-14*), 1.84 (p, $J=6.5$, 2H, *H-9*), 1.69 – 1.56 (m, 2H, *H-13*), 1.55 – 1.39 (m, 6H, *H-Alkyl*).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ = 176.67 (d, $J=2.7$), 157.32 (d, $J=242.6$), 153.94, 138.62, 137.15, 125.08, 122.43 (d, $J=6.5$), 122.35, 121.92 (d, $J=25.1$), 116.72 (d, $J=7.2$), 116.47, 111.76 (d, $J=22.3$), 107.06, 68.39, 51.46, 33.99, 29.09, 28.92, 28.80, 26.68, 25.95.

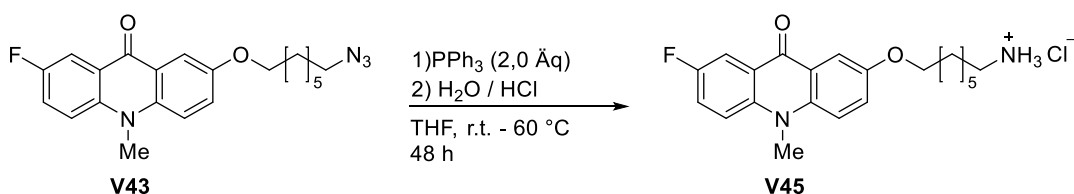
^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3) δ = -121.79.

HRMS (ESI): berechnet: 383,1878 ($\text{M}+\text{H}^+$), gefunden: 383,1884.

IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 2941, 2859, 2095, 1596, 1508, 1467, 1382, 1281, 1190, 1050.

Smp: 101 °C

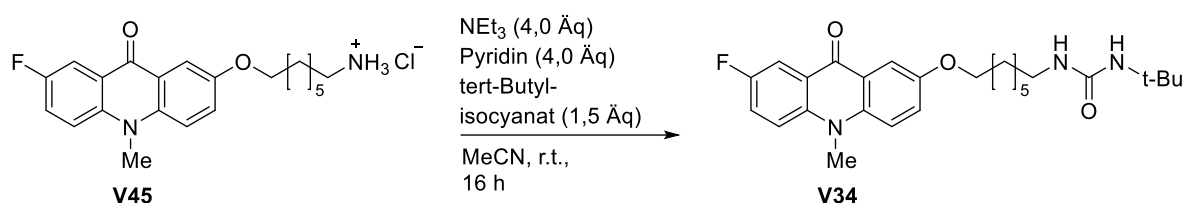
Darstellung von 2-((7-Aminoheptyl)oxy)-7-fluor-10-methylacridin-9(10H)-on-Hydrochlorid **V45**:



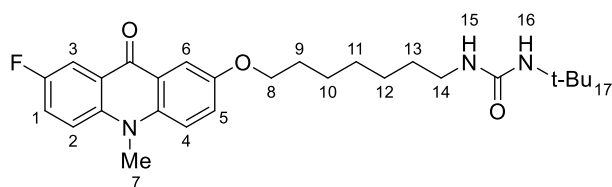
In einem Schlenkrohr wurde 2-((7-Azidoheptyl)oxy)-7-fluor-10-methylacridin-9(10H)-on (**V43**) (0,21 g; 0,55 mmol; 1,0 Äq) in Tetrahydrofuran (5,5 mL) vorgelegt. Anschließend wurden Triphenylphosphin (0,22 g; 0,83 mmol; 1,5 Äq) und Wasser (15 μL ; 0,83 mmol; 1,5 Äq) zugegeben und für 24 Stunden gerührt. Da die Reaktion nicht vollständig beendet war, wurde erneut Triphenylphosphin (0,072 g; 0,28 mmol; 0,5 Äq) zugegeben. Zuletzt wurde Wasser (0,1 mL) hinzugegeben und für 30 Minuten auf 60 °C erhitzt. Anschließend wurde das

Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Säule 1; Kieselgel; Dichlormethan/Methanol; 97/3 -> 1:1 & Säule 2; Kieselgel; Dichlormethan/Methanol/Ammoniak-Lösung; 9,2/0,7/0,1) aufgereinigt. Das Amin wurde mit einer Salzsäurelösung (6 M) als Hydrochlorid gefällt. Der Feststoff wurde getrocknet und dann mit Dichlormethan (800 mL) gewaschen. Das Produkt **V45** (0,18 g; 0,47 mmol; 84 %) wurde als gelber Feststoff isoliert. Der Feststoff wurde direkt im nächsten Versuch eingesetzt.

Darstellung von 7-Fluor-2-(7-(3-(*tert*-butyl)ureido)heptyloxy)-10-methylacridin-9(10*H*)-on **V34**:



In einem sekurierten Schlenkrohr wurde 2-((7-Aminoheptyl)oxy)-7-fluor-10-methylacridin-9(10*H*)-on - Hydrochlorid (**V45**) (58,3 mg; 0,148 mmol; 1,0 Äq) in Acetonitril (3,3 mL) suspendiert. Es wurden dann Triethylamin (0,08 mL; 0,6 mmol; 4,0 Äq) und Pyridin (0,05 mL; 0,6 mmol; 4,0 Äq) zugegeben. Im Anschluss wurde die Lösung 15 Minuten gerührt, bevor tropfenweise *tert*-Butylisocyanat in Acetonitril (1,71 mL; 0,134 M; 0,22 mmol; 1,5 Äq) hinzugefügt wurde. Die Lösung wurde für 22 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Säule 1; Kieselgel; Dichlormethan/ Methanol; 97/3 & Säule 2; Kieselgel; Hexan/Ethylacetat/Methanol; 1/1/2 %) aufgereinigt. Das Produkt **V34** (33 mg; 0,072 mmol; 49 %) wurde als gelber Feststoff isoliert.



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 8.16 (dd, J =8.9, 2.7, 1H, *H*-Arom), 7.85 (d, J =3.0, 1H, *H*-Arom), 7.54 – 7.30 (m, 4H, *H*-Arom), 4.66 (t, J =5.1, 1H, *H*-15), 4.60 (s, 1H, *H*-16), 4.06 (t, J =6.6, 2H, *H*-8), 3.88 (s, 3H, *H*-7), 3.13 (q, J =6.5, 2H, *H*-14), 1.81 (p, J =6.5, 3H, *H*-9), 1.55 – 1.43 (m, 4H, *H*-Alkyl), 1.42 – 1.33 (m, 4H, *H*-Alkyl), 1.31 (s, 9H, *H*-17).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ = 176.79 (d, J =2.6), 157.89, 157.35 (d, J =242.7), 153.99, 138.66, 137.19, 125.28, 122.34 (d, J =14.9), 122.32, 122.13 (d, J =32.9), 116.82 (d, J =7.6), 116.55, 111.74 (d, J =22.3), 107.13, 68.46, 50.20, 40.17, 34.07, 30.20, 29.60, 28.92, 28.81, 26.78, 25.81.

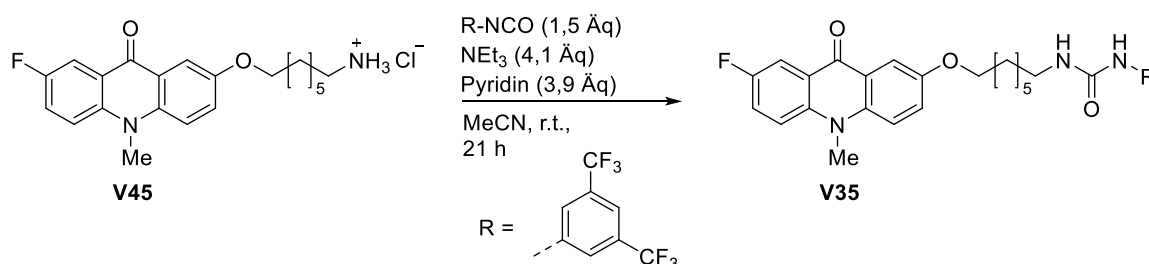
^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3) $\delta = -121.63$.

HRMS (ESI): berechnet: 456,2657 ($\text{M}+\text{H}^+$), gefunden: 456,266.

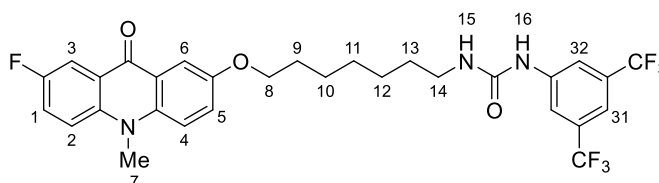
IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3363, 2929, 2857, 1637, 1599, 1561, 1502, 1466, 1280, 1193.

Smp: 161–162 °C

Darstellung von 7-Fluor-2-(7-(3-(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)ureido)heptyloxy)-10-methylacridin-9(10H)-on **V35**:



In einem Schlenkrohr wurde 2-((7-Aminoheptyl)oxy)-7-fluor-10-methylacridin-9(10H)-on-Hydrochlorid (**V45**) (72 mg; 0,18 mmol; 1,0 Äq) in Acetonitril (4 mL) suspendiert. Es wurden Triethylamin (0,1 mL; 0,7 mmol; 4,1 Äq) und Pyridin (0,06 mL; 0,7 mmol; 3,9 Äq) zugegeben. Im Anschluss wurde die Lösung 15 Minuten gerührt, bevor tropfenweise 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylisocyanat (**V30**) (0,05 mL; 0,3 mmol; 1,5 Äq) in Acetonitril (2,1 mL) zugegeben wurde. Die Lösung wurde für 21 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Säule 1; Kieselgel; Dichlormethan/ Methanol; 99/1 & Säule 2; Kieselgel; Hexan/Ethylacetat/Methanol; 7/3/2 %) aufgereinigt. Das Produkt **V35** (46 mg; 0,075 mmol; 41 %) wurde als gelber Feststoff isoliert.



^1H NMR (300 MHz, DMSO) $\delta = 9.24$ (s, 1H, *H*-16), 8.07 (s, 2H, *H*-Arom), 7.95 – 7.85 (m, 2H, *H*-Arom), 7.79 (d, $J=9.5$, 1H, *H*-Arom), 7.71 – 7.63 (m, 2H, *H*-Arom), 7.50 (s, 1H, *H*-16), 7.43 (dd, $J=9.4$, 3.2, 1H, *H*-Arom), 6.53 (t, $J=5.6$, 1H, *H*-15), 4.04 (t, $J=6.4$, 2H, *H*-8), 3.91 (s, 3H, *H*-7), 3.10 (q, $J=6.4$, 2H, *H*-14), 1.75 (p, $J=6.9$, 2H, *H*-9), 1.50 – 1.29 (m, 8H, *H*-Alkyl).

^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) δ = 175.10 (d, $J=2.7$), 156.63 (d, $J=240.2$), 154.75, 153.32, 142.67, 138.57, 136.89, 130.52 (q, $J=32.3$), 125.15, 124.47, 121.96 (d, $J=24.7$), 121.54, 121.47, 121.32 (d, $J=6.4$), 118.86 (d, $J=7.8$), 118.03, 117.08, 113.20, 109.99 (d, $J=21.8$), 106.22, 67.78, 34.07, 34.02, 29.48, 28.52, 26.29, 25.48.

^{19}F NMR (282 MHz, DMSO) δ = -61.75, -122.08.

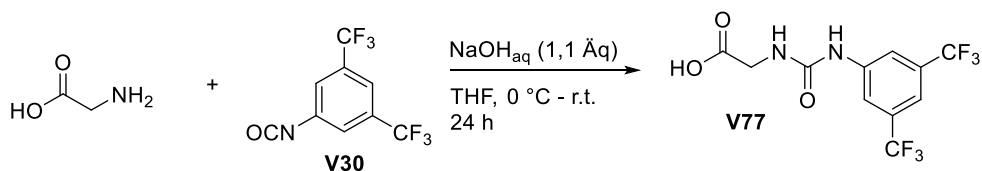
HRMS (ESI): berechnet: 612,2099 ($\text{M}+\text{H}^+$), gefunden: 612,2099.

IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3333, 2930, 2857, 1598, 1567, 1504, 1389, 1278, 1176, 1132.

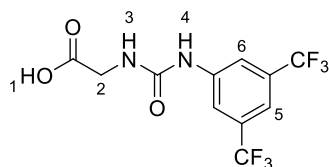
Smp: 196–198 °C

5.4.3 Kettenlängenvariation des Linkers

Darstellung von ((3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)carbamoyl)glycin **V77**:



Nach Standardvorschrift 4 wurde Glycin (0,151 g; 2,01 mmol; 1,0 Äq) mit 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylisocyanat (**V30**) (0,70 mL; 4,1 mmol; 2,0 Äq) umgesetzt. Die Reaktion wurde wie beschrieben aufgereinigt. Das Produkt **V77** (0,608 g; 1,84 mmol; 92 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert.



^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ = 12.61 (s, 1H, $H-1$), 9.56 (s, 1H, $H-4$), 8.08 (s, 2H, $H-6$), 7.59 – 7.52 (m, 1H, $H-5$), 6.71 (t, $J=5.8$, 1H, $H-3$), 3.80 (d, $J=5.8$, 2H, $H-2$).

^{13}C NMR (151 MHz, DMSO) δ = 171.83, 154.89, 142.40, 130.67 (q, $J=32.5$), 123.36 (q, $J=272.6$), 117.24 (d, $J=4.0$), 113.84 – 113.55 (m), 41.38.

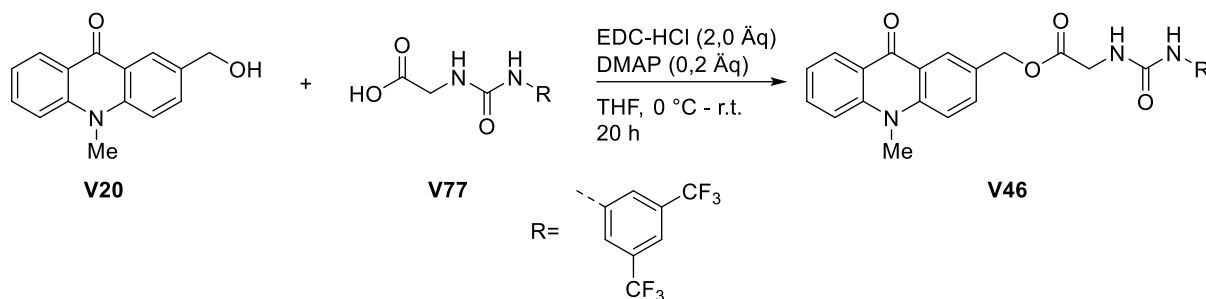
^{19}F NMR (565 MHz, DMSO) δ = -61.77.

HRMS (ESI): berechnet: 331,0512 ($M+H^+$), gefunden: 331,0513.

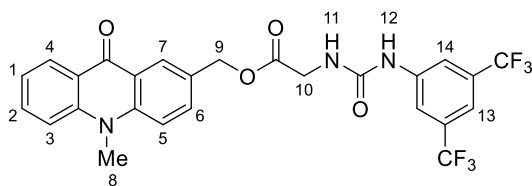
IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3327, 3106, 3054, 2961, 1748, 1577, 1386, 1280, 1212, 1115.

Smp: 189–190 °C

Darstellung von 2-((6-(3-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)ureido)ethanoyloxy)methyl)-10-methylacridin-9(10*H*)-on **V46**:



Nach Standardvorschrift 5 wurden in einem Zweihalskolben 2-(Hydroxymethyl)-10-methylacridin-9(10*H*)-on (**V20**) (29 mg; 0,12 mmol; 1,0 Äq), ((3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)carbamoyl)glycin (**V77**) (0,056 g; 0,17 mmol; 1,4 Äq), DMAP (3 mg; 0,02 mmol; 0,2 Äq) und EDC-HCl (47 mg; 0,25 mmol; 2,0 Äq) in THF (2,7 mL) umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgte wie beschrieben. Als Laufmittel für die Chromatographie wurde Dichlormethan/Ethylacetat (80/20) gewählt. Es wurde das Produkt **V46** (33 mg; 0,06 mmol; 50 %) als hellgelber Feststoff isoliert.



^1H NMR (600 MHz, DMSO) δ = 9.63 (s, 1H, *H*-12), 8.35 (d, J =1.9, 1H, *H*-Arom), 8.33 (dd, J =7.9, 1.6, 1H, *H*-Arom), 8.09 (s, 2H, *H*-Arom), 7.87 – 7.81 (m, 4H, *H*-Arom), 7.56 (s, 1H, *H*-Arom), 7.34 (ddd, J =7.8, 6.3, 1.4, 1H, *H*-Arom), 6.88 (t, J =5.9, 1H, *H*-11), 5.30 (s, 2H, *H*-9), 3.97 (d, J =5.9, 2H, *H*-10), 3.93 (s, 3H, *H*-8).

^{13}C NMR (151 MHz, DMSO) δ = 176.86, 170.91, 155.44, 142.75 (d, J =3.3), 142.57, 134.59 (d, J =2.4), 131.10 (q, J =32.5), 129.11, 126.99, 126.88, 123.81 (q, J =272.6), 122.13, 121.82, 121.72, 117.82, 116.99, 116.69, 114.26, 65.99, 42.02, 34.25.

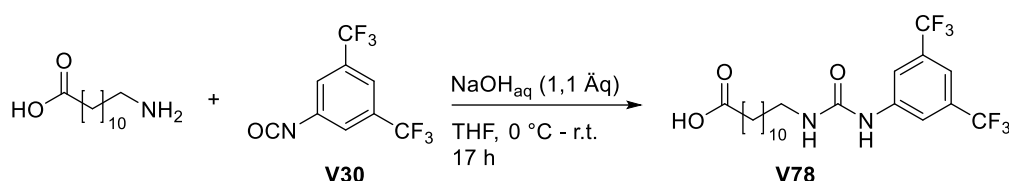
^{19}F NMR (565 MHz, DMSO) δ = -61.73.

HRMS (ESI): berechnet: 552,1353 ($\text{M}+\text{H}^+$), gefunden: 552,1358.

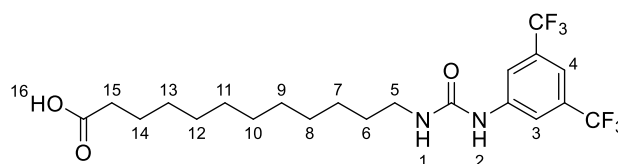
IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3341, 3110, 2922, 1737, 1703, 1568, 1389, 1286, 1172, 1107.

Smp: 210–211 °C

Darstellung von 12-(3-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)ureido)dodecansäure **V78**:



Nach Standardvorschrift 4 wurde 12-Aminododecansäure (0,431 g; 2,00 mmol; 1,0 Äq) mit 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylisocyanat (**V30**) (0,70 mL; 4,1 mmol; 2,0 Äq) umgesetzt. Die Reaktion wurde wie beschrieben aufgereinigt. Zusätzlich wurde das erhaltene Produkt säulenchromatographisch (Dichlormethan/Methanol/Essigsäure; 97/3/0 % $\rightarrow$ 97/3/1 %) aufgereinigt. Das Produkt **V78** (0,540 g; 1,15 mmol; 57 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert.



^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ = 11.95 (s, 1H, *H*-16), 9.19 (s, 1H, *H*-2), 8.08 (s, 2H, *H*-3), 7.51 (s, 1H, *H*-4), 6.48 (t, $J=5.7$, 1H, *H*-1), 3.08 (q, $J=6.6$, 2H, *H*-5), 2.17 (t, $J=7.3$, 2H, *H*-15), 1.51 – 1.37 (m, 4H, *H*-6), 1.31 – 1.19 (m, 14H, *H*-Alkyl).

^{13}C NMR (151 MHz, DMSO) δ = 174.51, 154.76, 142.71, 130.57 (q, $J=32.6$), 123.38 (q, $J=272.7$), 117.14, 113.26, 33.68, 29.54, 29.00, 28.93, 28.89, 28.74, 28.55, 26.32, 24.49.

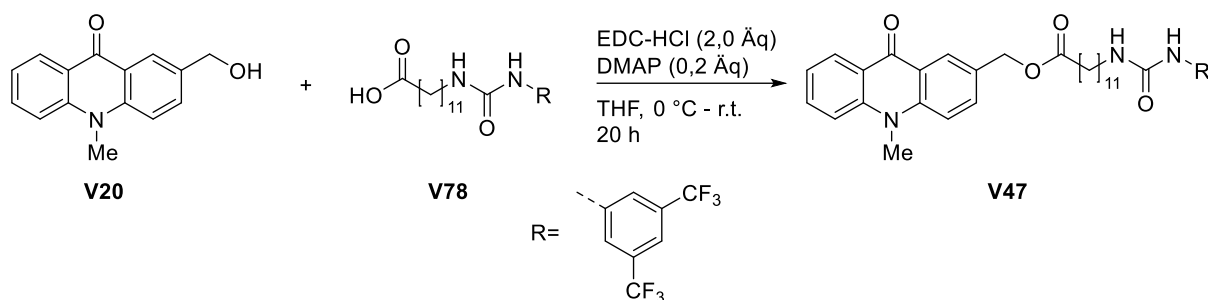
^{19}F NMR (282 MHz, DMSO) δ = -61.75.

HRMS (ESI): berechnet: 471,2077 ($\text{M}+\text{H}^+$), gefunden: 471,2077.

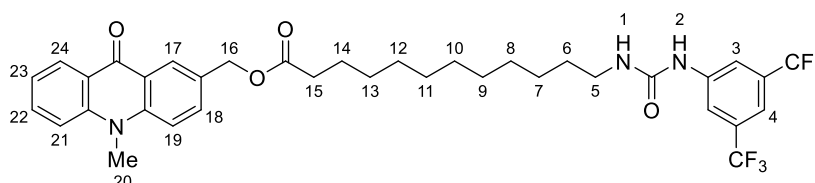
IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3109, 2933, 1731, 1577, 1391, 1284, 1173, 1172, 1166, 1127.

Smp: 125 °C

Darstellung von 2-((6-(3-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)ureido)dodecanoyloxy)methyl)-10-methylacridin-9(10H)-on **V47**:



Nach Standardvorschrift 5 wurden in einem Zweihalskolben 2-(Hydroxymethyl)-10-methylacridin-9(10H)-on (**V20**) (40 mg; 0,17 mmol; 1,0 Äq), 12-(3-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)ureido)dodecansäure (**V78**) (0,11 g; 0,23 mmol; 1,3 Äq), DMAP (6 mg; 0,05 mmol; 0,2 Äq) und EDC-HCl (65 mg; 0,34 mmol; 2,0 Äq) in THF (3,4 mL) umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgte wie beschrieben. Als Laufmittel für die Chromatographie wurde Dichlormethan/Ethylacetat (97/3 -> 9/1) gewählt. Es wurde das Produkt **V47** (101 mg; 0,146 mmol; 87 %) als hellgelber Feststoff isoliert.



¹H NMR (600 MHz, DMSO) δ = 9.17 (s, 1H, *H*-1), 8.34 (dd, *J*=7.9, 1.7, 1H, *H*-Arom), 8.32 (d, *J*=2.2, 1H, *H*-Arom), 8.07 (s, 1H, *H*-Arom), 7.88 – 7.77 (m, 4H, *H*-Arom), 7.52 (s, 1H, *H*-Arom), 7.34 (ddd, *J*=7.9, 6.5, 1.3, 1H, *H*-Arom), 6.45 (t, *J*=5.7, 1H, *H*-1), 5.22 (s, 2H, *H*-16), 3.94 (s, 3H, *H*-20), 3.06 (q, *J*=6.6, 2H, *H*-5), 2.34 (t, *J*=7.3, 2H, *H*-15), 1.52 (p, 2H, *H*-6), 1.39 (p, *J*=7.1, 2H, *H*-14), 1.24 – 1.14 (m, 14H, *H*-Alkyl).

¹³C NMR (151 MHz, DMSO) δ = 176.39, 172.82, 154.74, 142.68, 142.27, 142.01, 134.08, 130.56 (q, *J*=32.5), 129.11, 126.52, 126.17, 123.37 (q, *J*=273.0), 121.65, 121.32, 121.27, 117.12, 116.50, 116.19, 113.28, 64.81, 40.06, 33.78, 33.51, 29.52, 28.98, 28.88, 28.86, 28.71, 28.65, 28.38, 26.30, 24.51.

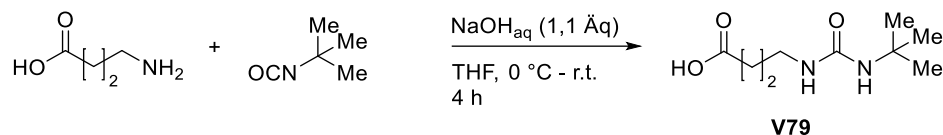
¹⁹F NMR (282 MHz, DMSO) δ = -61.70.

HRMS (ESI): berechnet: 692,2918 (*M*+*H*⁺), gefunden: 692,2926.

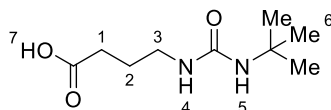
IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3345, 2923, 2855, 1702, 1591, 1567, 1390, 1279, 1167, 1121.

Smp: 122–123 °C

Darstellung von 4-(3-(*tert*-Butyl)urea)buttersäure **V79**:



Nach Standardvorschrift 4 wurde 4-Aminobuttersäure (0,206 g; 2,00 mmol; 1,0 Äq) mit *tert*-Butylisocyanat (0,46 mL; 4,07 mmol; 2,0 Äq) umgesetzt. Die Reaktion wurde wie beschrieben aufgereinigt. Zusätzlich wurde das erhaltene Produkt säulenchromatographisch (Dichlormethan/Methanol/Essigsäure; 97/3/1 %) aufgereinigt. Das Produkt **V79** (0,333 g; 1,65 mmol; 83 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. Der Schmelzpunkt entspricht den bekannten Angaben aus der Literatur (Lit.²³⁵ 103–104 °C).



¹H NMR (300 MHz, DMSO) δ = 12.05 (s, 1H, *H*-7), 5.65 (t, *J*=5.5, 1H, *H*-4), 5.55 (s, 1H, *H*-5), 2.93 (q, *J*=7.0, 2H, *H*-3), 2.18 (t, *J*=7.5, 2H, *H*-1), 1.56 (p, 2H, *H*-2), 1.20 (s, 9H, *H*-6).

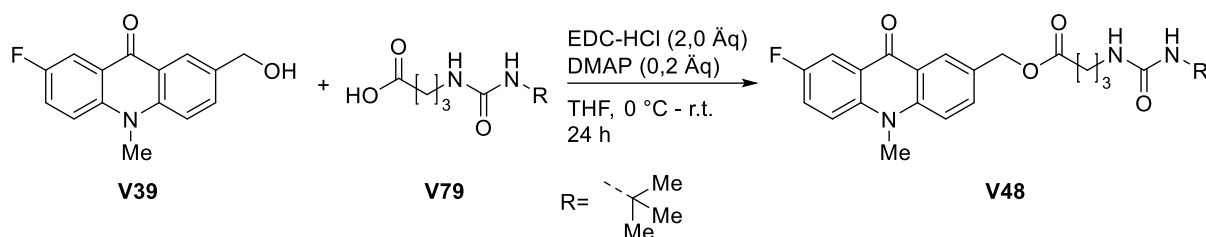
¹³C NMR (151 MHz, DMSO) δ = 174.29, 157.43, 48.93, 38.21, 31.14, 29.31, 25.64.

HRMS (ESI): berechnet: 203,1390 ($\text{M}+\text{H}^+$), gefunden: 203,1392.

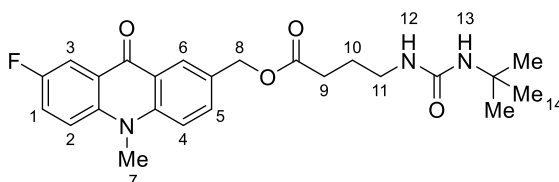
IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3344, 2966, 2928, 1702, 1628, 1560, 1446, 1278, 1216, 950.

Smp: 103 °C

Darstellung von 7-Fluor-2-((6-(3-(*tert*-butyl)ureido)butanoyloxy)methyl)-10-methylacridin-9(10*H*)-on **V48**:



Nach Standardvorschrift 5 wurden in einem Zweihalskolben 2-Fluor-7-(hydroxymethyl)-10-methylacridin-9(10*H*)-on (**V39**) (57 mg; 0,22 mmol; 1,0 Äq), 4-(3-(*tert*-Butyl)urea)buttersäure (**V79**) (62 mg; 0,31 mmol; 1,4 Äq), DMAP (6 mg; 0,05 mmol; 0,2 Äq) und EDC-HCl (84 mg; 0,44 mmol; 2,0 Äq) in THF (4 mL) umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgte wie beschrieben. Als Laufmittel für die Chromatographie wurden *n*-Hexan/Ethylacetat/Methanol (25/75/2 %) gewählt. Es wurde das Produkt **V48** (93 mg; 0,21 mmol; 96 %) als hellgelber Feststoff isoliert.



¹H NMR (300 MHz, DMSO) δ = 8.27 – 8.20 (m, 1H, *H*-Arom), 7.93 – 7.84 (m, 2H, *H*-Arom), 7.83 – 7.75 (m, 2H, *H*-Arom), 7.80 – 7.62 (m, 1H, *H*-Arom), 5.68 (t, *J*=5.7, 1H, *H*-12), 5.55 (s, 1H, *H*-13), 5.20 (s, 2H, *H*-8), 3.89 (s, 3H, *H*-7), 2.96 (q, *J*=6.6, 2H, *H*-11), 2.36 (t, *J*=7.5, 2H, *H*-9), 1.63 (p, *J*=7.1, 2H, *H*-10), 1.19 (s, 9H, *H*-14).

¹³C NMR (75 MHz, DMSO) δ = 175.62 (d, *J*=2.6), 172.65, 157.40, 156.93 (d, *J*=241.0), 141.73, 138.96, 134.10, 129.17, 125.87, 122.29 (d, *J*=6.4), 122.25 (d, *J*=24.5), 120.38, 119.11 (d, *J*=7.5), 116.53, 110.25 (d, *J*=22.0), 64.88, 48.94, 38.11, 34.10 (d, *J*=2.3), 31.03, 29.30, 25.65.

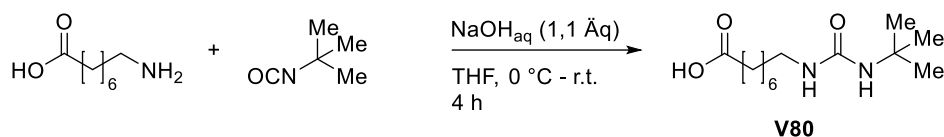
¹⁹F NMR (282 MHz, DMSO) δ = -121.32.

HRMS (ESI): berechnet: 442,2137 (*M*+*H*⁺), gefunden: 442,2139.

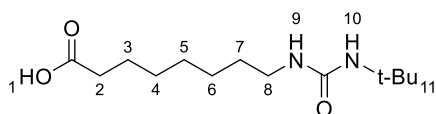
IR ($\tilde{\nu}$ in cm⁻¹): 3366, 2962, 1734, 1638, 1604, 1560, 1498, 1271, 1219, 1173.

Smp: 176–177 °C

Darstellung von 8-(3-(*tert*-Butyl)urea)octansäure **V80**:



Nach Standardvorschrift 4 wurde 8-Aminooctansäure (0,318 g; 2,00 mmol; 1,0 Äq) mit *tert*-Butylisocyanat (**V79**) (0,46 mL; 4,1 mmol; 2,0 Äq) umgesetzt. Die Reaktion wurde wie beschrieben aufgereinigt. Das Produkt **V80** (0,517 g; 2,00 mmol; 100 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert.



¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 3.05 (t, *J*=6.9, 2H, *H*-8), 2.33 (t, *J*=7.3, 2H, *H*-2), 1.68 – 1.55 (m, 2H, *H*-7), 1.55 – 1.42 (m, 2H, *H*-3), 1.33 (s, 15H, , *H*-Alkyl).

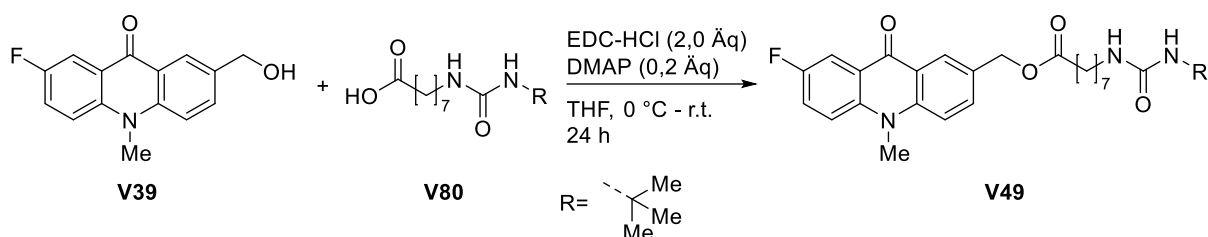
¹³C NMR (151 MHz, DMSO) δ = 174.47, 157.41, 48.88, 38.77, 33.65, 29.99, 29.34, 28.56, 28.50, 26.30, 24.44.

HRMS (ESI): berechnet: 259,2016 (M+H⁺), gefunden: 259,2019.

IR ($\tilde{\nu}$ in cm⁻¹): 3375, 2926, 2860, 1721, 1625, 1567, 1394, 1362, 1266, 1227.

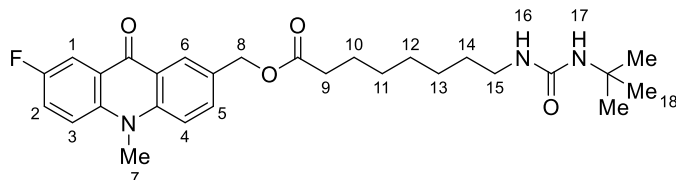
Smp: 98 °C

Darstellung von 7-Fluor-2-((6-(3-(*tert*-butyl)ureido)octanoyloxy)methyl)-10-methylacridin-9(10*H*)-on **V49**:



Nach Standardvorschrift 5 wurden in einem Zweihalskolben 2-Fluor-7-(hydroxymethyl)-10-methylacridin-9(10*H*)-on **V39** (57 mg; 0,22 mmol; 1,0 Äq),

8-(3-(*tert*-Butyl)urea)octansäure (**V80**) (80 mg; 0,31 mmol; 1,4 Äq), DMAP (6 mg; 0,05 mmol; 0,2 Äq) und EDC-HCl (85 mg; 0,44 mmol; 2,0 Äq) in THF (4 mL) umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgte wie beschrieben. Als Laufmittel für die Chromatographie wurde *n*-Hexan/Ethylacetat/Methanol (40/60/2 %) gewählt. Es wurde das Produkt **V49** (101 mg; 0,203 mmol; 92 %) als hellgelber Feststoff isoliert.



¹H NMR (300 MHz, DMSO) δ = 8.24 (d, J =2.0, 1H, *H-Arom*), 7.93 – 7.84 (m, 2H, *H-Arom*), 7.83 – 7.63 (m, 3H, *H-Arom*), 5.56 (t, J =5.6, 1H, *H-16*), 5.52 (s, 1H, *H-17*), 5.19 (s, 2H, *H-8*), 3.89 (s, 3H, *H-7*), 2.88 (q, J =6.3, 2H, *H-15*), 2.35 (t, J =7.4, 2H, *H-9*), 1.52 (p, J =7.2, 2H, *H-14*), 1.32 – 1.13 (m, 17H, *H-Alkyl*).

¹³C NMR (75 MHz, DMSO) δ = 175.60 (d, J =2.7), 172.81, 157.41, 156.93 (d, J =240.8), 141.73, 138.95, 134.10, 129.20, 125.92, 122.29 (d, J =6.3), 122.24 (d, J =24.7), 120.39, 119.10 (d, J =7.7), 116.50, 110.25 (d, J =22.0), 64.77, 48.87, 38.75, 34.09, 33.48, 29.97, 29.32, 28.44, 26.28, 24.44.

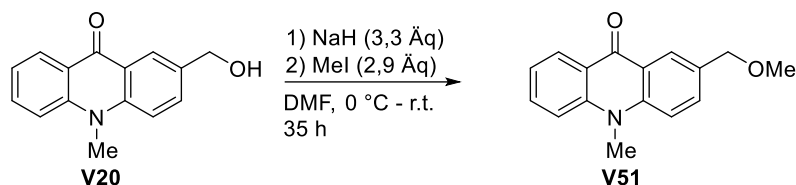
HRMS (ESI): berechnet: 498,2763 ($M+H^+$), gefunden: 498,2768.

IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3365, 2929, 2857, 1733, 1602, 1499, 1361, 1273, 1219, 1174.

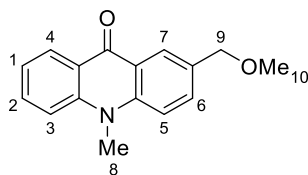
Smp: 142–144 °C

5.4.4 Variierung der Linker-Flexibilität

Darstellung von 2-(Methoxymethyl)-10-methylacridin-9(10H)-on **V51**:



Vergleichbar zur Methylierung nach Standardvorschrift 3 wurde das Acridon 2-(Hydroxymethyl)-10-methylacridin-9(10H)-on (**V20**) (30 mg; 0,13 mmol, 1,0 Äq) in DMF (1,3 mL) gelöst und anschließend auf 0 °C gekühlt. Im Anschluss wurde Natriumhydrid in Mineralöl (60 Gew.-%; 8 mg; 0,19 mmol; 1,5 Äq) hinzugegeben, bevor die Lösung auf r.t. erwärmt und anschließend für 40 Minuten gerührt wurde. Es wurde Methyljodid (12 µL; 0,19 mmol; 1,5 Äq) hinzugefügt und die Lösung über Nacht gerührt. Anschließend wurden erneut Natriumhydrid in Mineralöl (60 Gew.-%; 10 mg; 0,25 mmol; 1,9 Äq) und Methyljodid (12 µL; 0,19 mmol; 1,5 Äq) hinzugefügt und über Nacht gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (*n*-Hexan/Ethylacetat/Methanol (70/30/2 %)). Die finale Aufreinigung wurde durch HPLC (Acetonitril/Wasser; 28/72) erreicht. Das 2-(Methoxymethyl)-10-methylacridin-9(10H)-on (**V51**) (17 mg; 0,067 mmol; 52 %) wurde als gelber Feststoff isoliert.



¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 8.57 (dd, *J*=8.0, 1.7, 1H, *H-Arom*), 8.49 (d, *J*=1.9, 1H, *H-Arom*), 7.77 (dd, *J*=8.8, 2.3, 1H, *H-Arom*), 7.74 (ddd, *J*=8.7, 7.0, 1.8, 1H, *H-Arom*), 7.55 (dd, *J*=8.8, 6.3, 2H, *H-Arom*), 7.30 (ddd, *J*=7.9, 7.0, 0.9, 1H, *H-Arom*), 4.58 (s, 2H, *H-9*), 3.91 (s, 3H, *H-10*), 3.41 (s, 3H, *H-8*).

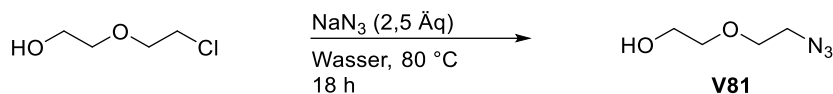
¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ = 178.07, 142.56, 142.20, 133.84, 133.66, 131.19, 127.85, 126.97, 122.61, 122.15, 121.35, 115.22, 114.76, 73.98, 58.05, 33.75.

HRMS (ESI): berechnet: 254,1176 (M+H⁺), gefunden: 254,1179.

IR ($\tilde{\nu}$ in cm⁻¹): 2882, 1636, 1614, 1597, 1507, 1382, 1291, 1186, 1089, 756.

Smp: 159–160 °C

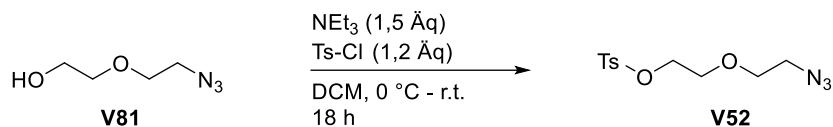
Darstellung von 2-(2-Azidoethoxy)ethan-1-ol **V81**:



Einer Synthesevorschrift von Abellán-Flos *et al.*²³⁶ folgend wurde 2-(2-Chlorethoxy)ethan-1-ol (4,2 mL; 40 mmol; 1,0 Äq) in Wasser (25 mL) gegeben und anschließend Natriumazid (6,50 g; 100 mmol; 2,5 Äq.) hinzugefügt. Die Lösung wurde bei 80 °C über Nacht gerührt. Nach dem Abkühlen auf r.t. wurde sie in eine wässrige Natriumhydroxid-Lösung (1 M, 42 mL) überführt und anschließend mit Diethylether (4x 50 mL) extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das Produkt 2-(2-Azidoethoxy)ethan-1-ol (**V81**) (5,11 g; 39,0 mmol; 98 %) als farbloses Öl isoliert. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.²³⁶

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 3.79 – 3.73 (m, 2H), 3.72 – 3.68 (m, 2H), 3.65 – 3.59 (m, 2H), 3.41 (t, 2H), 2.12 – 2.03 (m, 1H).

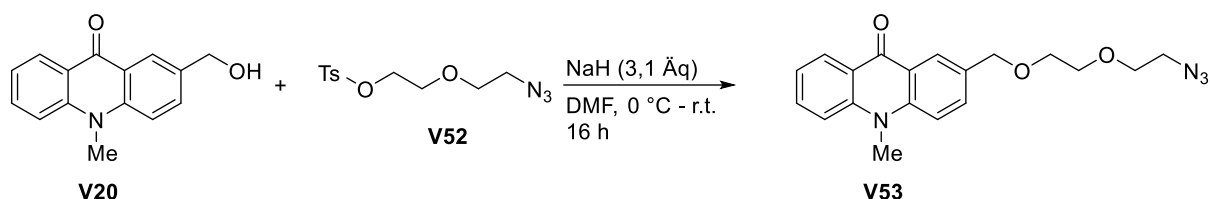
Darstellung von 2-(2-Azidoethoxy)ethyltosylat **V52**:



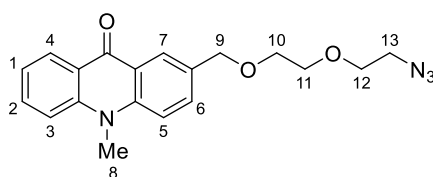
Einer Synthesevorschrift von Abellán-Flos *et al.*²³⁶ folgend wurde 2-(2-Azidoethoxy)ethan-1-ol (**V81**) (4,94 g; 37,7 mmol; 1,0 Äq) in Dichlormethan gelöst und Triethylamin (7,87 mL; 56,5 mmol; 1,5 Äq) hinzugegeben. Anschließend wurde die Lösung auf 0 °C gekühlt und *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (8,62 g; 45,2 mmol) hinzugefügt. Die Lösung wurde auf r.t. erwärmt und über Nacht gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (3x 60 mL), Wasser (1x 60 mL und gesättigter Natriumchlorid-Lösung (1x 60 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wurde das Trockenmittel und dann das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (*n*-Hexan/ Ethylacetat; 80/20 -> 70/30) aufgereinigt. Das Produkt 2-(2-Azidoethoxy)ethyltosylat (**V52**) (9,88 g; 34,6 mmol; 92 %) wurde als farbloses Öl isoliert. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.²³⁶

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.84 – 7.77 (m, 2H), 7.38 – 7.32 (m, 2H), 4.19 – 4.15 (m, 2H), 3.73 – 3.67 (m, 2H), 3.63 – 3.58 (m, 2H), 3.36 – 3.27 (m, 2H), 2.45 (s, 3H).

Darstellung von 2-((2-(2-Azidoethoxy)ethoxy)methyl)-10-methylacridin-9(10*H*)-on **V53:**



In einem Zweihalskolben (25 mL) wurde 2-(Hydroxymethyl)-10-methylacridin-9(10*H*)-on (**V20**) (0,23 g; 0,96 mmol; 1,0 Äq) in DMF (8,5 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt, bevor Natriumhydrid in Mineralöl (60 Gew.-%; 0,118 g; 2,95 mmol) hinzugefügt wurde. Die Lösung wurde auf r.t. erwärmt und anschließend für 30 Minuten gerührt. Dann wurde 2-(2-Azidoethoxy)ethyltosylat (**V52**) (0,536 g; 1,88 mmol; 2,0 Äq) hinzugefügt und die Lösung wurde über Nacht gerührt. Anschließend wurde das DMF mittels Stickstoffstrom entfernt und das zurückbleibende Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Dichlormethan/Ethylacetat; 85/15 -> 80/20) aufgereinigt. Das Produkt 2-((2-(2-Azidoethoxy)ethoxy)methyl)-10-methylacridin-9(10*H*)-on (**V53**) (0,272 g; 0,772 mmol; 81 %) wurde als gelber Feststoff isoliert.



¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 8.54 (dd, J =8.0, 1.7, 1H, *H-Arom*), 8.46 (d, J =2.2, 1H, *H-Arom*), 7.76 (dd, J =8.8, 2.2, 1H, *H-Arom*), 7.71 (ddd, J =8.6, 6.7, 1.7, 1H, *H-Arom*), 7.51 (dd, J =8.8, 4.0, 2H, *H-Arom*), 7.28 (t, J =7.5, 1H, *H-Arom*), 4.68 (s, 2H, *H-9*), 3.87 (s, 3H, *H-8*), 3.71 – 3.65 (m, 6H *H-10-12*), 3.41 (t, J =5.1, 2H *H-13*).

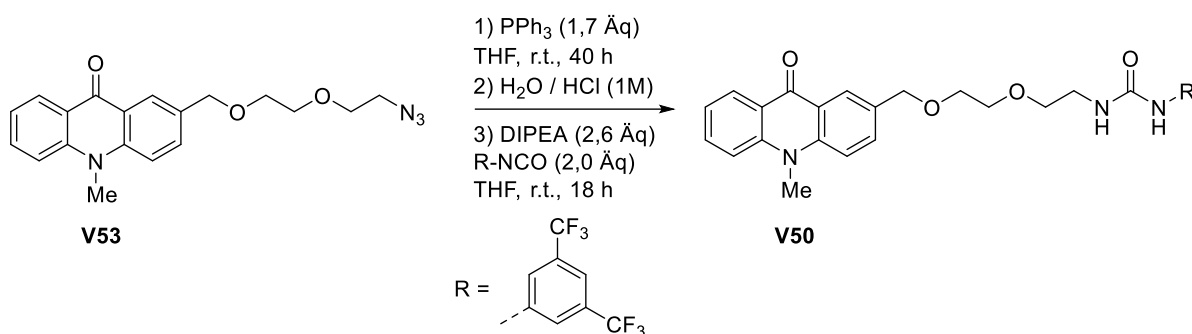
¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ = 178.10, 142.59, 142.24, 133.91, 133.80, 131.26, 127.87, 126.91, 122.64, 122.19, 121.41, 115.35, 114.88, 72.72, 70.84, 70.19, 69.58, 50.85, 33.81.

HRMS (ESI): berechnet: 353,1608 (M+H⁺), gefunden: 353,1613.

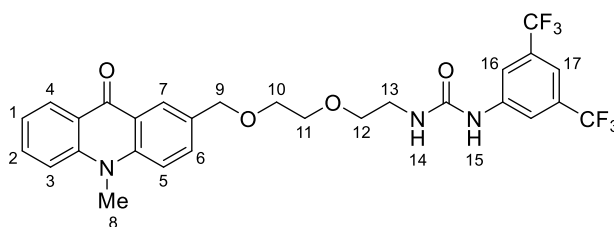
IR ($\tilde{\nu}$ in cm⁻¹): 3412, 2863, 2096, 1590, 1508, 1346, 1288, 1276, 1181, 1097.

Smp: 40 °C

Darstellung von 2-((2-(3-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)ureido)ethoxy)ethoxy)methyl)-10-methylacridin-9(10H)-on **V50**:



In einem Schlenkrohr (10 mL) wurde 2-((2-(2-Azidoethoxy)ethoxy)methyl)-10-methylacridin-9(10H)-on (**V53**) (30 mg; 0,085 mmol; 1,0 Äq) in THF (2 mL) gelöst. Anschließend wurde Triphenylphosphin (30 mg; 0,11 mmol; 1,3 Äq) hinzugefügt und über Nacht gerührt. Es wurde erneut Triphenylphosphin (10 mg; 0,04 mmol; 0,5 Äq) hinzugegeben und weiter über Nacht gerührt. Anschließend wurden Wasser (10 mL) und Salzsäure (1 M, 0,15 mL) zur Lösung gegeben. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (4x 15 mL) gewaschen. Das Wasser wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Kolben erneut sekuriert. Der Feststoff wurde in THF (5 mL) suspendiert, bevor DIPEA (40 μL ; 0,23 mmol, 2,5 Äq) hinzugefügt wurde. Nachdem der Feststoff aufgelöst wurde, wurde 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylisocyanat (**V30**) (30 μL ; 0,17 mmol; 2,0 Äq) tropfenweise hinzugefügt. Die Lösung wurde über Nacht gerührt und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Dichlormethan/Ethylacetat; 82/18) aufgereinigt. Letzte Verunreinigungen wurden mittel HPLC (Acetonitril/Wasser; 50/50) entfernt. Es wurde das Produkt **V50** (42 mg; 0,072 mmol; 85 %) als gelber Feststoff isoliert.



^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ = 9.39 (s, 1H, *H*-15), 8.80 (s, 1H, *H*-Arom), 8.57 (dd, J =8.0, 1.7, 1H, *H*-Arom), 7.98 (s, 2H, *H*-Arom), 7.85 (ddd, J =8.7, 6.9, 1.7, 1H, *H*-Arom), 7.68 (d, J =8.7, 1H, *H*-Arom), 7.64 (d, J =1.3, 2H, *H*-Arom), 7.39 – 7.33 (m, 2H, *H*-Arom), 7.05 (t, J =5.4, 1H, *H*-14), 4.82 (s, 2H, *H*-9), 4.03 (s, 3H, *H*-8), 3.75 (s, 4H, *H*-10-11), 3.71 – 3.64 (m, 4H, *H*-12-13).

^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ = 178.89, 155.74, 142.62, 142.10, 142.04, 134.75, 133.21, 132.23, 131.66 (q, $J=33.2$), 127.16, 125.48, 123.43 (q, $J=272.4$), 122.14, 122.00, 121.96, 117.97, 115.37, 115.31, 114.39, 71.01, 70.74, 68.92, 40.10, 34.05.

^{19}F NMR (565 MHz, CDCl_3) δ = -62.98.

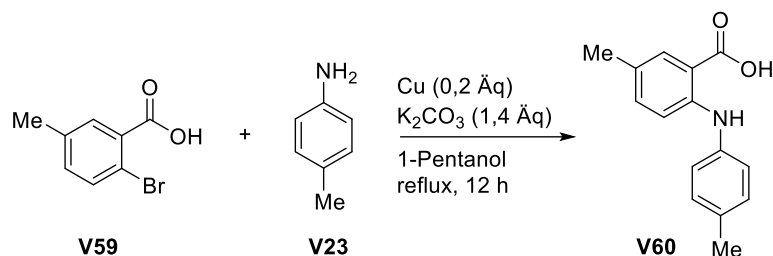
HRMS (ESI): berechnet: 582,1822 ($\text{M}+\text{H}^+$), gefunden: 582,1827.

IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3342, 3293, 3236, 3115, 2857, 1704, 1566, 1393, 1286, 1117.

Smp: Zersetzung

5.4.5 Doppelte Fixierung der Harnstoff-Gruppe

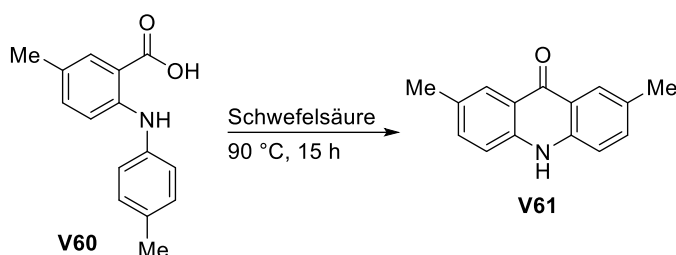
Darstellung von 5-Methyl-2-(*p*-tolylamino)benzoesäure **V60** (Diese Synthese wurde im Rahmen eines Forschungspraktikums von Moritz Bender durchgeführt):



Nach Standardvorschrift **1** wurden in einem Zweihalskolben (250 mL) mit Rückflusskühler 2-Brom-5-methylbenzoesäure (**V59**) (13,4 g; 62,3 mmol; 1,0 Äq), *p*-Toluidin (**V23**) (9,38 g; 87,5 mmol; 1,4 Äq), Kaliumcarbonat (12 g; 87 mmol; 1,4 Äq) und Kupfer (0,45 g; 7,1 mmol; 0,2 Äq) in Pentan-1-ol (70 mL) umgesetzt. Die Aufreinigung wurde wie beschrieben durchgeführt. Das Produkt **V60** (13,5 g; 55,9 mmol; 90 %) wurde als gelber Feststoff isoliert. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.²³⁷

^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ = 12.94 (s, 1H), 9.38 (s, 1H), 7.72 – 7.67 (m, 1H), 7.23 – 7.04 (m, 6H), 2.27 (s, 3H), 2.21 (s, 3H).

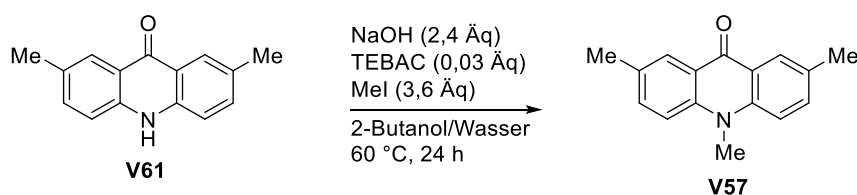
Darstellung von 2,7-Dimethylacridin-9(10*H*)-on **V61** (Diese Synthese wurde im Rahmen eines Forschungspraktikums von Moritz Bender durchgeführt):



In einem Rundkolben wurde 5-Methyl-2-(*p*-tolylamino)benzoesäure (**V60**) (13,5 g; 55,9 mmol; 1,0 Äq) in konzentrierter Schwefelsäure (34 mL) gelöst. Die Lösung wurde für vier Stunden bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionslösung in Wasser (800 mL) überführt. Der ausfallende Feststoff wurde abfiltriert und mit Natriumcarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurde das Produkt **V61** (10,3 g; 45,9 mmol; 82 %) als gelber Feststoff isoliert. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.¹⁴⁷

¹H NMR (300 MHz, DMSO) δ = 11.58 (s, 1H), 8.04 – 7.99 (m, 2H), 7.54 (dd, J =8.6, 2.2, 2H), 7.43 (d, J =8.5, 2H), 2.41 (d, J =0.8, 6H).

Darstellung von 2,7,10-Trimethylacridin-9(10*H*)-on **V57** (Diese Synthese wurde im Rahmen eines Forschungspraktikums von Moritz Bender durchgeführt):

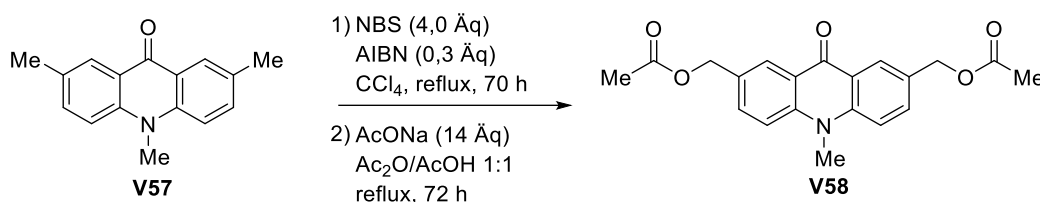


Einer Vorschrift von Ohkubo *et al.*²³⁷ folgend wurden 2,7-Dimethylacridin-9(10*H*)-on (**V61**) (10,2 g; 45,7 mmol; 1,0 Äq), Natriumhydroxid (3,45 g; 84,4 mmol; 1,86 Äq.), Methyljodid (13,3 g; 93,8 mmol; 2,1 Äq.) und Benzyltriethylammoniumchlorid (0,31 g; 1,3 mmol; 0,03 Äq.) in 2-Butanol (37,5 mL) und Wasser (50 mL) gelöst. Anschließend wurde die Lösung über Nacht bei 60 °C gerührt. Nach erneuter Zugabe von Methyljodid (4,5 mL; 47 mmol; 1,0 Äq.), Natriumhydroxid (1,0 g; 25 mmol; 0,6 Äq.) und Benzyltriethylammoniumchlorid (0,1 g; 0,4 mmol; 0,01 Äq.) wurde die Lösung für weitere sechs Stunden gerührt. Die Reaktionslösung wurde nach dem Abkühlen in Wasser (650 mL) überführt. Der ausfallende gelbe Feststoff wurde abgefiltriert und anschließend zweimal mit Wasser (2x 50 mL) gewaschen. Nach dem

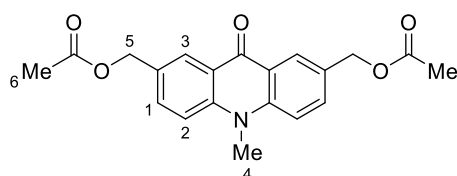
Trocknen im Vakuum wurde das Produkt **V57** (9,85 g; 41,5 mmol; 92 %) als gelber Feststoff isoliert. Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.¹³⁷

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.37 – 8.31 (m, 2H), 7.50 (ddd, J =8.8, 2.3, 0.6, 2H), 7.38 (d, J =8.8, 2H), 3.82 (s, 3H), 2.46 (s, 6H).

Darstellung von 2,7-Bis((acetoxy)methyl)-10-methylacridin-9(10H)-on **V58**:



Einer verwandten Vorschrift von Zheng *et al.*²³⁸ folgend wurde in einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler 2,7,10-Trimethylacridin-9(10H)-on (**V57**) (3,14 g; 13,2 mmol; 1,0 Äq.) in Tetrachlormethan (220 mL) angelöst. Anschließend wurde die Suspension mit Stickstoff von Sauerstoff befreit und dann zum Rückfluss erhitzt, wobei sich der Feststoff löst. In der Siedehitze wurden *N*-Bromsuccinimid (5,18 g; 29,1 mmol; 2,2 Äq.) und Azobis(isobutyronitril) (0,438 g; 2,67 mmol; 0,2 Äq.) zugegeben. Nach 26 Stunden wurde erneut *N*-Bromsuccinimid (2,35 g; 13,2 mmol; 1,0 Äq.) und Azobis(isobutyronitril) (0,218 g; 1,33 mmol; 0,1 Äq.) zugegeben. Nach weiteren 27 Stunden wurde *N*-Bromsuccinimid (1,88 g; 10,6 mmol; 0,8 Äq.) und Azobis(isobutyronitril) (0,066 g; 0,40 mmol; 0,03 Äq.) ein weiteres Mal zugegeben. Nach weiteren 17 Stunden wurde die Lösung abgekühlt und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Der Kolben mit dem Feststoff wurde erneut sekuriert. Daraufhin wurden im Stickstoffgegenstrom Natriumacetat (15,17 g; 184,9 mmol; 14,0 Äq.), Essigsäureanhydrid (75 mL) und Essigsäure (75 mL) zugegeben. Die Lösung wurde für 72 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen der Lösung wurden alle volatilen Stoffe an der Schlenk-Linie unter reduziertem Druck entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wurde säulenchromatographisch (Kieselgel; Dichlormethan/Ethylacetat; 95/5) aufgereinigt. Es wurde das Produkt **V58** (1,506 g; 4,262 mmol; 32 %) als Mischung mit Succinimid isoliert. Die Ausbeute wurde anhand der ¹H-NMR-Signale bestimmt. Die Charakterisierung wurde mittels einer kleinen Menge sauberen Produkts vorgenommen.



^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ = 8.52 (d, J =2.3, 2H, H -3), 7.71 (dd, J =8.8, 2.3, 2H, H -1), 7.51 (d, J =8.8, 2H, H -2), 5.21 (s, 4H, H -5), 3.89 (s, 3H, H -4), 2.12 (s, 6H, H -6).

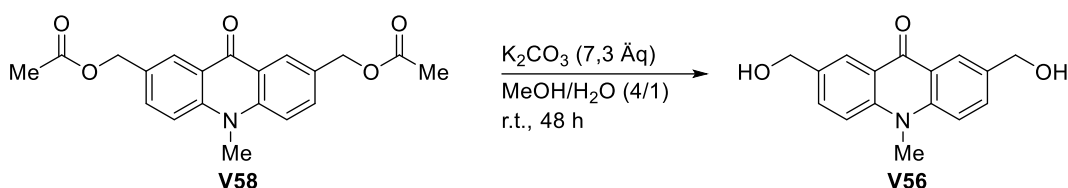
^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ = 177.62, 170.93, 142.28, 134.03, 129.20, 127.57, 122.35, 115.29, 65.62, 33.85, 21.04.

HRMS (ESI): berechnet: 354,1336 ($\text{M}+\text{H}^+$), gefunden: 354,1342.

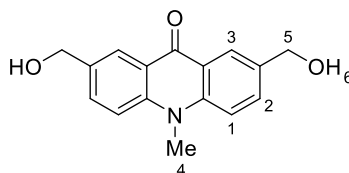
IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3043, 2953, 1735, 1641, 1590, 1506, 1381, 1250, 1224, 1184.

Smp: 203–204 °C

Darstellung von 2,7-Bis(hydroxymethyl)-10-methylacridin-9(10*H*)-on **V56**:



In einem offenen System wurde in einem Einhalskolben (1L) das Gemisch aus Succinimid und (10-Methyl-9-oxo-9,10-dihydroacridin-2,7-diyl)bis(methylen)diacetat (**V58**) (1,50 g; 4,24 mmol; 1,0 Äq) in einem Methanol/Wasser-Gemisch (4/1; 500 mL) gelöst. Anschließend wurde Kaliumcarbonat (4,31 g; 31,2 mmol; 7,3 Äq) zugegeben. Die Lösung wurde für 48 Stunden gerührt und dann das Methanol unter reduziertem Druck entfernt. Das ausfallende Produkt wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Zusätzlich wurde das Filtrat mit Dichlormethan extrahiert. Nach dem Trocknen wurde das Produkt **V56** (0,920 g; 3,42 mmol; 96 %) als gelber Feststoff isoliert.



^1H NMR (600 MHz, DMSO) δ = 8.30 (d, J =2.3, 2H, H -3), 7.83 (d, J =8.9, 2H, H -1), 7.76 (dd, J =8.8, 2.2, 2H, H -2), 5.32 (t, J =5.8, 2H, H -6), 4.63 (d, J =5.7, 4H, H -5), 3.94 (s, 3H, H -4).

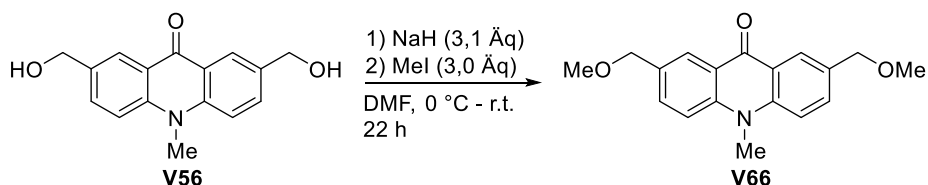
^{13}C NMR (151 MHz, DMSO) δ = 176.51, 141.27, 135.32, 132.71, 123.88, 121.24, 116.01, 62.32, 33.76.

HRMS (ESI): berechnet: 270,1125 ($M+H^+$), gefunden: 270,1123.

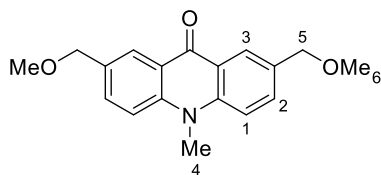
IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3308, 2842, 1579, 1532, 1501, 1429, 1281, 1190, 1119, 1059.

Smp: 244–245 °C

Darstellung von 2,7-Bis(methoxymethyl)-10-methylacridin-9(10*H*)-on **V66**:



In einem Schlenkrohr (10 mL) wurde 2,7-Bis(hydroxymethyl)-10-methylacridin-9(10*H*)-on (**V56**) (30 mg; 0,11 mmol; 1,0 Äq) in DMF (1,1 mL) gelöst. Anschließend wurde die Lösung auf 0 °C gekühlt und dann Natriumhydrid in Mineralöl (60 Gew.-%; 14 mg; 0,35 mmol; 3,1 Äq) zugegeben. Die Lösung wurde auf r.t. erwärmt und für 30 Minuten gerührt. Methyljodid (21 μL ; 0,33 mmol; 3,0 Äq) wurde hinzugegeben und die Lösung über Nacht weiter gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum mithilfe von *n*-Heptan entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (*n*-Hexan/ Ethylacetat/ Methanol; 60/40/2 %) aufgereinigt. Das erhaltene Produkt enthielt Reste eines Aldehyds und eines Methylesters, die auf die Oxidation des Edukts zurückzuführen sind. Die Mischung wurde zunächst in einer Lösung aus Wasser und Methanol gelöst und dann durch Zugabe von Lithiumhydroxid (5,0 mg; 0,21 mmol) verseift. Der Aldehyd wurde durch Reduktion mit Natriumborhydrid (2,0 mg; 0,053 mmol) zum Alkohol umgesetzt und anschließend zügig durch Säulenchromatographie (*n*-Hexan/ Ethylacetat/ Methanol; 60/40/2 %) entfernt. Es wurde das Produkt **V66** (24 mg; 0,081 mmol; 72 %) als gelber Feststoff isoliert.



^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ = 8.47 (dd, $J=2.3, 0.5$, 2H, *H*-3), 7.75 (dd, $J=8.8, 2.3$, 2H, *H*-2), 7.53 (d, $J=8.8$, 2H, *H*-1), 4.57 (s, 4H, *H*-5), 3.90 (s, 3H, *H*-4), 3.40 (s, 6H, *H*-6).

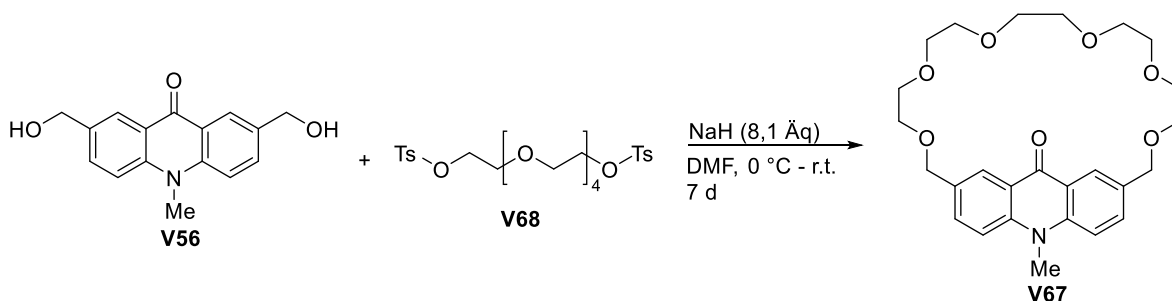
^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ = 178.03, 142.21, 133.74, 131.37, 127.04, 122.27, 115.35, 74.07, 58.19, 33.93.

HRMS (ESI): berechnet: 298,1438 ($M+H^+$), gefunden: 298,1441.

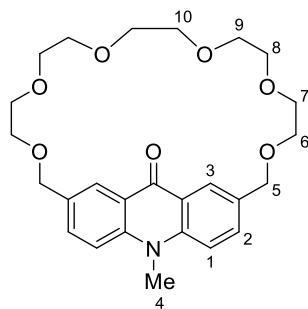
IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 1618, 1588, 1554, 1496, 1459, 1378, 1276, 1174, 1087.

Smp: 139–140 °C

Darstellung von [2,7-Bis(methylen)-10-methylacridin-(9(10H)-on]-25-krone-6 (**V67**):



In einem Schlenkkolben (25 mL) wurden 2,7-Bis(hydroxymethyl)-10-methylacridin-9(10H)-on (**V56**) (10 mg; 0,037 mmol) und Pentaethylenglycol-di(*p*-toluolsulfonat) (**V68**) (11 mg; 0,020 mmol; 0,5 Äq) vorgelegt und dann in DMF (10 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und anschließend Natriumhydrid in Mineralöl (60 Gew.-%; 3,5 mg; 0,088 mmol; 2,4 Äq) zugegeben. Die Lösung wurde auf r.t. erwärmt und über Nacht gerührt. Nach der erneuten Zugabe von Pentaethylenglycol-di(*p*-toluolsulfonat) (**V68**) (11 mg; 0,020 mmol; 0,5 Äq) und Natriumhydrid in Mineralöl (60 Gew.-%; 4 mg; 0,1 mmol; 2,7 Äq) wurde die Lösung für weitere drei Tage gerührt. Pentaethylenglycol-di(*p*-toluolsulfonat) (**V68**) (4 mg; 0,01 mmol; 0,21 Äq) und Natriumhydrid in Mineralöl (60 Gew.-%; 2,5 mg; 0,063 mmol; 1,7 Äq) wurden erneut hinzugegeben und weiter für einen Tag gerührt. Im Anschluss wurde Pentaethylenglycol-di(*p*-toluolsulfonat) (**V68**) (6,5 mg; 0,012 mmol; 0,3 Äq) und Natriumhydrid in Mineralöl (60 Gew.-%; 2,0 mg; 0,050 mmol; 1,4 Äq) hinzugegeben und die Lösung wurde für einen weiteren Tag gerührt. Schließlich wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Dichlormethan/Ultra; 75/25) aufgereinigt. Die finale Aufreinigung erfolgte mittels HPLC (Acetonitril/ Wasser; 30/70). Das Produkt **V67** (8 mg; 0,02 mmol; 46 %) wurde als hellgelber Feststoff isoliert.



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 8.68 (d, J =2.2, 2H; H -3), 7.60 (dd, J =8.8, 2.3, 2H; H -2), 7.49 (d, J =8.8, 2H; H -1), 4.70 (s, 4H; H -5), 3.91 (s, 3H; H -4), 3.71 – 3.56 (m, 20H; H -6-10).

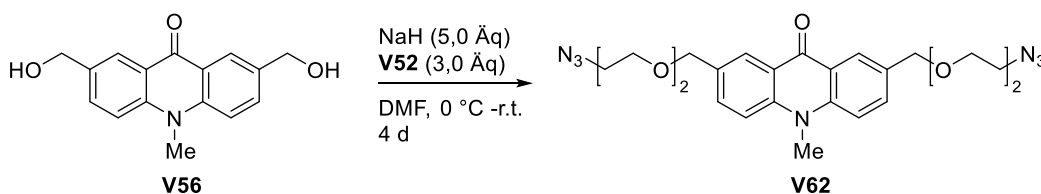
^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ = 177.83, 142.23, 133.42, 131.71, 127.31, 122.86, 114.72, 72.15, 71.06, 70.87, 70.67, 70.36, 69.42, 53.56, 33.87.

HRMS (ESI): berechnet: 472,2330 ($\text{M}+\text{H}^+$), gefunden: 472,2327.

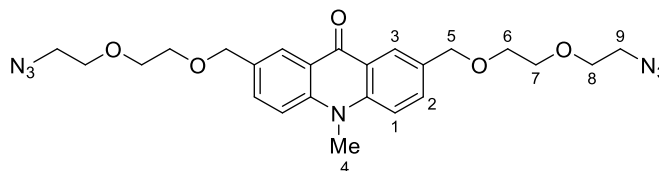
IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 2865, 1642, 1601, 1548, 1499, 1341, 1282, 1210, 1181, 1106.

Smp: Zersetzung

Darstellung von 2,7-Bis((2-(2-azidoethoxy)ethoxy)methyl)-10-methylacridin-9(10H)-on **V62**:



In einem Schlenkrohr (50 mL) wurde 2,7-Bis(hydroxymethyl)-10-methylacridin-9(10H)-on (**V56**) (0,390 g; 1,45 mmol; 1,0 Äq) in DMF (12 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt, anschließend wurde Natriumhydrid in Mineralöl (60 Gew.-%; 0,174 g; 4,34 mmol; 3,0 Äq) hinzugefügt. Die Lösung wurde auf r.t. erwärmt und für 30 Minuten gerührt. Anschließend wurde 2-(2-Azidoethoxy)ethyltosylat (**V52**) (1,26 g; 4,41 mmol; 3,2 Äq) hinzugefügt und die Lösung über Nacht gerührt. Es wurden erneut Natriumhydrid in Mineralöl (60 Gew.-%; 0,115 g; 2,88 mmol; 2,0 Äq) und 2-(2-Azidoethoxy)ethyltosylat (**V52**) (0,817 g; 2,86 mmol; 2,0 Äq) hinzugegeben und die Lösung wurde für drei weitere Tage gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel mithilfe von *n*-Heptan unter reduziertem Druck entfernt. Das zurückbleibende Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (*n*-Hexan/ Ethylacetat/ Methanol; 50/50/2 %) aufgereinigt. Das Produkt **V62** (0,678; 1,37 mmol; 94 %) wurde als gelbe hochviskose Masse isoliert.



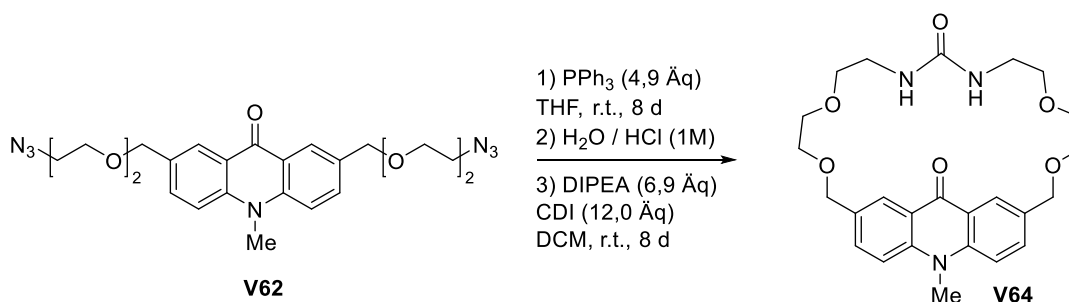
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 8.50 (d, $J=2.2$, 2H; $H-3$), 7.81 (dd, $J=8.9$, 2.2, 2H; $H-2$), 7.56 (d, $J=8.9$, 2H; $H-1$), 4.71 (s, 4H; $H-5$), 3.93 (s, 3H; $H-4$), 3.74 – 3.66 (m, 12H; OCH_2), 3.41 (t, $J=5.1$, 4H; $H-9$).

^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ = 178.09, 142.29, 133.89, 131.44, 127.06, 122.34, 115.41, 72.76, 70.89, 70.24, 69.63, 50.90, 33.98.

HRMS (ESI): berechnet: 496,2303 ($\text{M}+\text{H}^+$), gefunden: 496,2304.

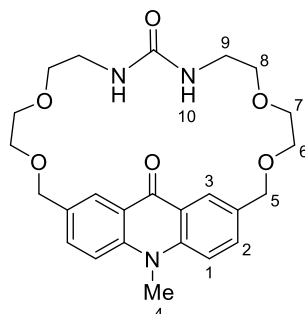
IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 2866, 2107, 1643, 1622, 1601, 1500, 1342, 1284, 1124, 1102.

Darstellung von [2,7-Bis(methylen)-10-methylacridin-(9(10H)-on)]-(1',3'-urea)-24-krone-6 **V64**:



In einem Schlenkrohr (10 mL) wurde 2,7-Bis((2-(2-azidoethoxy)ethoxy)methyl)-10-methylacridin-9(10H)-on (**V62**) (83 mg; 0,17 mmol; 1,0 Äq) in THF (4 mL) gelöst. Anschließend wurde Triphenylphosphin (0,13 g; 0,49 mmol; 3,0 Äq) hinzugegeben. Die Lösung wurde für zwei Tage gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde in Wasser (40 mL) und Salzsäure-Lösung (1 M; 10 mL) aufgenommen. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3x 40 mL) und Ethylacetat (50 mL) gewaschen. Anschließend wurde das Wasser unter reduziertem Druck entfernt. Es wurde das Diamin als Hydrochlorid **V63** (85 mg; 0,16 mmol; 99 %) isoliert, welches ohne weitere Aufreinigung weiter umgesetzt wurde. Es wurde in einen Dreihalskolben (1L) überführt, sekuriert und mit Stickstoff geflutet. Es wurden Dichlormethan (225 mL) und DIPEA (0,17 mL; 1,0 mmol; 6,9 Äq) hinzugefügt und anschließend gerührt, bis das Acridon vollständig gelöst wurde. Anschließend wurde 1,1'-Carbonyldiimidazol (CDI) (26 mg; 0,17 mmol; 1,0 Äq) gelöst in Dichlormethan (100 mL) über vier Stunden hinzugegossen. Die Lösung wurde für vier Tage gerührt, bevor über

eine Zeitraum von drei Tagen dreimal CDI (3x 26 mg; 3x 0,17 mmol; 3x 1,0 Äq) zugegeben wurde. Anschließend wurde die Lösung für einen weiteren Tag gerührt und danach das Lösungsmittel bei reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Dichlormethan/Ultra; 85/15) aufgereinigt. Das Produkt **V64** (52 mg; 0,11 mmol; 67 %) wurde als gelber Feststoff isoliert.



¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.82 (m, 2H; *H-Arom*), 7.64 – 7.51 (m, 4H; *H-Arom*), 7.02 (t, *J*=5.9, 1H; *H-10*), 4.82 (s, 4H; *H-5*), 3.96 (s, 3H; *H-4*), 3.72 (m, 8H; OCH₂), 3.64 (m, 8H; OCH₂).

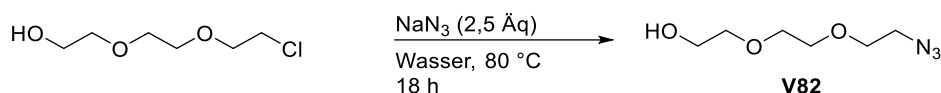
¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ = 178.41, 159.31, 141.98, 133.05, 131.72, 126.25, 122.25, 115.24, 72.33, 71.48, 70.71, 68.67, 40.43, 34.06.

HRMS (ESI): berechnet: 470,2286 (M+H⁺), gefunden: 470,2293.

IR ($\tilde{\nu}$ in cm⁻¹): 3368, 2912, 2864, 1663, 1624, 1587, 1501, 1283, 1105.

Smp: 196–198 °C

Darstellung von 2-(2-(2-Azidoethoxy)ethoxy)ethan-1-ol **V82**:

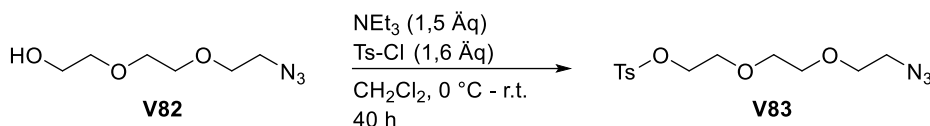


Einer Synthesevorschrift von Abellán-Flos *et al.*²³⁶ folgend wurde 2-(2-(2-Chlorethoxy)ethoxy)ethan-1-ol (6.00 mL, 41.3 mmol, 1,0 Äq) in Wasser (26 mL) gegeben und anschließend Natriumazid (6,71 g; 103 mmol; 2,5 Äq.) hinzugefügt. Die Lösung wurde bei 80 °C über Nacht gerührt. Nach dem Abkühlen auf r.t. wurde sie in eine wässrige Natriumhydroxid-Lösung (1 M, 40 mL) überführt und anschließend mit Diethylether (4x 50 mL) extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Trocknungs- und Lösungsmittels wurde das Produkt

2-(2-(2-Azidoethoxy)ethoxy)ethan-1-ol (**V82**) (4,07 g; 23,2 mmol; 56 %) als farbloses Öl isoliert. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.²³⁹

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 3.77 – 3.71 (m, 2H), 3.71 – 3.64 (m, 6H), 3.64 – 3.59 (m, 2H), 3.40 (t, J =5.1, 2H), 2.35 (s, 1H).

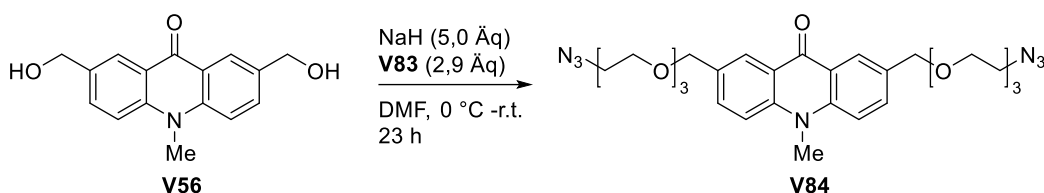
Darstellung von 2-(2-(2-Azidoethoxy)ethoxy)ethyltosylat **V83**:



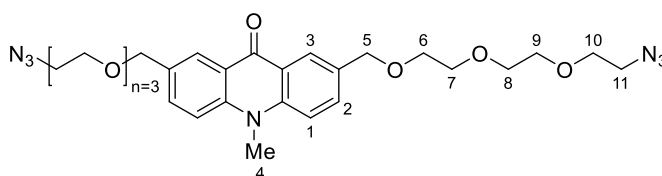
Einer Synthesevorschrift von Abellán-Flos *et al.*²³⁶ folgend wurde 2-(2-(2-Azidoethoxy)ethoxy)ethan-1-ol (**V82**) (3,85 g; 22,0 mmol; 1,0 Äq) in Dichlormethan (95 mL) gelöst und Triethylamin (4,6 mL; 33 mmol; 1,5 Äq) hinzugefügt. Anschließend wurde die Lösung auf 0 °C gekühlt und *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (5,84 g; 30,6 mmol; 1,4 Äq) hinzugegeben. Die Lösung wurde auf r.t. erwärmt und über Nacht gerührt. *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (0,82 g; 4,3 mmol; 0,2 Äq) wurde erneut hinzugefügt und es wurde über Nacht weiter gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (3x 40 mL), Wasser (1x 40 mL und gesättigter Natriumchlorid-Lösung (1x 50 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wurden Trocken- und Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Dichlormethan/ Ethylacetat; 1/0 -> 80/20) aufgereinigt. Das Produkt 2-(2-(2-Azidoethoxy)ethoxy)ethyltosylat **V83** (6,07 g; 18,4 mmol; 84 %) wurde als farbloses Öl isoliert. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.²⁴⁰

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.82 – 7.77 (m, 2H), 7.37 – 7.31 (m, 2H), 4.19 – 4.14 (m, 2H), 3.73 – 3.68 (m, 2H), 3.64 (dd, J =5.7, 4.4, 2H), 3.60 (s, 4H), 3.36 (dd, J =5.6, 4.5, 2H), 2.44 (s, 3H).

Darstellung von 2,7-Bis((2-(2-(2-azidoethoxy)ethoxy)ethoxy)methyl)-10-methylacridin-9(10*H*)-
on **V84**:



In einem Schlenkrohr (50 mL) wurde 2,7-Bis(hydroxymethyl)-10-methylacridin-9(10*H*)-on (**V56**) (22 mg; 0,082 mmol; 1,0 Äq) in DMF (0,8 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde Natriumhydrid in Mineralöl (60 Gew.-%; 12 mg; 0,30 mmol; 3,7 Äq) hinzugefügt. Die Lösung wurde auf r.t. erwärmt und für 30 Minuten gerührt. Dann wurde 2-(2-(2-Azidoethoxy)ethoxy)ethyltosylat (**V83**) (77 mg; 0,23 mmol; 2,9 Äq) hinzugefügt und über Nacht gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel mithilfe von *n*-Heptan unter reduziertem Druck entfernt. Das zurückbleibende Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (*n*-Hexan/ Ethylacetat/ Methanol; 40/60/2 %) aufgereinigt. Das Produkt **V84** (38 mg; 0,065 mmol; 80 %) wurde als gelbe hochviskose Masse isoliert.



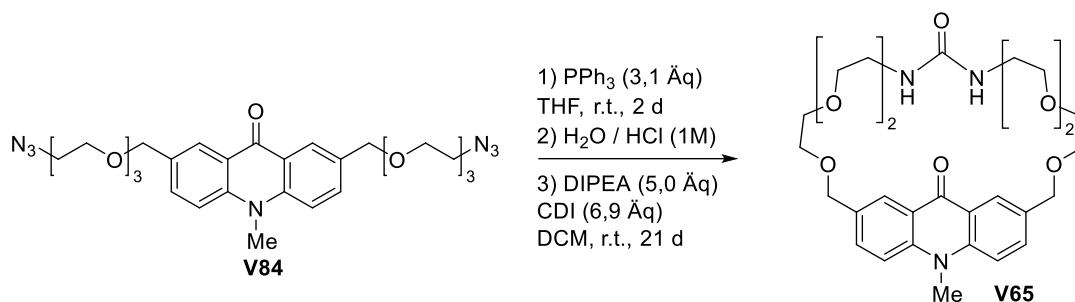
¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 8.50 (d, *J*=2.3, 2H, *H*-3), 7.80 (dd, *J*=8.8, 2.2, 2H, *H*-2), 7.56 (d, *J*=8.9, 2H, *H*-1), 4.69 (s, 4H, *H*-5), 3.93 (s, 3H, *H*-4), 3.71 – 3.66 (m, 20H, OCH₂), 3.38 (t, *J*=5.1, 4H, *H*-11).

¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ = 177.86, 142.21, 133.99, 131.60, 127.02, 122.13, 115.37, 72.65, 70.86, 70.85, 70.17, 69.59, 50.83, 34.01.

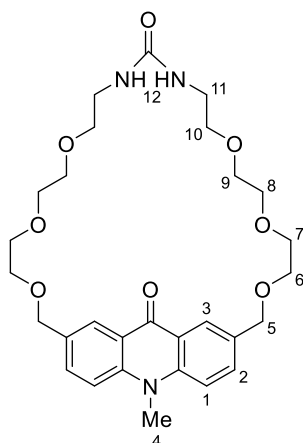
HRMS (ESI): berechnet: 584,2827 ($M+H^+$), gefunden: 584,2818.

IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 2867, 2104, 1652, 1621, 1602, 1501, 1345, 1284, 1120, 1098.

Darstellung von [2,7-Bis(methylen)-10-methylacridin-(9(10*H*)-on)]-(1',3'-urea)-30-krone-8 **V65**:



In einem Schlenkrohr (10 mL) wurde 2,7-Bis((2-(2-azidoethoxy)ethoxy)methyl)-10-methylacridin-9(10*H*)-on (**V84**) (31 mg; 0,053 mmol; 1,0 Äq) in THF (1 mL) gelöst. Anschließend wurde Triphenylphosphin (43 mg; 0,16 mmol; 3,1 Äq) hinzugegeben. Die Lösung wurde für zwei Tage gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde in Salzsäure-Lösung (0,1 M; 10 mL) und Dichlormethan (10 mL) aufgenommen. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (4x 10 mL) gewaschen und anschließend das Wasser unter reduziertem Druck entfernt. Es wurde das Diamin als Hydrochlorid **V89** (28 mg; 0,05 mmol; 99 %) isoliert, welches ohne weitere Aufreinigung weiter umgesetzt wurde. Es wurde in einem Dreihalskolben (1L) überführt und dann wurde der Kolben sekuriert und mit Stickstoff geflutet. Es wurden Dichlormethan (80 mL) und DIPEA (44 µL; 0,25 mmol; 5,0 Äq) hinzugefügt und anschließend gerührt, bis das Acridon vollständig gelöst wurde. Anschließend wurden über eine Dauer von fünf Tagen fünf Portionen 1,1'-Carbonyldiimidazol (CDI) (5x 4 mg; 5x 0,02 mmol; 5x 0,5 Äq) hinzugegeben. Anschließend wurden erneut über einen Zeitraum von sechs Tagen fünf Portionen CDI (5x 8 mg; 5x 0,04 mmol; 5x 1,0 Äq) zugegeben. Nach weiterem Rühren für zehn Tage wurde die Reaktionslösung mit Salzsäure-Lösung (0,1 M; 20 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (5x 20 mL) extrahiert, bevor die gesammelten organischen Phasen mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet wurden. Nach dem Abfiltrieren des Trocknungsmittels wurde das Lösungsmittel bei reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Dichlormethan/ Ultra; 75/25) aufgereinigt. Die finale Aufreinigung wurde durch HPLC (Acetonitril/Wasser 75/25) erreicht. Das Produkt **V65** (8 mg; 0,01 mmol; 29 %) wurde als gelber Feststoff isoliert.



^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ = 8.59 (d, $J=2.3$, 2H, $H-3$), 7.78 (dd, $J=8.8$, 2.2, 2H, $H-2$), 7.60 (d, $J=8.8$, 2H, $H-1$), 6.36 (s, 2H, $H-12$), 4.82 (s, 4H, $H-5$), 3.98 (s, 3H, $H-4$), 3.76 – 3.70 (m, 8H, OCH_2), 3.67 (s, 8H, OCH_2), 3.64 (t, $J=5.5$, 4H, $H-10$), 3.43 (q, $J=5.6$, 4H, $H-11$).

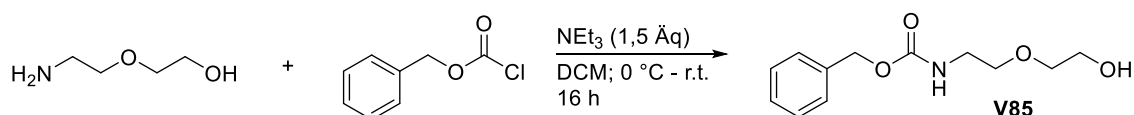
^{13}C NMR (151 MHz, DMSO) δ = 177.08, 158.31, 142.15, 134.18, 131.95, 125.86, 121.82, 116.68, 71.73, 70.79, 70.43, 70.36, 70.17, 69.42, 40.55, 34.33.

HRMS (ESI): berechnet: 558,2810 ($\text{M}+\text{H}^+$), gefunden: 558,2809.

IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3374, 2918, 2868, 1630, 1587, 1559, 1499, 1347, 1286, 1089.

Smp: Zersetzung

Darstellung von Benzyl-2-(Hydroxyethoxy)ethylcarbamat **V85**:

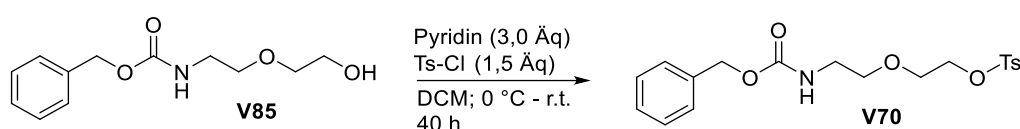


Einer Synthesevorschrift von Kohl *et al.*²⁴¹ folgend wurden 2-(2-Aminoethoxy)ethan-1-ol (5,00 mL; 50,3 mmol; 1,0 Äq) und Triethylamin (7,00 mL; 50,2 mmol; 1,0 Äq) in Dichlormethan (50 mL) vermischt. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt, bevor Chlorameisensäurebenzylester (8,5 mL; 60 mmol; 1,2 Äq) in Dichlormethan (60 mL) tropfenweise zugegeben wurde. Die Lösung wurde auf r.t. erwärmt und dann über Nacht gerührt. Anschließend wurde der Ansatz erneut auf 0 °C gekühlt und erneut Chlorameisensäurebenzylester (2,4 mL; 25 mmol; 0,5 Äq) und Triethylamin (3,5 mL; 25 mmol; 0,5 Äq) zugegeben. Das Gemisch wurde erneut auf r.t. erwärmt und dann für eine weitere Nacht gerührt. Im Anschluss wurde Natriumhydrogencarbonat-Lösung (60 mL) hinzugefügt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (4x 50 mL) extrahiert. Die organischen Phasen

wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration des Trocknungsmittels wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und das zurückbleibende Öl säulenchromatographisch (*n*-Hexan/ Ethylacetat; 50/50 -> 0/100) aufgereinigt. Das Produkt **V85** (8,05 g; 33,6 mmol; 67 %) wurde als farbloses Öl isoliert. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.²⁴¹

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.43 – 7.27 (m, 5H), 5.24 (s, 1H), 5.10 (s, 2H), 3.75 – 3.67 (m, 2H), 3.65 – 3.51 (m, 4H), 3.40 (q, *J*=5.3, 2H), 2.43 – 2.10 (m, 1H).

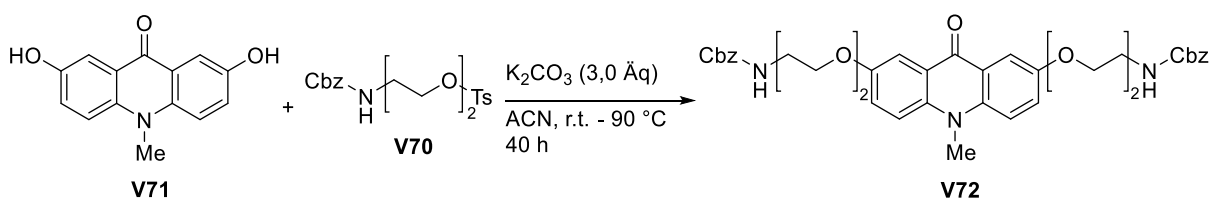
Darstellung von 2-(2-(((Benzyloxy)carbonyl)amino)ethoxy)ethyltosylat **V70**:



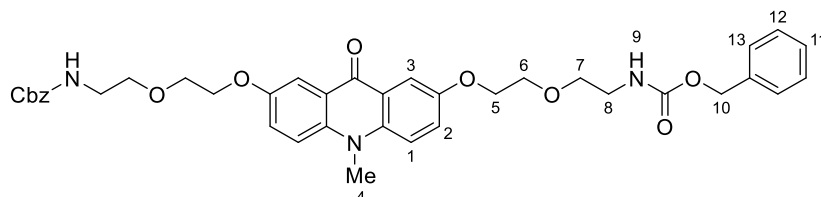
Einer Synthesevorschrift von Piątek²⁴² folgend wurde Benzyl-2-(Hydroxyethoxy)ethylcarbamate (**V85**) (7,43 g; 31,1 mmol; 1,0 Äq) in Dichlormethan (180 mL) gelöst. Pyridin (7,50 mL; 93,1 mmol; 3,0 Äq) und *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (6,52 g; 34,2 mmol; 1,1 Äq) wurden hinzugefügt und anschließend wurde die Lösung über Nacht gerührt. *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (2,37 g; 12,4 mmol; 0,4 Äq) wurde erneut hinzugefügt und die Lösung wurde eine weitere Nacht gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit Salzsäurelösung (1 M; 2x 50 mL) und Wasser (50 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Trocknungsmittels und des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (*n*-Hexan/ Ethylacetat; 70/30 -> 50/50) aufgereinigt. Das Produkt **V70** (8,85 g; 22,5 mmol; 72 %) wurde als farbloses Öl isoliert. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.²⁴²

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.84 – 7.74 (m, 2H), 7.41 – 7.26 (m, 7H), 5.10 (s, 3H), 4.20 – 4.11 (m, 2H), 3.67 – 3.58 (m, 2H), 3.47 (t, *J*=5.1, 2H), 3.32 (q, *J*=5.3, 2H), 2.41 (s, 3H).

Darstellung von Dibenzyl 2,7-Bis(2-(2-(((Benzyloxy)carbonyl)amino)ethoxy)ethoxy)-10-methyl-9(10*H*)-acridinon **V72**:



Einer verwandten Synthesevorschrift von Yadav und Baire²⁴³ folgend wurden 2,7-Dihydroxy-10-methylacridin-9(10H)-on (**V71**) (1,00 g; 4,15 mmol; 1,0 Äq) und Kaliumcarbonat (1,73 g; 12,5 mmol; 3,0 Äq) in Acetonitril (100 mL) suspendiert. Eine Lösung aus 2-(2-(((Benzyloxy)carbonyl)amino)ethoxy)ethyltosylat (**V70**) (3,66 g; 9,30 mmol; 2,0 Äq) und Acetonitril (50mL) wurde tropfenweise hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde auf 90 °C erhitzt und für zwei Tage gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der zurückbleibende Feststoff in Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wurde mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und anschließend mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Trocknen wurde das Lösungsmittel entfernt und der zurückbleibende Feststoff säulenchromatographisch (Dichlormethan/Ultra; 75/25) aufgereinigt. Das Produkt **V72** (1,98 g; 2,90 mmol; 70 %) wurde als gelber Feststoff isoliert.



¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.98 (d, J =2.0, 2H, *H*-3), 7.38 (m, 4H, *H*-1,2), 7.32 (m, 10H, *H*-Arom), 5.44 (t, J =5.9, 2H, *H*-9), 5.08 (s, 4H, *H*-10), 4.30 – 4.21 (m, 4H, *H*-Alkyl), 3.91 – 3.82 (m, 4H, *H*-6,7), 3.83 (s, 3H, *H*-4), 3.65 (t, J =5.1, 4H, *H*-5), 3.44 (q, J =5.3, 4H, *H*-8).

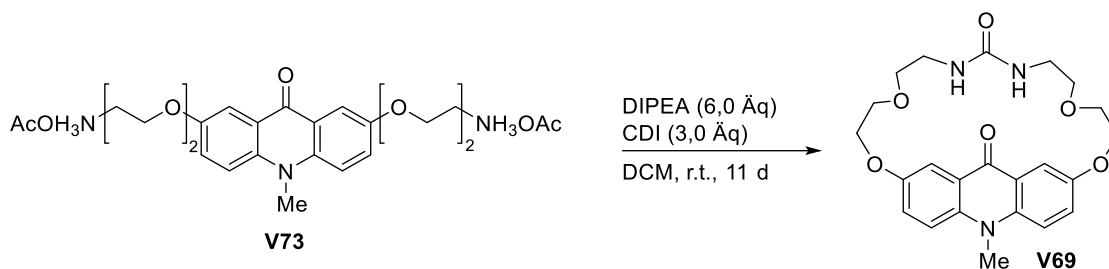
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 176.84, 156.50, 153.28, 137.21, 136.64, 128.47, 128.02, 127.99, 124.93, 122.26, 116.44, 107.38, 70.28, 69.71, 67.90, 66.61, 40.93.

HRMS (ESI): berechnet: 684,2916 ($M+H^+$), gefunden: 684,2922.

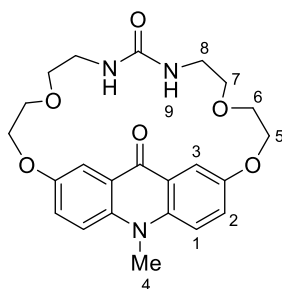
IR ($\tilde{\nu}$ in cm⁻¹): 3323, 2929, 2875, 1714, 1592, 1595, 1455, 1282, 1129, 1062.

Smp: 127 °C

Darstellung von [2,7-(10-Methylacridin-(9(10*H*)-on)]-(1',3'-urea)-22-krone-6 **V69**:



In einem Dreihalskolben (2L) wurde **V73** (0,40 g; 0,75 mmol; 1,0 Äq) eingewogen und anschließend sekuriert. Anschließend wurden Dichlormethan (1L) und DIPEA (0,580 g; 4,49 mmol; 6,0 Äq) hinzugefügt. Die Lösung wurde für vier Tage gerührt, bis das Edukt vollständig in Lösung übergegangen ist. Anschließend wurde CDI (0,12 g; 0,75 mmol; 1,0 Äq) gelöst in 200 mL Dichlormethan über fünf Stunden zugetropft. Die Lösung wurde für vier Tage gerührt. Daraufhin wurde CDI (2x 0,12 g; 2x 0,75 mmol) in einem Zeitraum von zwei Tagen zweimal hinzugegeben. Nach fünf Tagen Rühren wurde das Lösungsmittel entfernt und der zurückbleibende Feststoff mittels Säulenchromatographie (Dichlormethan/Ultra; 87,5/12,5) aufgereinigt. Das Produkt **V69** (0,12 g; 0,27 mmol; 37 %) wurde als gelber Feststoff isoliert.



¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 8.59 (d, J =3.1, 2H, *H*-3), 7.46 (d, J =9.3, 2H, *H*-1), 7.36 (dd, J =9.3, 3.1, 2H, *H*-2), 6.86 (t, J =5.4, 2H, *H*-9), 4.47 (t, J =4.0, 4H, *H*-5), 3.89 (s, 3H, *H*-4), 3.83 (t, J =4.1, 4H; *H*-6), 3.55 – 3.51 (m, 8H, *H*-7, *H*-8).

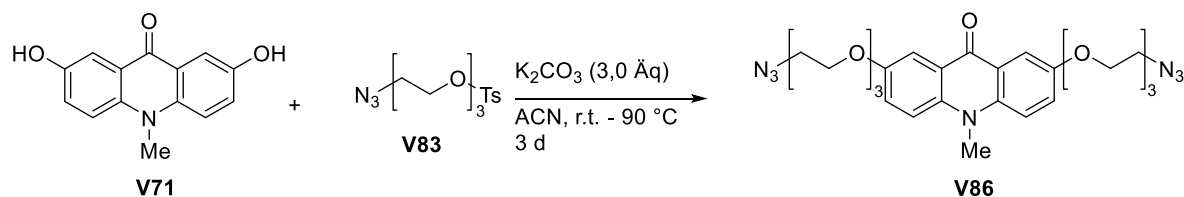
¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ = 177.33, 159.07, 154.11, 137.20, 125.94, 121.90, 116.25, 109.42, 72.37, 72.07, 69.59, 40.10, 33.86.

HRMS (ESI): berechnet: 442,1973 ($M+H^+$), gefunden: 442,1971.

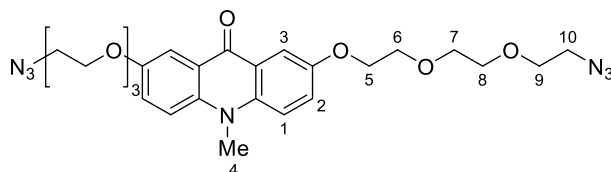
IR ($\tilde{\nu}$ in cm⁻¹): 3351, 2919, 2865, 1666, 1589, 1559, 1505, 1279, 1201, 1114.

Smp: 250 °C

Darstellung von 2,7-Bis(2-(2-(2-azidoethoxy)ethoxy)ethoxy)-10-methylacridin-9(10H)-on **V86**:



Einer verwandten Synthesevorschrift von Yadav und Baire²⁴³ folgend wurden 2,7-Dihydroxy-10-methylacridin-9(10H)-on (**V71**) (0,400 g; 1,66 mmol; 1,0 Äq) und Kaliumcarbonat (0,687 g; 4,97 mmol; 3,0 Äq) in Acetonitril (40 mL) suspendiert. 2-(2-(2-Azidoethoxy)ethoxy)ethyltosylat (**V83**) (1,21 g; 3,67 mmol; 2,2 Äq) wurde tropfenweise hinzugefügt. Die Lösung wurde auf 90 °C erhitzt und für drei Tage gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der zurückbleibende Feststoff in Dichlormethan (40 mL) und gesättigter Kochsalzlösung (40 mL) aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (5x 10 mL) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurden mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wurde das Trocken- und Lösungsmittel entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wurde säulenchromatographisch (Säule 1: *n*-Hexan/ Ethylacetat/ Methanol; 50/50/2 % -> 0/100/5 % und Säule 2: Dichlormethan/Ethylacetat; 60/40 -> 30/70) aufgereinigt. Das Produkt **V86** (0,463 g; 0,833 mmol; 50 %) wurde als hochviskose Masse isoliert.



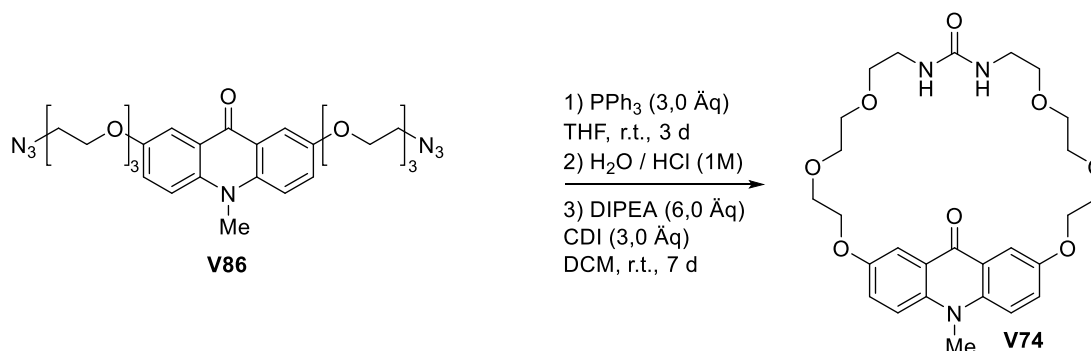
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.95 (d, J =3.0, 2H, *H*-3), 7.50 (d, J =9.4, 2H, *H*-1), 7.41 (dd, J =9.3, 3.0, 2H, *H*-2), 4.33 – 4.26 (m, 4H, *H*-5), 3.96 – 3.91 (m, 4H, *H*-6), 3.90 (s, 3H, *H*-4), 3.79 – 3.67 (m, 12H, OCH₂), 3.39 (t, J =5.1, 4H, *H*-10).

¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ = 176.95, 153.50, 137.35, 125.01, 122.44, 116.54, 107.49, 71.01, 70.88, 70.23, 69.97, 69.94, 68.01, 50.85, 33.95.

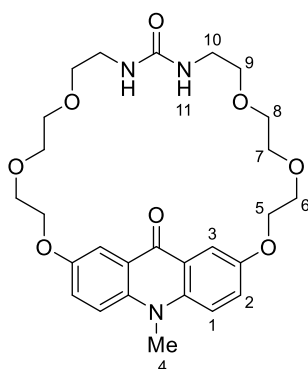
HRMS (ESI): berechnet: 556,2514 (M+H⁺), gefunden: 556,2523.

IR ($\tilde{\nu}$ in cm⁻¹): 3444, 2923, 2872, 2106, 1595, 1500, 1282, 1209, 1122, 1061.

Darstellung von [2,7-(10-Methylacridin-(9(10*H*)-on)]-(1',3'-urea)-28-krone-8 **V74**:



In einem Zweihalskolben (50 mL) wurde 2,7-Bis(2-(2-(2-azidoethoxy)ethoxy)ethoxy)-10-methylacridin-9(10*H*)-on (**V86**) (0,413 g; 0,743 mmol; 1,0 Äq) in THF (15 mL) gelöst. Anschließend wurde Triphenylphosphin (0,585 g; 2,23 mmol; 3,0 Äq) hinzugegeben. Die Lösung wurde für drei Tage gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde in Salzsäure-Lösung (0,1 M; 50 mL) und Dichlormethan (50 mL) aufgenommen. Nach dem Trennen der Phasen wurde die wässrige Phase mit Dichlormethan (4x 25 mL) gewaschen und das Wasser unter reduziertem Druck entfernt. Es wurde das Diamin als Dihydrochlorid **V87** (0,463 g; 0,742 mmol; 99 %) isoliert, welches ohne weitere Aufreinigung weiter umgesetzt wurde. Es wurde in einen Dreihalskolben (2 L) überführt und dann wurde der Kolben sekuriert und mit Stickstoff geflutet. Es wurden Dichlormethan (1 L) und DIPEA (0,780 mL; 4,48 mmol; 6,0 Äq) hinzugefügt und gerührt, bis das Acridon vollständig gelöst wurde. Anschließend wurde CDI (0,121 g; 0,746 mmol; 1,0 Äq) gelöst in 200 mL Dichlormethan über vier Stunden zugetropft. Die Lösung wurde für vier Tage gerührt. Daraufhin wurde CDI (2x 0,121 g; 2x 0,746 mmol) in einem Zeitraum von zwei Tagen zweimal hinzugegeben. Nach einem Tag Rühren wurde das Lösungsmittel entfernt und der zurückbleibende Feststoff mittels Säulenchromatographie (Dichlormethan/Ultra; 90/10 -> 84/16) aufgereinigt. Das Produkt **V74** (110 mg; 0,208 mmol; 28 %) wurde als gelber Feststoff isoliert.



¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 8.16 (d, J =3.0, 2H, *H*-3), 7.56 (d, J =9.4, 2H, *H*-1), 7.45 (dd, J =9.4, 3.1, 2H, *H*-2), 6.17 (m, 2H, *H*-11), 4.41 (t, J =5.1, 4H, *H*-5), 3.98 (s, 3H, *H*-4), 3.90 (t, J =5.1, 4H, *H*-6), 3.76 – 3.73 (m, 4H, *H*-7), 3.62 – 3.58 (m, 8H, *H*-8-9), 3.36 (t, J =5.3, 4H, *H*-10).

¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ = 177.46, 159.36, 154.00, 137.64, 125.79, 122.37, 116.67, 109.79, 71.43, 71.40, 71.04, 69.98, 68.98, 40.61, 34.17.

HRMS (ESI): berechnet: 530,2497 (M+H⁺), gefunden: 530,2498.

IR ($\tilde{\nu}$ in cm⁻¹): 3367, 2924, 2870, 1667, 1589, 1561, 1501, 1282, 1201, 1118.

Smp: Zersetzung

6 Beitragserklärung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden einige Forschungsarbeiten im Themenbereich der Acridone in der Arbeitsgruppe von Prof. Czekelius durchgeführt. Dabei sind Teile dieser Forschungsarbeiten in diese Arbeit eingefügt worden. Im Folgenden werden diese Arbeiten mit Titel genannt, wenn diese im Rahmen einer Abschlussarbeit stattfanden, und die entsprechenden Verbindungen aufgeführt. Ergebnisse aus Forschungspraktika sowie die Praktikanten werden als solche Genannt.

Vivienne Wuttke verfasste die Masterarbeit mit dem Titel „Synthese doppelt verbrückter Acridon-Harnstoff-Komplexe als Deep Blue-Emitter in OLED-Anwendungen“.¹⁶⁴ Im Rahmen dieser Arbeit wurden die literaturbekannten Verbindungen **V8**, **V10** und **V3** synthetisiert sowie auch das nicht literaturbekannte **V71**. Weiterhin wurden im Rahmen dieser Arbeit die Derivate **V72**, **V73** und **V69** etabliert. Aufgrund der geringen erhalten Mengen wurde die Synthese in Rahmen dieser Arbeit erneut durchgeführt. Bei der Synthese von **V69** wurden Anpassungen der Synthesevorschrift durchgeführt, um die Ausbeute zu steigern. Pauline Mucha verfasste die Bachelorarbeit mit dem Titel „Synthese N-alkylierter Acridone für potenzielle OLED-Anwendungen“.¹⁸³ Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Verbindung **V15** hergestellt. Max Riedel absolvierte in unserer Arbeitsgruppe ein Forschungspraktikum und synthetisierte die Verbindung **V16**. Moritz Bender absolvierte ebenfalls ein Forschungspraktikum in unserer Arbeitsgruppe und synthetisierte in diesem Rahmen die literaturbekannten Verbindungen **V60**, **V61** und **V57**.

Neben den Abschlussarbeiten wurden einige Verbindungen von Constantin Czekelius synthetisiert. Darunter fallen die Verbindungen **V18** und **V31**. Aufgrund der geringen Menge wurden beide Verbindungen sowie die hierfür benötigten Edukte erneut hergestellt.

Alle Daten, die den in dieser Arbeit gezeigten Abbildungen der Spektroskopie zugrunde liegen, wurden von Matthias Jantz oder durch Studierende, welche von ihm betreut wurden, durchgeführt.

7 Literaturverzeichnis

- (1) Enerdata. *Global Energy Trends*. Enerdata, 2025. <https://energiestatistik.enerdata.net/gesamtenergie/welt-verbrauch-statistik.html> (accessed 2025 06.11).
- (2) Energie, B. B. f. W. u. *Energieverbrauch für die Beleuchtung in Deutschland in den Jahren 2010 bis 2020 (in Petajoule)*. 2022. https://de.statista.com/statistik/daten/studie/261243/umfrage/energieverbrauch-fuer-die-beleuchtung-in-deutschland/?utm_source=chatgpt.com (accessed 2025 06.11).
- (3) e.V., B. B. d. E.-u. W. *Die Energieversorgung 2020 -Jahresbericht-*. bdew bundesverband der energie- und wasserwirtschaft e.v., 2020. https://www.bdew.de/media/original_images/jahresbericht-2020-final-korr.pdf (accessed 2025 06.11).
- (4) Zissis, G.; Bertoldi, P.; Ribeiro Serrenho, T. *Update on the Status of LED-Lighting world market since 2018*; 2021. [https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/JRC122760DOI: 10.2760/759859](https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/JRC122760DOI:10.2760/759859).
- (5) Holonyak, N., Jr.; Bevacqua, S. F. COHERENT (VISIBLE) LIGHT EMISSION FROM Ga(As_{1-x}P_x) JUNCTIONS. *Appl. Phys. Lett.* **1962**, 1 (4), 82-83. DOI: 10.1063/1.1753706 (accessed 8/18/2025).
- (6) Amano, H. Nobel Lecture: Growth of GaN on sapphire via low-temperature deposited buffer layer and realization of p-type GaN by Mg doping followed by low-energy electron beam irradiation. *Rev. Mod. Phys.* **2015**, 87 (4), 1133-1138. DOI: 10.1103/RevModPhys.87.1133.
- (7) Nakamura, S.; Masayuki Senoh, M. S.; Takashi Mukai, T. M. P-GaN/N-InGa_{0.5}N_{0.5}-GaN Double-Heterostructure Blue-Light-Emitting Diodes. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, 32 (1A), L8. DOI: 10.1143/JJAP.32.L8.
- (8) NobelPrize.org. New light to illuminate the world. 07.10.2014.
- (9) Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51 (12), 913-915. DOI: 10.1063/1.98799 (accessed 8/5/2025).
- (10) Banerjee, S.; Singh, P.; Purkayastha, P.; Kumar Ghosh, S. Evolution of Organic Light Emitting Diode (OLED) Materials and their Impact on Display Technology. *Chem.: Asian J.* **2025**, 20 (4), e202401291. DOI: 10.1002/asia.202401291.
- (11) Pöde, R. Organic light emitting diode devices: An energy efficient solid state lighting for applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2020**, 133, 110043. DOI: 10.1016/j.rser.2020.110043.
- (12) Murawski, C.; Gather, M. C. Emerging Biomedical Applications of Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Opt. Mater.* **2021**, 9 (14), 2100269. DOI: 10.1002/adom.202100269.
- (13) Kielar, M.; Kenna, M.; Blanchard, P.; Sah, P. Application of Organic Light-Emitting Diodes and Photodiodes in Optical Control and Detection of Neuronal Activity. *Photonics* **2025**, 12 (3), 281. DOI: 10.3390/photonics12030281.
- (14) Uoyama, H.; Goushi, K.; Shizu, K.; Nomura, H.; Adachi, C. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature* **2012**, 492 (7428), 234-238. DOI: 10.1038/nature11687.
- (15) Liu, Y.; Li, C.; Ren, Z.; Yan, S.; Bryce, M. R. All-organic thermally activated delayed fluorescence materials for organic light-emitting diodes. *Nat. Rev. Mater.* **2018**, 3 (4), 18020. DOI: 10.1038/natrevmats.2018.20.
- (16) Kodan, M. Light Emission Mechanism. In *OLED Displays and Lighting*, 2016; pp 17-24.

- (17) Tankelevičiūtė, E.; Samuel, I. D. W.; Zysman-Colman, E. The Blue Problem: OLED Stability and Degradation Mechanisms. *J. Phys. Chem. Lett.* **2024**, *15* (4), 1034-1047. DOI: 10.1021/acs.jpclett.3c03317.
- (18) Monkman, A. Why Do We Still Need a Stable Long Lifetime Deep Blue OLED Emitter? *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14* (18), 20463-20467. DOI: 10.1021/acsami.1c09189.
- (19) Bernanose, A. Electroluminescence of organic compounds. *Br. J. Appl. Phys.* **1955**, *6* (S4), S54. DOI: 10.1088/0508-3443/6/S4/319.
- (20) Dimitriev, O. P. Dynamics of Excitons in Conjugated Molecules and Organic Semiconductor Systems. *Chem. Rev.* **2022**, *122* (9), 8487-8593. DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00648.
- (21) Vincett, P. S.; Barlow, W. A.; Hann, R. A.; Roberts, G. G. Electrical conduction and low voltage blue electroluminescence in vacuum-deposited organic films. *Thin Solid Films* **1982**, *94* (2), 171-183. DOI: 10.1016/0040-6090(82)90509-0.
- (22) Hong, G.; Gan, X.; Leonhardt, C.; Zhang, Z.; Seibert, J.; Busch, J. M.; Bräse, S. A Brief History of OLEDs—Emitter Development and Industry Milestones. *Adv. Mater.* **2021**, *33* (9), 2005630. DOI: 10.1002/adma.202005630.
- (23) Kodan, M. Fundamentals of OLEDs. In *OLED Displays and Lighting*, 2016; pp 12-16.
- (24) Ding, Y.-T.; Zhang, B.-Y.; Sun, C.-L.; Wang, Q.; Zhang, H.-L. Optoelectronic materials utilizing hot excitons or hot carriers: from mechanism to applications. *J. Mater. Chem. C* **2023**, *11* (24), 7937-7956. DOI: 10.1039/D3TC00009E.
- (25) Atkins, P. W.; de Paula, J.; Keeler, J. J. *Physikalische Chemie*; Wiley-VCH, 2021.
- (26) Adachi, C.; Sandanayaka, A. S. D. The Leap from Organic Light-Emitting Diodes to Organic Semiconductor Laser Diodes. *CCS Chemistry* **2020**, *2* (4), 1203-1216. DOI: 10.31635/ccschem.020.202000327.
- (27) Sarma, M.; Wong, K.-T. Development of Materials for Blue Organic Light Emitting Devices. *Chem. Rec.* **2019**, *19* (8), 1667-1692. DOI: 10.1002/tcr.201800156.
- (28) Matioli, E.; Weisbuch, C. Internal Quantum Efficiency in LEDs. Vol. 126; 2013; pp 121-152.
- (29) Köhler, A.; Bässler, H. Fundamentals of Organic Semiconductor Devices. In *Electronic Processes in Organic Semiconductors*, 2015; pp 307-388.
- (30) Smith, T.; Guild, J. The C.I.E. colorimetric standards and their use. *Trans. Opt. Soc.* **1931**, *33* (3), 73. DOI: 10.1088/1475-4878/33/3/301.
- (31) (CVRL), C. a. V. R. L. *CIE Functions*. <http://cvrl.ioo.ucl.ac.uk/cie.htm> (accessed 2025 10.09.2025).
- (32) Demir, H. V.; Nizamoglu, S.; Erdem, T.; Mutlugun, E.; Gaponik, N.; Eychmüller, A. Quantum dot integrated LEDs using photonic and excitonic color conversion. *Nano Today* **2011**, *6* (6), 632-647. DOI: 10.1016/j.nantod.2011.10.006.
- (33) Jablonski, A. Efficiency of Anti-Stokes Fluorescence in Dyes. *Nature* **1933**, *131* (3319), 839-840. DOI: 10.1038/131839b0.
- (34) Lewis, G. N.; Lipkin, D.; Magel, T. T. Reversible Photochemical Processes in Rigid Media. A Study of the Phosphorescent State. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63* (11), 3005-3018. DOI: 10.1021/ja01856a043.
- (35) Lewis, G. N.; Kasha, M. Phosphorescence and the Triplet State. *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66* (12), 2100-2116. DOI: 10.1021/ja01240a030.

- (36) Pringsheim, P.; Vogels, H. Polarisation de la luminescence des matières colorantes adsorbées sur gels colloïdaux. *J. Chim. Phys.* **1936**, *33*, 261-271. DOI: 10.1051/jcp/1936330261
- (37) Klán, P.; Wirz, J. A Crash Course in Photophysics and a Classification of Primary Photoreactions. In *Photochemistry of Organic Compounds*, 2009; p 26.
- (38) Klán, P.; Wirz, J. Quantum Mechanical Models of Electronic Excitation and Photochemical Reactivity. In *Photochemistry of Organic Compounds*, 2009; pp 137-182.
- (39) Kasha, M. Characterization of electronic transitions in complex molecules. *Faraday Discuss.* **1950**, *9* (0), 14-19. DOI: 10.1039/DF9500900014.
- (40) Pope, M.; Swenberg, C. E. *Electronic processes in organic crystals and polymers*; Oxford University Press, 1999.
- (41) Kondakov, D. Y. Triplet–triplet annihilation in highly efficient fluorescent organic light-emitting diodes: current state and future outlook. *Philos. Trans. R. Soc. A* **2015**, *373* (2044), 20140321. DOI: 10.1098/rsta.2014.0321.
- (42) Hoshino, S.; Suzuki, H. Electroluminescence from triplet excited states of benzophenone. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69* (2), 224-226. DOI: 10.1063/1.117379 (accessed 8/21/2025).
- (43) Baldo, M. A.; Lamansky, S.; Burrows, P. E.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75* (1), 4-6. DOI: 10.1063/1.124258 (accessed 8/21/2025).
- (44) Adachi, C.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90* (10), 5048-5051. DOI: 10.1063/1.1409582 (accessed 8/21/2025).
- (45) Ikai, M.; Tokito, S.; Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Taga, Y. Highly efficient phosphorescence from organic light-emitting devices with an exciton-block layer. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79* (2), 156-158. DOI: 10.1063/1.1385182 (accessed 8/21/2025).
- (46) Tsutsui, T.; ADACHI, C.; SAITO, S. *Electroluminescence in organic thin films*; 1991. DOI: 10.1016/C2009-0-10017-X.
- (47) Zhang, Y.; Lee, J.; Forrest, S. R. Tenfold increase in the lifetime of blue phosphorescent organic light-emitting diodes. *Nat. Commun.* **2014**, *5* (1), 5008. DOI: 10.1038/ncomms6008.
- (48) Jacquemin, D.; Escudero, D. The short device lifetimes of blue PhOLEDs: insights into the photostability of blue Ir(III) complexes. *Chem. Sci.* **2017**, *8* (11), 7844-7850. DOI: 10.1039/C7SC03905K.
- (49) Adachi, C. Third-generation organic electroluminescence materials. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2014**, *53* (6), 060101. DOI: 10.7567/JJAP.53.060101.
- (50) Xu, Y.; Xu, P.; Hu, D.; Ma, Y. Recent progress in hot exciton materials for organic light-emitting diodes. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50* (2), 1030-1069. DOI: 10.1039/D0CS00391C.
- (51) Endo, A.; Ogasawara, M.; Takahashi, A.; Yokoyama, D.; Kato, Y.; Adachi, C. Thermally Activated Delayed Fluorescence from Sn⁴⁺–Porphyrin Complexes and Their Application to Organic Light Emitting Diodes — A Novel Mechanism for Electroluminescence. *Adv. Mater.* **2009**, *21* (47), 4802-4806. DOI: 10.1002/adma.200900983.
- (52) Pershin, A.; Hall, D.; Lemaire, V.; Sancho-Garcia, J.-C.; Muccioli, L.; Zysman-Colman, E.; Beljonne, D.; Olivier, Y. Highly emissive excitons with reduced exchange energy in thermally activated delayed fluorescent molecules. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1), 597. DOI: 10.1038/s41467-019-08495-5.

- (53) Nakanotani, H.; Tsuchiya, Y.; Adachi, C. Thermally-activated Delayed Fluorescence for Light-emitting Devices. *Chem. Lett.* **2021**, 50 (5), 938-948. DOI: 10.1246/cl.200915 (accessed 11/19/2025).
- (54) Chan, C.-Y.; Madayanad Suresh, S.; Lee, Y.-T.; Tsuchiya, Y.; Matulaitis, T.; Hall, D.; Slawin, A. M. Z.; Warriner, S.; Beljonne, D.; Olivier, Y.; et al. Two boron atoms versus one: high-performance deep-blue multi-resonance thermally activated delayed fluorescence emitters. *Chem. Commun.* **2022**, 58 (67), 9377-9380. DOI: 10.1039/D2CC03347J.
- (55) Hatakeyama, T.; Shiren, K.; Nakajima, K.; Nomura, S.; Nakatsuka, S.; Kinoshita, K.; Ni, J.; Ono, Y.; Ikuta, T. Ultrapure Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules: Efficient HOMO–LUMO Separation by the Multiple Resonance Effect. *Adv. Mater.* **2016**, 28 (14), 2777-2781. DOI: 10.1002/adma.201505491.
- (56) Wang, Y.; Shuai, Z. Theoretical Design of Heavy-Atom Embedded ICz-Based Multi-resonance TADF Emitters with High Efficiency and Narrow Emission Width. *J. Phys. Chem. Lett.* **2025**, 16 (30), 7752-7762. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.5c01218.
- (57) Gawale, Y.; Ansari, R.; Naveen, K. R.; Kwon, J. H. Forthcoming hyperfluorescence display technology: relevant factors to achieve high-performance stable organic light emitting diodes. *Front. Chem.* **2023**, Volume 11 - 2023, Review. DOI: 10.3389/fchem.2023.1211345.
- (58) Pan, Y.; Li, W.; Zhang, S.; Yao, L.; Gu, C.; Xu, H.; Yang, B.; Ma, Y. High Yields of Singlet Excitons in Organic Electroluminescence through Two Paths of Cold and Hot Excitons. *Adv. Opt. Mater.* **2014**, 2 (6), 510-515. DOI: 10.1002/adom.201300467.
- (59) Li, W.; Pan, Y.; Xiao, R.; Peng, Q.; Zhang, S.; Ma, D.; Li, F.; Shen, F.; Wang, Y.; Yang, B.; et al. Employing ~100% Excitons in OLEDs by Utilizing a Fluorescent Molecule with Hybridized Local and Charge-Transfer Excited State. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24 (11), 1609-1614. DOI: 10.1002/adfm.201301750.
- (60) Thom, K. A.; Wieser, F.; Diestelhorst, K.; Reiffers, A.; Czekelius, C.; Kleinschmidt, M.; Bracker, M.; Marian, C. M.; Gilch, P. Acridones: Strongly Emissive HIGHrISC Fluorophores. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, 12 (24), 5703-5709. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.1c01381.
- (61) Jantz, M.; Klaverkamp, D.; Bunnemann, L.; Kleinschmidt, M.; Czekelius, C.; Gilch, P. Substituted acridones: simple deep blue HIGHrISC emitters in an aprotic environment. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2025**, 27 (20), 10444-10455. DOI: 10.1039/D4CP04781H.
- (62) Hund, F. *Linienpektren und Periodisches System der Elemente* Springer Vienna, 1927. DOI: 10.1007/978-3-7091-5695-7.
- (63) Pan, Y. Y.; Huang, J.; Wang, Z. M.; Yu, D. W.; Yang, B.; Ma, Y. G. Computational investigation on the large energy gap between the triplet excited-states in acenes. *RSC Adv.* **2017**, 7 (43), 26697-26703. DOI: 10.1039/C7RA02559A.
- (64) El-Sayed, M. A. Spin—Orbit Coupling and the Radiationless Processes in Nitrogen Heterocyclics. *J. Chem. Phys.* **1963**, 38 (12), 2834-2838. DOI: 10.1063/1.1733610 (accessed 8/27/2025).
- (65) Xu, Y.; Wang, C.; Zhou, X.; Zhou, J.; Guo, X.; Liang, X.; Hu, D.; Li, F.; Ma, D.; Ma, Y. Fine Modulation of the Higher-Order Excitonic States toward More Efficient Conversion from Upper-Level Triplet to Singlet. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, 10 (21), 6878-6884. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.9b02751.
- (66) Xu, Y.; Liang, X.; Zhou, X.; Yuan, P.; Zhou, J.; Wang, C.; Li, B.; Hu, D.; Qiao, X.; Jiang, X.; et al. Highly Efficient Blue Fluorescent OLEDs Based on Upper Level Triplet–Singlet Intersystem Crossing. *Adv. Mater.* **2019**, 31 (12), 1807388. DOI: 10.1002/adma.201807388.
- (67) Kobayashi, S.; Kikuchi, K.; Kokubun, H. Fluorescence of the anthracenes following T_n → T₁ excitation studied by a double excitation method. *Chem. Phys. Lett.* **1976**, 42 (3), 494-497. DOI: 10.1016/0009-2614(76)80660-4.

- (68) Redmond, R. W.; Kochevar, I. E.; Krieg, M.; Smith, G.; McGimpsey, W. G. Excited State Relaxation in Cyanine Dyes: A Remarkably Efficient Reverse Intersystem Crossing from Upper Triplet Levels. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101* (15), 2773-2777. DOI: 10.1021/jp963001f.
- (69) Torres Ziegenbein, C.; Fröbel, S.; Glöß, M.; Nobuyasu, R. S.; Data, P.; Monkman, A.; Gilch, P. Triplet Harvesting with a Simple Aromatic Carbonyl. *ChemPhysChem* **2017**, *18* (17), 2314-2317. DOI: 10.1002/cphc.201700683.
- (70) Fu, Y.; Liu, H.; Tang, B. Z.; Zhao, Z. Realizing efficient blue and deep-blue delayed fluorescence materials with record-beating electroluminescence efficiencies of 43.4%. *Nat. Commun.* **2023**, *14* (1), 2019. DOI: 10.1038/s41467-023-37687-3.
- (71) Jourdan, F. Neue Synthesen von Derivaten des Hydroacridins und Acridins. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, *18* (1), 1444-1456. DOI: 10.1002/cber.188501801312.
- (72) Michael, J. P. Chapter One - Acridone Alkaloids. In *The Alkaloids: Chemistry and Biology*, Knölker, H.-J. Ed.; Vol. 78; Academic Press, 2017; pp 1-108.
- (73) Schelz, Z.; Ocsovszki, I.; Bózsity, N.; Hohmann, J.; Zupkó, I. Antiproliferative effects of various furanoacridones isolated from *ruta graveolens* on human breast cancer cell lines. *Anticancer Res.* **2016**, *36* (6), 2751-2758, Article. Scopus.
- (74) Wu, T. S.; Chen, C. M.; Lin, F. W. Constituents of the root bark of *Severinia buxifolia* collected in Hainan. *J. Nat. Prod.* **2001**, *64* (8), 1040-1043, Article. DOI: 10.1021/np0005309 Scopus.
- (75) Réthy, B.; Zupkó, I.; Minorics, R.; Hohmann, J.; Ocsovszki, I.; Falkay, G. Investigation of cytotoxic activity on human cancer cell lines of arborinine and furanoacridones isolated from *Ruta graveolens*. *Planta Med.* **2007**, *73* (1), 41-48, Article. DOI: 10.1055/s-2006-951747 Scopus.
- (76) Sripisut, T.; Phakhodee, W.; Ritthiwigrom, T.; Cheenpracha, S.; Prawat, U.; Deachathai, S.; Machan, T.; Laphookhieo, S. Alkaloids from *Glycosmis cochinchinensis* twigs. *Phytochem. Lett.* **2013**, *6* (3), 337-339. DOI: 10.1016/j.phytol.2013.03.018.
- (77) Wouatsa, V. N. A.; Misra, L.; Kumar, S.; Prakash, O.; Khan, F.; Tchoumboungang, F.; Venkatesh, R. K. Aromatase and glycosyl transferase inhibiting acridone alkaloids from fruits of Cameroonian *Zanthoxylum* species. *Chem. Cent. J.* **2013**, *7* (1), 125. DOI: 10.1186/1752-153X-7-125.
- (78) Yang, Y.-Y.; Yang, W.; Zuo, W.-J.; Zeng, Y.-B.; Liu, S.-B.; Mei, W.-L.; Dai, H.-F. Two new acridone alkaloids from the branch of *Atalantia buxifolia* and their biological activity. *J. Asian Nat. Prod. Res.* **2013**, *15* (8), 899-904. DOI: 10.1080/10286020.2013.803073.
- (79) Dolabela, M. F.; Oliveira, S. G.; Nascimento, J. M.; Peres, J. M.; Wagner, H.; Póvoa, M. M.; de Oliveira, A. B. In vitro antiplasmodial activity of extract and constituents from *Esenbeckia febrifuga*, a plant traditionally used to treat malaria in the Brazilian Amazon. *Phytomedicine* **2008**, *15* (5), 367-372. DOI: 10.1016/j.phymed.2008.02.001.
- (80) dos Santos, D. A. P.; Vieira, P. C.; da Silva, M. F. G. F.; Fernandes, J. B.; Rattray, L.; Croft, S. L. Antiparasitic activities of acridone alkaloids from *Swinglea glutinosa* (Bl.) Merr. *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, *20* (4), 644-651, Article. DOI: 10.1590/s0103-50532009000400008 Scopus.
- (81) Tchinda, A. T.; Fuendjie, V.; Sajjad, A.; Matchawe, C.; Wafo, P.; Khan, S.; Tane, P.; Choudhary, M. I. Bioactive compounds from the fruits of *Zanthoxylum Leprieurii*. *Pharmacologyonline* **2009**, *1*, 406-415, Article. Scopus.
- (82) Benididir, M. A.; Le Borgne, E.; Iorga, B. I.; Loaëc, N.; Lozach, O.; Meijer, L.; Awang, K.; Litaudon, M. Acridone Alkaloids from *Glycosmis chlorosperma* as DYRK1A Inhibitors. *J. Nat. Prod.* **2014**, *77* (5), 1117-1122. DOI: 10.1021/np400856h.

- (83) Severino, R. P.; Guido, R. V. C.; Marques, E. F.; Brömme, D.; da Silva, M. F. d. G. F.; Fernandes, J. B.; Andricopulo, A. D.; Vieira, P. C. Acridone alkaloids as potent inhibitors of cathepsin V. *Bioorg. Med. Chem.* **2011**, *19* (4), 1477-1481. DOI: 10.1016/j.bmc.2010.12.056.
- (84) Koch, M. De l'acronycine aux dérivés de la benzo-[b]-acronycine, puissants agents antitumoraux. *Bull. Acad. Natl. Med.* **2007**, *191* (1), 83-93. DOI: 10.1016/S0001-4079(19)33117-6.
- (85) Tillequin, F. Rutaceous alkaloids as models for the design of novel antitumor drugs. *Phytochem. Rev.* **2007**, *6* (1), 65-79. DOI: 10.1007/s11101-006-9010-8.
- (86) Tian, W.; Yougnia, R.; Depauw, S.; Lansiaux, A.; David-Cordonnier, M.-H.; Pfeiffer, B.; Kraus-Berthier, L.; Léonce, S.; Pierré, A.; Dufat, H.; et al. Synthesis, Antitumor Activity, and Mechanism of Action of Benzo[b]chromeno[6,5-g][1,8]naphthyridin-7-one Analogs of Acronycine. *J. Med. Chem.* **2014**, *57* (24), 10329-10342. DOI: 10.1021/jm500927d.
- (87) Fukuzumi, S.; Ohkubo, K. Fluorescence Maxima of 10-Methylacridone–Metal Ion Salt Complexes: A Convenient and Quantitative Measure of Lewis Acidity of Metal Ion Salts. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (35), 10270-10271. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja026613o>.
- (88) Dinh, D. T.; Li, C.-Y.; Wu, M.-W.; Hsieh, C.-F.; Chen, X.-Y.; Chang, C.-C. An acridone based fluorescent dye for lipid droplet tracking and cancer diagnosis. *J. Photochem. Photobiol., B* **2024**, *258*, 113000. DOI: 10.1016/j.jphotobiol.2024.113000.
- (89) Bahr, N.; Tierney, E.; Reymond, J.-L. Highly photoresistant chemosensors using acridone as fluorescent label. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38* (9), 1489-1492. DOI: 10.1016/S0040-4039(97)00137-8.
- (90) Xia, Y.; Wang, L.; Li, J.; Chen, X.; Lan, J.; Yan, A.; Lei, Y.; Yang, S.; Yang, H.; Chen, J. A Ratiometric Fluorescent Bioprobe Based on Carbon Dots and Acridone Derivate for Signal Amplification Detection Exosomal microRNA. *Anal. Chem.* **2018**, *90* (15), 8969-8976. DOI: 10.1021/acs.analchem.8b01143.
- (91) Siddiqui, Q. T.; Awasthi, A. A.; Bhui, P.; Muneer, M.; Chandrakumar, K. R. S.; Bose, S.; Agarwal, N. Thermally Activated Delayed Fluorescence (Green) in Undoped Film and Exciplex Emission (Blue) in Acridone–Carbazole Derivatives for OLEDs. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (2), 1003-1014. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b08357.
- (92) Pander, P.; Swist, A.; Motyka, R.; Soloducho, J.; Dias, F. B.; Data, P. Thermally activated delayed fluorescence with a narrow emission spectrum and organic room temperature phosphorescence by controlling spin–orbit coupling and phosphorescence lifetime of metal-free organic molecules. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6* (20), 5434-5443. DOI: 10.1039/C8TC00175H.
- (93) Barhate, K. V.; Ahemad, M. A.; Dutta, J.; Bose, S.; Agarwal, N. Unveiling dual emission in powder form of acridone-amine derivatives and efficient OLEDs with 12% EQE. *J. Photochem. Photobiol., A* **2025**, *468*, 116468. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2025.116468.
- (94) Mei, Y.; Liu, D.; Li, J.; Wang, J. Accelerating PLQY and RISC rates in deep-blue TADF materials with the acridin-9(10H)-one acceptor by tuning the peripheral groups on carbazole donors. *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10* (43), 16524-16535. DOI: 10.1039/D2TC03448D.
- (95) Guzauskas, M.; Volyniuk, D.; Kulszewicz-Bajer, I.; Mahmoudi, M.; Lazauskas, A.; Jasinskas, V.; Gulbinas, V.; Pron, A.; Grazulevicius, J. V. Thermally Controllable Tuning of Emission Properties of Phenoxazine-Substituted Acridones as One Step Forward to Efficient Organic Light-Emitting Diodes Based on Crystalline Emitters. *Adv. Opt. Mater.* **2023**, *11* (24), 2301059. DOI: 10.1002/adom.202301059.
- (96) Mei, Y.; Liu, D.; Li, J.; Dong, R.; Ma, M.; Wei, W.; Lan, Y. Acridin-9(10H)-one-based blue thermally activated delayed fluorescence materials: improvement of color purity and efficiency stability. *Mater. Today Chem.* **2022**, *23*, 100645. DOI: 10.1016/j.mtchem.2021.100645.

- (97) Mei, Y.; Liu, D.; Li, J.; Wang, J. Thermally activated delayed fluorescence materials based on acridin-9(10H)-one acceptor for organic light-emitting diodes. *Dyes Pigment* **2022**, *207*, 110701. DOI: 10.1016/j.dyepig.2022.110701.
- (98) Mei, Y.; Liu, D.; Li, J.; Xu, M.; Wang, J.; Jin, J.; Xie, L.; Wan, H. Through-space interaction enables simultaneous enhancements of kr and kRISC in highly efficient spiro-acridine based thermally activated delayed fluorescence emitter with acridone acceptor. *Smart Mol.* **2024**, *n/a* (n/a), e20240055. DOI: 10.1002/smo.20240055.
- (99) Xu, J.; Wu, X.; Guo, J.; Zhao, Z.; Tang, B. Z. Sky-blue delayed fluorescence molecules based on pyridine-substituted acridone for efficient organic light-emitting diodes. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9* (43), 15505-15510. DOI: 10.1039/D1TC03937G.
- (100) Mei, Y.; Lan, Y.; Li, D.; Wang, J.; Xie, L.; Peng, X.; Li, J.; Liu, D.; Su, S.-J. Hydrogen bond boosts EQEs to 30+% for acridone-carbazole based deep-blue TADF emitters in simple-structure OLEDs. *Chem. Eng. J.* **2024**, *480*, 148351. DOI: 10.1016/j.cej.2023.148351.
- (101) Yu, J.-R.; Tan, H.-J.; Gao, X.-Q.; Wang, B.; Long, Z.-Q.; Liu, J.-L.; Lin, Z.-Z.; Li, X.-Y.; Zhu, Z.-L.; Jian, J.-X.; et al. Stepwise Toward Pure Blue Organic Light-Emitting Diodes by Synergetically Locking and Shielding Carbonyl/Nitrogen-Based MR-TADF Emitters. *Adv. Sci.* **2024**, *11* (28), 2401664. DOI: 10.1002/advs.202401664.
- (102) Liang, L.; Qu, C.; Fan, X.; Ye, K.; Zhang, Y.; Zhang, Z.; Duan, L.; Wang, Y. Carbonyl- and Nitrogen-Embedded Multi-Resonance Emitter with Ultra-Pure Green Emission and High Electroluminescence Efficiencies. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63* (4), e202316710. DOI: 10.1002/anie.202316710.
- (103) Yao, R.; Liu, D.; Wan, H.; Mei, Y.; Wang, J.; Cai, R.; Zhang, H.; Zhao, Y.; He, Z. Acridone-Based Host Materials for Green Phosphorescent and Thermally Activated Delayed Fluorescent OLEDs with Low-Efficiency Roll-Offs. *Chem. Eur. J.* **2022**, *28* (71), e202202269. DOI: 10.1002/chem.202202269.
- (104) Sharma, B. K.; Shaikh, A. M.; Agarwal, N.; Kamble, R. M. Synthesis, photophysical and electrochemical studies of acridone-amine based donor–acceptors for hole transport materials. *RSC Adv.* **2016**, *6* (21), 17129-17137. DOI: 10.1039/C5RA25115J.
- (105) Jin, Y.-y.; Fang, Q. Indole-Fused Acridone: Synthesis, Structures, Proton Transfer, and Hole-Transport Properties. *J. Org. Chem.* **2019**, *84* (7), 3832-3842. DOI: 10.1021/acs.joc.8b02939.
- (106) Deiters, E.; Gummy, F.; Bünzli, J.-C. G. Acridone-Benzimidazole Ring-Fused Ligands: A New Class of Sensitizers of Lanthanide Luminescence via Low-Energy Excitation. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010* (18), 2723-2734. DOI: 10.1002/ejic.200901148.
- (107) Dadabhoy, A.; Faulkner, S.; Sammes, P. G. Long wavelength sensitizers for europium(iii) luminescence based on acridone derivatives. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, (2), 348-357. DOI: 10.1039/B104541P.
- (108) Abdallah, M.; Le, H.; Hijazi, A.; Schmitt, M.; Graff, B.; Dumur, F.; Bui, T.-T.; Goubard, F.; Fouassier, J.-P.; Lalevée, J. Acridone derivatives as high performance visible light photoinitiators for cationic and radical photosensitive resins for 3D printing technology and for low migration photopolymer property. *Polymer* **2018**, *159*, 47-58. DOI: 10.1016/j.polymer.2018.11.021.
- (109) Meissner, J.; Kosper, B.; Marian, C. M.; Weinkauff, R. Lowest Triplet and Singlet States in N-Methylacridone and N,N'-Dimethylquinacridone: Theory and Experiment. *J. Phys. Chem. A* **2021**, *125* (40), 8777-8790. DOI: 10.1021/acs.jpca.1c05098.
- (110) Rai-Constapel, V.; Marian, C. M. Solvent tunable photophysics of acridone: a quantum chemical perspective. *RSC Adv.* **2016**, *6* (22), 18530-18537. DOI: 10.1039/C5RA27580F.

- (111) Siegmund, M.; Bendig, J. Die Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeuten von N-substituierten Acridonen. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1978**, *82* (10), 1061-1068. DOI: 10.1002/bbpc.19780821008.
- (112) Mitsui, M.; Ohshima, Y. Structure and Dynamics of 9(10H)-Acridone and Its Hydrated Clusters. I. Electronic Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104* (38), 8638-8648. DOI: 10.1021/jp001047+.
- (113) Mitsui, M.; Ohshima, Y.; Ishiuchi, S.-i.; Sakai, M.; Fujii, M. Structure and Dynamics of 9(10H)-Acridone and Its Hydrated Clusters. II. Structural Characterization of Hydrogen-Bonding Networks. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104* (38), 8649-8659. DOI: 10.1021/jp0010482.
- (114) Mitsui, M.; Ohshima, Y.; Kajimoto, O. Structure and Dynamics of 9(10H)-Acridone and Its Hydrated Clusters. III. Microscopic Solvation Effects on Nonradiative Dynamics. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104* (38), 8660-8670. DOI: 10.1021/jp001049u.
- (115) Jantz, M.; Klaverkamp, D.; Bendel, B.; Haj Hassani Sohi, T.; Polko, M.; Bunnemann, L.; Böhmer, T.; Putscher, M.; Marian, C. M.; Czekelius, C.; et al. Targeted fluorescence enhancement of acridones by hydrogen bonding in solution and solid state *J. Mater. Chem. C* **2026**. DOI: 10.1039/D5TC03885E.
- (116) Ullmann, F. Ueber eine neue Bildungsweise von Diphenylaminderivaten. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, *36* (2), 2382-2384. DOI: 10.1002/cber.190303602174.
- (117) Ullmann, F.; Wagner, C. Ueber Umsetzungen substituierter o-Chlorbenzoesäuren bei Gegenwart von Kupfer. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1907**, *355* (3), 359-371. DOI: 10.1002/jlac.19073550304.
- (118) Goldberg, I. Ueber Phenylirungen bei Gegenwart von Kupfer als Katalysator. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906**, *39* (2), 1691-1692. DOI: 10.1002/cber.19060390298.
- (119) Hartwig, J. F. Discovery and Understanding of Transition-Metal-Catalyzed Aromatic Substitution Reactions. *Synlett* **2006**, *2006* (09), 1283-1294. DOI: 10.1055/s-2006-939728.
- (120) Li, S.; Davies, P. W.; Shu, W. Modular synthesis of α -arylated carboxylic acids, esters and amides via photocatalyzed triple C–F bond cleavage of methyltrifluorides. *Chem. Sci.* **2022**, *13* (22), 6636-6641. DOI: 10.1039/D2SC01905A.
- (121) Montalvo-Quirós, S.; Taladriz-Sender, A.; Kaiser, M.; Dardonville, C. Antiprotozoal Activity and DNA Binding of Dicationic Acridones. *J. Med. Chem.* **2015**, *58* (4), 1940-1949. DOI: 10.1021/jm5018303.
- (122) Song, D.; Zhang, N.; Zhang, P.; Zhang, N.; Chen, W.; Zhang, L.; Guo, T.; Gu, X.; Ma, S. Design, synthesis and evaluation of novel 9-arylalkyl-10-methylacridinium derivatives as highly potent FtsZ-targeting antibacterial agents. *Eur. J. Med. Chem.* **2021**, *221*, 113480. DOI: 10.1016/j.ejmech.2021.113480.
- (123) Ding, D.; Jiang, H.; Ma, X.; Nash, J. J.; Kenttämaa, H. I. Effects of the Distance between Radical Sites on the Reactivities of Aromatic Biradicals. *J. Org. Chem.* **2020**, *85* (13), 8415-8428. DOI: 10.1021/acs.joc.0c00658.
- (124) Eberhard, J.; Peuntinger, K.; Fröhlich, R.; Guldi, D. M.; Mattay, J. Synthesis and Properties of Acridine and Acridinium Dye Functionalized Bis(terpyridine) Ruthenium(II) Complexes. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, *2018* (20-21), 2682-2700. DOI: 10.1002/ejoc.201800257.
- (125) Wilkins, L. C.; Kim, Y.; Little, E. D.; Gabbaï, F. P. Stabilized Carbenium Ions as Latent, Z-type Ligands. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58* (50), 18266-18270. DOI: 10.1002/anie.201911662.
- (126) Kancharla, P.; Dodean, R. A.; Li, Y.; Pou, S.; Pybus, B.; Melendez, V.; Read, L.; Bane, C. E.; Vesely, B.; Kreishman-Deitrick, M.; et al. Lead Optimization of Second-Generation

- Acridones as Broad-Spectrum Antimalarials. *J. Med. Chem.* **2020**, 63 (11), 6179-6202. DOI: 10.1021/acs.jmedchem.0c00539.
- (127) Rajendran, S.; Charbe, N. B.; Amnerkar, N. D.; Murugesan, A.; Khadse, S. C.; Palakurthi, S. S.; Chava, S. R.; Prabha, K.; Acevedo, R. Comprehensive Impact of Eaton's Reagent in Organic Synthesis: An Overview. *ChemistrySelect* **2025**, 10 (28), e02756. DOI: 10.1002/slct.202502756.
- (128) Eaton, P. E.; Carlson, G. R.; Lee, J. T. Phosphorus pentoxide-methanesulfonic acid. Convenient alternative to polyphosphoric acid. *J. Org. Chem.* **1973**, 38 (23), 4071-4073. DOI: 10.1021/jo00987a028.
- (129) Lehmstedt, K.; Schrader, K. Die Gewinnung von 1- und 3-substituierten Acridonen aus 3'-substituierten Diphenylaminocarbonsäuren-(2) (XVI. Mitteil. über Acridin). *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1937**, 70 (4), 838-849. DOI: 10.1002/cber.19370700443.
- (130) Di Fusco, M.; Quintavalla, A.; Trombini, C.; Lombardo, M.; Roda, A.; Guardigli, M.; Mirasoli, M. Preparation and Characterization of Thermochemiluminescent Acridine-Containing 1,2-Dioxetanes as Promising Ultrasensitive Labels in Bioanalysis. *J. Org. Chem.* **2013**, 78 (22), 11238-11246. DOI: 10.1021/jo401683r.
- (131) Lee, V. M.; Budyka, M. F. Synthesis and spectral properties of Azahetero-aromatic derivatives of 2-styrylanthracene. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2013**, 48 (10), 1477-1481. DOI: 10.1007/s10593-013-1160-1.
- (132) Yu, J.; Yang, H.; Jiang, Y.; Fu, H. Copper-Catalyzed Aerobic Oxidative C-H and C-C Functionalization of 1-[2-(Arylamino)aryl]ethanones Leading to Acridone Derivatives. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19 (13), 4271-4277. DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.201204169>.
- (133) Wu, H.; Zhang, Z.; Liu, Q.; Liu, T.; Ma, N.; Zhang, G. Syntheses of Acridones via Copper(II)-Mediated Relay Reactions from o-Aminoacetophenones and Arylboronic Acids. *Org. Lett.* **2018**, 20 (10), 2897-2901. DOI: 10.1021/acs.orglett.8b00957.
- (134) Meng, Z.; Zhao, R.; Li, X.; Ma, C.; Xie, C. Synthesis of acridones through the ring expansion of isatins with arynes oxidated by O₂ in air. *Tetrahedron* **2023**, 131, 133209. DOI: 10.1016/j.tet.2022.133209.
- (135) Zhao, J.; Larock, R. C. Synthesis of Xanthenes, Thioxanthenes, and Acridones by the Coupling of Arynes and Substituted Benzoates. *J. Org. Chem.* **2007**, 72 (2), 583-588. DOI: 10.1021/jo0620718.
- (136) Steingruber, H. S.; Mendioroz, P.; Castro, M. J.; Volpe, M. A.; Gerbino, D. C. A Novel Palladium-Based Heterogeneous Catalyst for Tandem Annulation: A Strategy for Direct Synthesis of Acridones. *Synthesis* **2022**, 55 (04), 692-706. DOI: 10.1055/s-0042-1751371.
- (137) Zheng, Z.; Dian, L.; Yuan, Y.; Zhang-Negrerie, D.; Du, Y.; Zhao, K. PhI(OAc)₂-Mediated Intramolecular Oxidative Aryl-Aldehyde Csp²-Csp² Bond Formation: Metal-Free Synthesis of Acridone Derivatives. *J. Org. Chem.* **2014**, 79 (16), 7451-7458. DOI: <https://doi.org/10.1021/jo5011697>.
- (138) Jiang, C.-Y.; Xie, H.; Huang, Z.-J.; Liang, J.-Y.; Huang, Y.-X.; Liang, Q.-P.; Zeng, J.-Y.; Zhou, B.; Zhang, S.-S.; Shu, B. Access to acridones by tandem copper(i)-catalyzed electrophilic amination/Ag(i)-mediated oxidative annulation of anthranils with arylboronic acids. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, 19 (39), 8487-8491. DOI: 10.1039/D1OB01586A.
- (139) Graebe, C.; Ullmann, F. Ueber o-Aminobenzophenon. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1896**, 291 (1-2), 8-16. DOI: 10.1002/jlac.18962910103.
- (140) Huang, P.-C.; Parthasarathy, K.; Cheng, C.-H. Copper-Catalyzed Intramolecular Oxidative C-H Functionalization and C-N Formation of 2-Aminobenzophenones: Unusual Pseudo-1,2-Shift of the Substituent on the Aryl Ring. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19 (2), 460-464. DOI: 10.1002/chem.201203859.

- (141) Zhou, W.; Liu, Y.; Yang, Y.; Deng, G.-J. Copper-catalyzed intramolecular direct amination of sp² C–H bonds for the synthesis of N-aryl acridones. *Chem. Commun.* **2012**, 48 (86), 10678–10680. DOI: 10.1039/C2CC35425J.
- (142) Wei, W.-T.; Sheng, J.-F.; Miao, H.; Luo, X.; Song, X.-H.; Yan, M.; Zou, Y. Transition-Metal-Free Synthesis of Acridones via Base-Mediated Intramolecular Oxidative C–H Amination. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, 360 (11), 2101–2106. DOI: 10.1002/adsc.201701579.
- (143) Baumert, A.; Schneider, G.; Gröger, D. Biosynthesis of Acridone Alkaloids. A Cell-Free System from *Ruta graveolens* Cell Suspension Cultures. *Z. Naturforsch. C* **1986**, 41 (1-2), 187–192. DOI: doi:10.1515/znc-1986-1-228 (accessed 2025-08-29).
- (144) Zhou, Y.; He, M.; Yi, T.; Chen, X.; Wang, M.; Liu, X.; Chen, X.; Zhang, S.; Hu, Y. Anionic Fries Rearrangement of ortho-Iodophenyl Carboxylate Initiated by Potassium Hydride. *Org. Lett.* **2025**, 27 (20), 5293–5298. DOI: 10.1021/acs.orglett.5c01537.
- (145) Wen, J.; Tang, S.; Zhang, F.; Shi, R.; Lei, A. Palladium/Copper Co-catalyzed Oxidative C–H/C–H Carbonylation of Diphenylamines: A Way To Access Acridones. *Org. Lett.* **2017**, 19 (1), 94–97. DOI: 10.1021/acs.orglett.6b03356.
- (146) Song, J.; Ding, K.; Sun, W.; Wang, S.; Sun, H.; Xiao, K.; Qian, Y.; Liu, C. Synthesis of acridones through palladium-catalyzed carbonylation of 2-bromo-diarylamines. *Tetrahedron Lett.* **2018**, 59 (30), 2889–2892. DOI: 10.1016/j.tetlet.2018.06.004.
- (147) Huang, J.; Guo, W.; Wu, W.; Yin, F.; Wang, H.; Tao, C.; Zhou, H.; Hu, W. Palladium-Catalyzed Dual C–H Carbonylation of Diarylamines Leading to Diversified Acridones under CO-Free Conditions. *J. Org. Chem.* **2024**, 89 (3), 2014–2023. DOI: 10.1021/acs.joc.3c02287.
- (148) Latimer, W. M.; Rodebush, W. H. POLARITY AND IONIZATION FROM THE STANDPOINT OF THE LEWIS THEORY OF VALENCE. *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, 42 (7), 1419–1433. DOI: 10.1021/ja01452a015.
- (149) Vinogradov, S. N.; Linnell, R. H. *Hydrogen Bonding*; Van Nostrand Reinhold, 1971.
- (150) Gilli, G.; Gilli, P. *The Nature of the Hydrogen Bond: Outline of a Comprehensive Hydrogen Bond Theory*; OUP Oxford, 2009.
- (151) Jeffrey, G. A. *An introduction to hydrogen bonding*; Oxford university press New York, 1997.
- (152) Grabowski, S. J. What Is the Covalency of Hydrogen Bonding? *Chem. Rev.* **2011**, 111 (4), 2597–2625. DOI: 10.1021/cr800346f.
- (153) Steiner, T. The Hydrogen Bond in the Solid State. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41 (1), 48–76. DOI: 10.1002/1521-3773(20020104)41:1<48::AID-ANIE48>3.0.CO;2-U.
- (154) Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry*; Cornell University Press, 1960.
- (155) Pylaeva, S. A.; Elgabarty, H.; Sebastiani, D.; Tolstoy, P. M. Symmetry and dynamics of FHF[−] anion in vacuum, in CD₂Cl₂ and in CCl₄. Ab initio MD study of fluctuating solvent–solute hydrogen and halogen bonds. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19 (38), 26107–26120. DOI: 10.1039/C7CP04493C.
- (156) Herschlag, D.; Pinney, M. M. Hydrogen Bonds: Simple after All? *Biochemistry* **2018**, 57 (24), 3338–3352. DOI: 10.1021/acs.biochem.8b00217.
- (157) Grabowski, S. J. Hydrogen bonding strength—measures based on geometric and topological parameters. *J. Phys. Org. Chem.* **2004**, 17 (1), 18–31. DOI: 10.1002/poc.685.
- (158) Liu, X.; Li, J.; Qiu, X.; Pan, Y. Organic Electroluminescent Materials Possessing Intra- and Intermolecular Hydrogen Bond Interactions: A Mini-Review. *Front. Chem.* **2022**, Volume 10 - 2022, Mini Review. DOI: 10.3389/fchem.2022.954419.

- (159) Qiu, X.; Xu, Y.; Wang, C.; Hanif, M.; Zhou, J.; Zeng, C.; Li, Y.; Jiang, Q.; Zhao, R.; Hu, D.; et al. Synergistic effects of hydrogen bonds and the hybridized excited state observed for high-efficiency, deep-blue fluorescent emitters with narrow emission in OLED applications. *J. Mater. Chem. C* **2019**, 7 (18), 5461-5467. DOI: 10.1039/C9TC00357F.
- (160) Zhou, H.; Li, T.; Xie, M.; Zhou, Y.; Sun, Q.; Zhang, S.-T.; Zhang, Y.; Yang, W.; Xue, S. Improving electron transportation and operational lifetime of full color organic light emitting diodes through a "weak hydrogen bonding cage" structure. *Chem. Sci.* **2024**, 15 (21), 8106-8111. DOI: 10.1039/D4SC00496E.
- (161) Thom, K. A. Direkte und sensibilisierte Untersuchung von aromatischen Carbonylen als neuartige OLED-Emitter. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2021. <https://docserv.uni-duesseldorf.de/servlets/DerivateServlet/Derivate-62905/Dissertation-Thom-final-pdf.a.pdf>.
- (162) Patellis, A.-M.; Galy, J.-P.; Kister, J.; Chicheportiche, R.; Elguero, J. Absorption and fluorescence properties of acridinones, thioacridinones, aminoacridines and related crown ethers. *J. Heterocycl. Chem.* **2001**, 38 (5), 1113-1118. DOI: 10.1002/jhet.5570380515.
- (163) Orda-Zgadaj, M.; Abraham, W. Photoswitchable Macrocycles Incorporating Acridane Moieties. *Synthesis* **2007**, 2007 (21), 3345-3356. DOI: <https://doi.org/10.1055/s-2007-990829>.
- (164) Wuttke, V. L. Synthese doppelt verbrückter Acridon-Harnstoff-Komplexe als Deep Blue-Emitter in OLED-Anwendungen. Heinrich-Heine-Universität, 2024.
- (165) Bunnett, J. F.; Zahler, R. E. Aromatic Nucleophilic Substitution Reactions. *Chem. Rev.* **1951**, 49 (2), 273-412. DOI: 10.1021/cr60153a002.
- (166) Wilson, W. R.; Anderson, R. F.; Denny, W. A. Hypoxia-selective antitumor agents. 1. Relationships between structure, redox properties and hypoxia-selective cytotoxicity for 4-substituted derivatives of nitracrine. *J. Med. Chem.* **1989**, 32 (1), 23-30. DOI: 10.1021/jm00121a006
- (167) Wang, Z. Ullmann Coupling. In *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*, 2010; pp 2842-2846.
- (168) Bruggink, A.; McKillop, A. A study of the copper-catalysed direct arylation of β -dicarbonyl compounds with 2-bromobenzoic acids. *Tetrahedron* **1975**, 31 (20), 2607-2619. DOI: 10.1016/0040-4020(75)80278-X.
- (169) Joshi-Pangu, A.; Lévesque, F.; Roth, H. G.; Oliver, S. F.; Campeau, L.-C.; Nicewicz, D.; DiRocco, D. A. Acridinium-Based Photocatalysts: A Sustainable Option in Photoredox Catalysis. *J. Org. Chem.* **2016**, 81 (16), 7244-7249. DOI: 10.1021/acs.joc.6b01240.
- (170) Roussel, J.; Kashyap, S.; Banerjee, S.; Lomberget, T.; Hallé, F. Benzamide Derivatives of Thioacridine as DYRK2 and DYRK3 Dual Inhibitors. *ChemMedChem* **2025**, 20 (12), e202500122. DOI: 10.1002/cmdc.202500122.
- (171) Wang, Z. Jourdan-Ullmann Reaction. In *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*, 2010; pp 1569-1575.
- (172) Popp, F. D.; McEwen, W. E. Polyphosphoric Acids As A Reagent In Organic Chemistry. *Chem. Rev.* **1958**, 58 (2), 321-401. DOI: 10.1021/cr50020a004.
- (173) Wang, Z. Friedel-Crafts Acylation. In *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*, 2010; pp 1126-1130.
- (174) Sumita, A.; Otani, Y.; Ohwada, T. Chemoselective generation of acyl phosphates, acylium ion equivalents, from carboxylic acids and an organophosphate ester in the presence of a Brønsted acid. *Chem. Commun.* **2017**, 53 (9), 1482-1485. DOI: 10.1039/C6CC09618B.
- (175) Yang, Q.; Sheng, M.; Huang, Y. Potential Safety Hazards Associated with Using N,N-Dimethylformamide in Chemical Reactions. *Org. Process Res. Dev.* **2020**, 24 (9), 1586-1601. DOI: 10.1021/acs.oprd.0c00330.

- (176) Yang, Q.; Sheng, M.; Henkelis, J. J.; Tu, S.; Wiensch, E.; Zhang, H.; Zhang, Y.; Tucker, C.; Ejeh, D. E. Explosion Hazards of Sodium Hydride in Dimethyl Sulfoxide, N,N-Dimethylformamide, and N,N-Dimethylacetamide. *Org. Process Res. Dev.* **2019**, *23* (10), 2210-2217. DOI: 10.1021/acs.oprd.9b00276.
- (177) Stopka, T.; Marzo, L.; Zurro, M.; Janich, S.; Würthwein, E.-U.; Daniliuc, C. G.; Alemán, J.; Mancheño, O. G. Oxidative C–H Bond Functionalization and Ring Expansion with TMSCHN2: A Copper(I)-Catalyzed Approach to Dibenzoxepines and Dibenzoazepines. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (17), 5049-5053. DOI: 10.1002/anie.201411726.
- (178) Vu, T. B. C.; Kalkman, I.; Meerts, W. L.; Brand, C.; Svartsov, Y. N.; Wiedemann, S.; Weinkauf, R.; Schmitt, M. The conformational landscape of 5-methoxytryptamine studied by rotationally resolved fluorescence spectroscopy and resonant ionization spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11* (14), 2433-2440. DOI: 10.1039/B819469F.
- (179) Wilke, M.; Brand, C.; Wilke, J.; Schmitt, M. Influence of the position of the methoxy group on the stabilities of the syn and anti conformers of 4-, 5-, and 6-methoxyindole. *J. Mol. Spectrosc.* **2017**, *337*, 137-144. DOI: 10.1016/j.jms.2017.04.009.
- (180) Rurack, K.; Spieles, M. Fluorescence Quantum Yields of a Series of Red and Near-Infrared Dyes Emitting at 600–1000 nm. *Anal. Chem.* **2011**, *83* (4), 1232-1242. DOI: 10.1021/ac101329h.
- (181) Ghasemi, B.; Ševčík, J.; Nádaždy, V.; Végső, K.; Šiffalovič, P.; Urbánek, P.; Kuřitka, I. Thickness Dependence of Electronic Structure and Optical Properties of F8BT Thin Films. *Polymers* **2022**, *14* (3), 641. DOI: 10.3390/catal10101103.
- (182) Hu, P.; Primrose, W. L.; Hudson, Z. M. Polymer Dots Exhibiting Multi-Resonant Thermally Activated Delayed Fluorescence for Cellular Imaging. *Adv. Opt. Mater.* **2025**, *13* (23), 2403409. DOI: 10.1002/adom.202403409.
- (183) Mucher, P. Synthese N-alkylierter Acridone für potenzielle OLED-Anwendungen. Heinrich-Heine-Universität, 2024.
- (184) Kitazume, T.; Shreeve, J. n. M. Two stable sulfuranes, (CF₃)₂S (OCF₃)₂ and (CF₃O)₂SCF₂S (OCF₃)₂CF₂. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99* (12), 4194-4196.
- (185) Liu, S.; Pestano, J. P. C.; Wolf, C. Regioselective Copper-Catalyzed C–N and C–S Bond Formation Using Amines, Thiols and Halobenzoic Acids. *Synthesis* **2007**, *2007* (22), 3519-3527. DOI: 10.1055/s-2007-990875.
- (186) Fui, C. J.; Sarjadi, M. S.; Sarkar, S. M.; Rahman, M. L. Recent Advancement of Ullmann Condensation Coupling Reaction in the Formation of Aryl-Oxygen (C–O) Bonding by Copper-Mediated Catalyst. *Catalysts* **2020**, *10* (10), 1103. DOI: 10.3390/catal10101103.
- (187) Chen, J.; Zhang, Y.; Yang, L.; Zhang, X.; Liu, J.; Li, L.; Zhang, H. A practical palladium catalyzed dehalogenation of aryl halides and α-haloketones. *Tetrahedron* **2007**, *63* (20), 4266-4270. DOI: 10.1016/j.tet.2007.03.061.
- (188) Girisha, H. R.; Srinivasa, G. R.; Gowda, D. C. A simple and environmentally friendly method for the synthesis of N-phenylanthranilic acid derivatives. *J. Chem. Res.* **2006**, *2006* (5), 342-344. DOI: 10.3184/030823406777411098.
- (189) Móczár, I.; Peragovics, Á.; Baranyai, P.; Tóth, K.; Huszthy, P. Synthesis and fluorescence studies of novel bis(azacrown ether) type chemosensors containing an acridinone unit. *Tetrahedron* **2010**, *66* (16), 2953-2960. DOI: 10.1016/j.tet.2010.02.076.
- (190) Cao, Y.-X.; Zhu, G.; Li, Y.; Le Breton, N.; Gurlaouen, C.; Choua, S.; Boixel, J.; Jacquot de Rouville, H.-P.; Soulé, J.-F. Photoinduced Arylation of Acridinium Salts: Tunable Photoredox Catalysts for C–O Bond Cleavage. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144* (13), 5902-5909. DOI: 10.1021/jacs.1c12961.

- (191) Zarycz, M. N. C.; Fonseca Guerra, C. NMR ^1H -Shielding Constants of Hydrogen-Bond Donor Reflect Manifestation of the Pauli Principle. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9* (13), 3720-3724. DOI: 10.1021/acs.jpclett.8b01502.
- (192) Lippert, K. M.; Hof, K.; Gerbig, D.; Ley, D.; Hausmann, H.; Guenther, S.; Schreiner, P. R. Hydrogen-Bonding Thiourea Organocatalysts: The Privileged 3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl Group. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012* (30), 5919-5927. DOI: 10.1002/ejoc.201200739.
- (193) Ehrhard, A. A.; Jäger, S.; Malm, C.; Basaran, S.; Hunger, J. CF_3 -groups critically enhance the binding of thiourea catalysts to ketones – a NMR and FT-IR study. *J. Mol. Liq.* **2019**, *296*, 111829. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111829.
- (194) Amendola, V.; Fabbrizzi, L.; Mosca, L. Anion recognition by hydrogen bonding: urea-based receptors. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (10), 3889-3915, 10.1039/B822552B. DOI: 10.1039/B822552B.
- (195) Zheng, W.; Fu, Y.; Liu, L.; Guo, Q. Hydrogen Bonding Interaction between Ureas or Thioureas and Carbonyl Compounds. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2007**, *23* (7), 1018-1024. DOI: 10.1016/S1872-1508(07)60057-6.
- (196) Hunter, C. A. Quantifying Intermolecular Interactions: Guidelines for the Molecular Recognition Toolbox. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43* (40), 5310-5324. DOI: 10.1002/anie.200301739.
- (197) Meredith, N. Y.; Borsley, S.; Smolyar, I. V.; Nichol, G. S.; Baker, C. M.; Ling, K. B.; Cockroft, S. L. Dissecting Solvent Effects on Hydrogen Bonding. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61* (30), e202206604. DOI: 10.1002/anie.202206604.
- (198) Ware, W. R. Oxygen quenching of fluorescence in solution: an experimental study of the diffusion process. *J. Phys. Chem.* **1962**, *66* (3), 455-458. DOI: 10.1021/j100809a020.
- (199) Kirchnerová, J.; Cave, G. C. B. The solubility of water in low-dielectric solvents. *Can. J. Chem.* **1976**, *54* (24), 3909-3916. DOI: 10.1139/v76-562.
- (200) Taha, M.; Lee, M.-J. TES buffer-induced phase separation of aqueous solutions of several water-miscible organic solvents at 298.15 K: Phase diagrams and molecular dynamic simulations. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138* (24). DOI: 10.1063/1.4809995 (accessed 9/15/2025).
- (201) McOmie, J. F. W.; Watts, M. L.; West, D. E. Demethylation of aryl methyl ethers by boron tribromide. *Tetrahedron* **1968**, *24* (5), 2289-2292. DOI: 10.1016/0040-4020(68)88130-X.
- (202) Kosak, T. M.; Conrad, H. A.; Korich, A. L.; Lord, R. L. Ether Cleavage Re-Investigated: Elucidating the Mechanism of BBr_3 -Facilitated Demethylation of Aryl Methyl Ethers. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *2015* (34), 7460-7467. DOI: 10.1002/ejoc.201501042.
- (203) El Sayed, S.; Milani, M.; Milanese, C.; Licchelli, M.; Martínez-Mañez, R.; Sancenón, F. Anions as Triggers in Controlled Release Protocols from Mesoporous Silica Nanoparticles Functionalized with Macrocyclic Copper(II) Complexes. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22* (39), 13935-13945. DOI: 10.1002/chem.201601024.
- (204) Wang, Z. Staudinger Reaction. In *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*, 2010; pp 2642-2646.
- (205) Morozov, A. V.; Kortemme, T.; Tsemekhman, K.; Baker, D. Close agreement between the orientation dependence of hydrogen bonds observed in protein structures and quantum mechanical calculations. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2004**, *101* (18), 6946-6951. DOI: 10.1073/pnas.0307578101.
- (206) Hubbard, T. A.; Brown, A. J.; Bell, I. A. W.; Cockroft, S. L. The Limit of Intramolecular H-Bonding. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (46), 15114-15117. DOI: 10.1021/jacs.6b09130.
- (207) Böhmer, T. Theoretical Modeling of Vibronic Transitions in OLED Emitters: From Method Development to Application. Heinrich-Heine-Universität, 2025.

https://www.theochem.hhu.de/fileadmin/redaktion/Fakultaeten/Mathematisch-Naturwissenschaftliche_Fakultaet/Chemie/Theo_Chem/Abschlussarbeiten/Boehmer.Tobias.Diss.pdf.

(208) Stojanović, M.; Aleksić, J.; Baranac-Stojanović, M. The effect of steric repulsion on the torsional potential of n-butane: a theoretical study. *Tetrahedron* **2015**, *71* (32), 5119-5123. DOI: 10.1016/j.tet.2015.06.002.

(209) Blom, C. E.; Günthard, H. H. Rotational isomerism in methyl formate and methyl acetate; a low-temperature matrix infrared study using thermal molecular beams. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *84* (2), 267-271. DOI: 10.1016/0009-2614(81)80342-9.

(210) Pertsin, A. J.; Grunze, M.; Garbuzova, I. A. Low-Energy Configurations of Methoxy Triethylene Glycol Terminated Alkanethiol Self-Assembled Monolayers and Their Relevance to Protein Adsorption. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102* (25), 4918-4926. DOI: 10.1021/jp9806617.

(211) Kocieński, P. J. 4.3 Alkyl Ethers (II). In *Protecting Groups*, 3rd Edition ed.; Georg Thieme Verlag KG, 2005; DOI: 10.1055/b-0035-108264.

(212) Mandal, P. K.; McMurray, J. S. Pd-C-Induced Catalytic Transfer Hydrogenation with Triethylsilane. *J. Org. Chem.* **2007**, *72* (17), 6599-6601. DOI: 10.1021/jo0706123.

(213) Batesky, D. C.; Goldfogel, M. J.; Weix, D. J. Removal of Triphenylphosphine Oxide by Precipitation with Zinc Chloride in Polar Solvents. *J. Org. Chem.* **2017**, *82* (19), 9931-9936. DOI: 10.1021/acs.joc.7b00459.

(214) Vichet, A.; Patellis, A.-M.; Galy, J.-P.; Galy, A.-M.; Barbe, J.; Elguero, J. Crown Ethers Derived from 2,7-Dihydroxyacridine and 2,7-Dihydroxyacridan-9-one. *J. Org. Chem.* **1994**, *59* (18), 5156-5161. DOI: 10.1021/jo00097a016.

(215) Kreutzberger, A.; Tantawy, A. Antivirale wirkstoffe, XIX [1] N-(2-adamantyl)-N'-(fluoraryl)harnstoffe und -thioharnstoffe. *J. Fluor. Chem.* **1981**, *18* (2), 177-183. DOI: 10.1016/S0022-1139(00)82314-3.

(216) Babad, H.; Zeiler, A. G. Chemistry of phosgene. *Chem. Rev.* **1973**, *73* (1), 75-91. DOI: 10.1021/cr60281a005.

(217) Staab, H. A. Reaktionsfähige Heterocyclische Diamide Der Kohlensäure. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1957**, *609* (1), 75-83. DOI: 10.1002/jlac.19576090108.

(218) Ghosh, A. K.; Brindisi, M. Urea Derivatives in Modern Drug Discovery and Medicinal Chemistry. *J. Med. Chem.* **2020**, *63* (6), 2751-2788. DOI: 10.1021/acs.jmedchem.9b01541.

(219) Rosés, M.; Rived, F.; Bosch, E. Dissociation constants of phenols in methanol–water mixtures. *J. Chromatogr. A* **2000**, *867* (1), 45-56. DOI: 10.1016/S0021-9673(99)01139-5.

(220) Norberg, T.; Kallin, E.; Blixt, O. Reversible derivatization of sugars with carbobenzyloxy groups and use of the derivatives in solution-phase enzymatic oligosaccharide synthesis. *Carbohydr. Res.* **2021**, *502*, 108272. DOI: 10.1016/j.carres.2021.108272.

(221) Dodean, R. A.; Kancharla, P.; Li, Y.; Melendez, V.; Read, L.; Bane, C. E.; Vesely, B.; Kreishman-Deitrick, M.; Black, C.; Li, Q.; et al. Discovery and Structural Optimization of Acridones as Broad-Spectrum Antimalarials. *J. Med. Chem.* **2019**, *62* (7), 3475-3502. DOI: 10.1021/acs.jmedchem.8b01961.

(222) Iwama, Y.; Noro, T.; Okano, K.; Cho, H.; Tokuyama, H. Formation of xanthone oxime and related compounds using a combination of tert-butyl nitrite and potassium hexamethyldisilazide. *Heterocycles* **2014**, *88*, 1433-1444. DOI: 10.3987/COM-13-S(S)110.

(223) Jo Yukihiro, I. S. Organic Silicon Compound, and rubber composition including the same. 2020.

- (224) Wales, S. M.; Morris, D. T. J.; Clayden, J. Reversible Capture and Release of a Ligand Mediated by a Long-Range Relayed Polarity Switch in a Urea Oligomer. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144* (7), 2841-2846. DOI: 10.1021/jacs.1c11928.
- (225) Chang, J.-C.; Tseng, S.-H.; Lai, C.-C.; Liu, Y.-H.; Peng, S.-M.; Chiu, S.-H. Mechanically interlocked daisy-chain-like structures as multidimensional molecular muscles. *Nat. Chem.* **2017**, *9* (2), 128-134. DOI: 10.1038/nchem.2608.
- (226) Saikia, R. A.; Talukdar, K.; Pathak, D.; Sarma, B.; Thakur, A. J. Utilization of Aryl(TMP)iodonium Salts for Copper-Catalyzed N-Arylation of Isatoic Anhydrides: An Avenue to Fenamic Acid Derivatives and N,N'-Diarylindazol-3-ones. *J. Org. Chem.* **2023**, *88* (6), 3567-3581. DOI: 10.1021/acs.joc.2c02762.
- (227) Zhou, W.; Yang, Y.; Liu, Y.; Deng, G.-J. Copper-catalyzed C–C bond cleavage and intramolecular cyclization: an approach toward acridones. *Green Chem.* **2013**, *15* (1), 76-80. DOI: 10.1039/C2GC36502B.
- (228) Li, X.-A.; Wang, H.-L.; Yang, S.-D. Sc(OTf)₃-Catalyzed Dehydrogenative Cyclization for Synthesis of N-Methylacridones. *Org. Lett.* **2013**, *15* (8), 1794-1797. DOI: 10.1021/ol400371h.
- (229) Kennedy, J. P.; Brogan, J. T.; Lindsley, C. W. Total Synthesis and Biological Evaluation of the Marine Bromopyrrole Alkaloid Dispyrin: Elucidation of Discrete Molecular Targets with Therapeutic Potential. *J. Nat. Prod.* **2008**, *71* (10), 1783-1786. DOI: 10.1021/np800339e.
- (230) Magoulas, G. E.; Afroudakis, P.; Georgikopoulou, K.; Roussaki, M.; Borsari, C.; Fotopoulou, T.; Santarem, N.; Barrias, E.; Tejera Nevado, P.; Hachenberg, J.; et al. Design, Synthesis and Antiparasitic Evaluation of Click Phospholipids. *Molecules* **2021**, *26* (14), 4204. DOI: 10.3390/molecules26144204.
- (231) Liu, F.; Zhong, J.; Li, S.; Li, M.; Wu, L.; Wang, Q.; Mao, J.; Liu, S.; Zheng, B.; Wang, M.; et al. Total Syntheses of (R)-Strongylodiols C and D. *J. Nat. Prod.* **2016**, *79* (1), 244-247. DOI: 10.1021/acs.jnatprod.5b00713.
- (232) Nilsen, A.; England, P. M. A Subtype-Selective, Use-Dependent Inhibitor of Native AMPA Receptors. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (16), 4902-4903. DOI: 10.1021/ja0705801.
- (233) Murthi, K. K.; Köstler, R.; Smith, C.; Brandstetter, T.; Kluge, A. F. Derivatives of squaric acid with anti-proliferative activity. Google Patents: 2013.
- (234) Ayinde, O. R.; Sharpe, C.; Stahl, E.; Tokarski, R. J., II; Lerma, J. R.; Muthusamy, N.; Byrd, J. C.; Fuchs, J. R. Examination of the Impact of Triazole Position within Linkers on Solubility and Lipophilicity of a CDK9 Degradator Series. *ACS Med. Chem. Lett.* **2023**, *14* (7), 936-942. DOI: 10.1021/acsmedchemlett.3c00082.
- (235) McKay, A. F.; Tarlton, E. J.; Petri, S. I.; Steyermark, P. R.; Mosley, M. A. Amino Acids. V. 1,3-Di-(l-carboxyalkyl)-thioureas and Their Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80* (6), 1510-1517. DOI: 10.1021/ja01539a058.
- (236) Abellán-Flos, M.; Tanç, M.; Supuran, C. T.; Vincent, S. P. Exploring carbonic anhydrase inhibition with multimeric coumarins displayed on a fullerene scaffold. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13* (27), 7445-7451. DOI: 10.1039/C5OB01005E.
- (237) Ohkubo, K.; Mizushima, K.; Iwata, R.; Souma, K.; Suzuki, N.; Fukuzumi, S. Simultaneous production of p-tolualdehyde and hydrogen peroxide in photocatalytic oxygenation of p-xylene and reduction of oxygen with 9-mesityl-10-methylacridinium ion derivatives. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (4), 601-603. DOI: 10.1039/B920606J.
- (238) Xing, J.-F.; Zheng, M.-L.; Chen, W.-Q.; Dong, X.-Z.; Takeyasu, N.; Tanaka, T.; Zhao, Z.-S.; Duan, X.-M.; Kawata, S. C 2v symmetrical two-photon polymerization initiators with anthracene core: synthesis, optical and initiating properties. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (45), 15785-15792. DOI: 10.1039/C2CP42512B.

- (239) Dakanali, M.; Do, T. H.; Horn, A.; Chongchivivat, A.; Jarusreni, T.; Lichlyter, D.; Guizzunti, G.; Haidekker, M. A.; Theodorakis, E. A. Self-calibrating viscosity probes: Design and subcellular localization. *Bioorg. Med. Chem.* **2012**, *20* (14), 4443-4450. DOI: 10.1016/j.bmc.2012.05.026.
- (240) Geiger, T. M.; Walz, M.; Meyners, C.; Kuehn, A.; Dreizler, J. K.; Sugiarto, W. O.; Maciel, E. V. S.; Zheng, M.; Lermyte, F.; Hausch, F. Discovery of a Potent Proteolysis Targeting Chimera Enables Targeting the Scaffolding Functions of FK506-Binding Protein 51 (FKBP51). *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63* (3). DOI: 10.1002/anie.202309706.
- (241) Kohl, F.; Schmitz, J.; Furtmann, N.; Schulz-Fincke, A.-C.; Mertens, M. D.; Küppers, J.; Benkhoff, M.; Tobiasch, E.; Bartz, U.; Bajorath, J.; et al. Design, characterization and cellular uptake studies of fluorescence-labeled prototypic cathepsin inhibitors. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13* (41), 10310-10323. DOI: 10.1039/C5OB01613D.
- (242) Piątek, P. A selective chromogenic chemosensor for carboxylate salt recognition. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (16), 4745-4747. DOI: 10.1039/C0CC05537A.
- (243) Yadav, B.; Baire, B. An Acid Promoted, Domino Approach for the Selective Synthesis of Spirocyclic Systems#. *Adv. Synth. Catal.* **2022**, *364* (24), 4305-4309. DOI: 10.1002/adsc.202201030.
- (244) De Cola, C.; Manicardi, A.; Corradini, R.; Izzo, I.; De Riccardis, F. Carboxyalkyl peptoid PNAs: synthesis and hybridization properties. *Tetrahedron* **2012**, *68* (2), 499-506. DOI: 10.1016/j.tet.2011.11.017.

8 Anhang

8.1 Zusätzliche Abbildungen und Tabellen

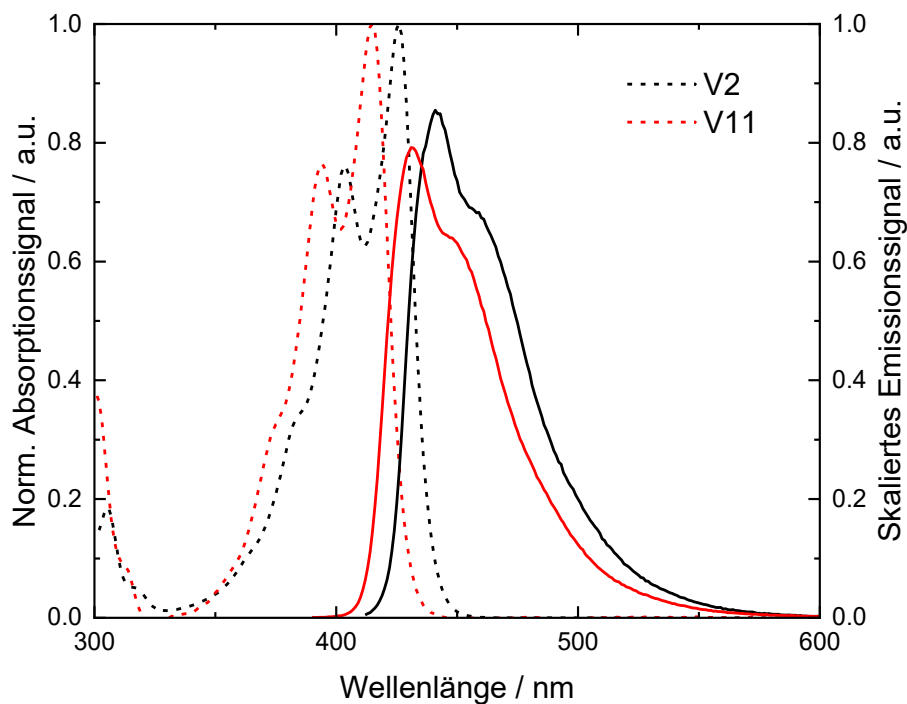


Abbildung 66: Normierte Absorptions- (gestrichelte Linie) und Fluoreszenzspektren (normiert, durchgezogene Linie) von **V2** (schwarz), **V11** (rot) in desoxygeniertem Toluol.

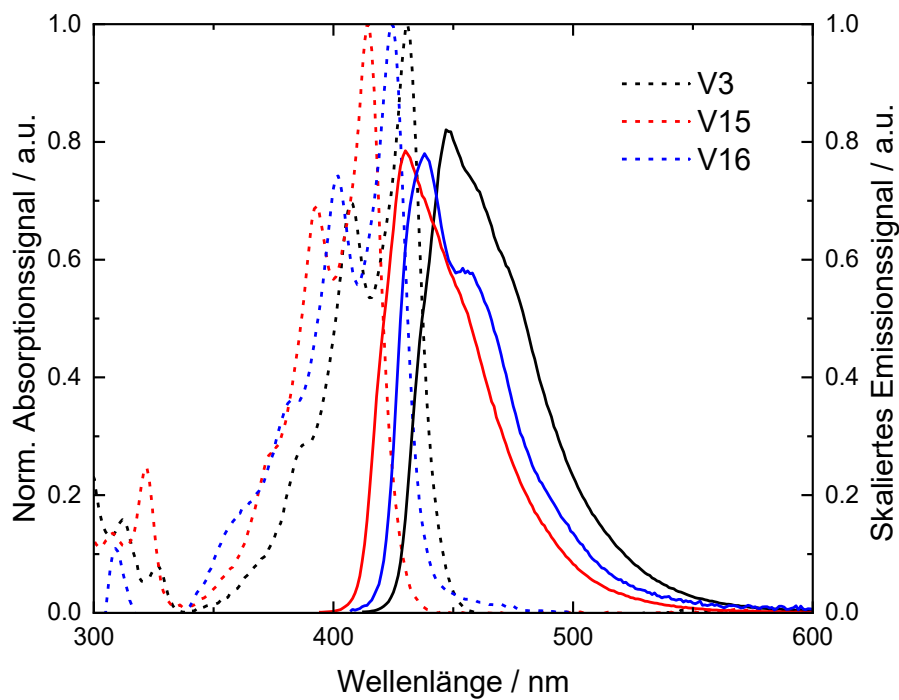


Abbildung 67: Normierte Absorptions- (normiert, gestrichelte Linie) und Fluoreszenzspektren (skaliert, durchgezogene Linie) von **V3** (schwarz), **V15** (rot) und **V16** (blau) in desoxygeniertem Toluol.

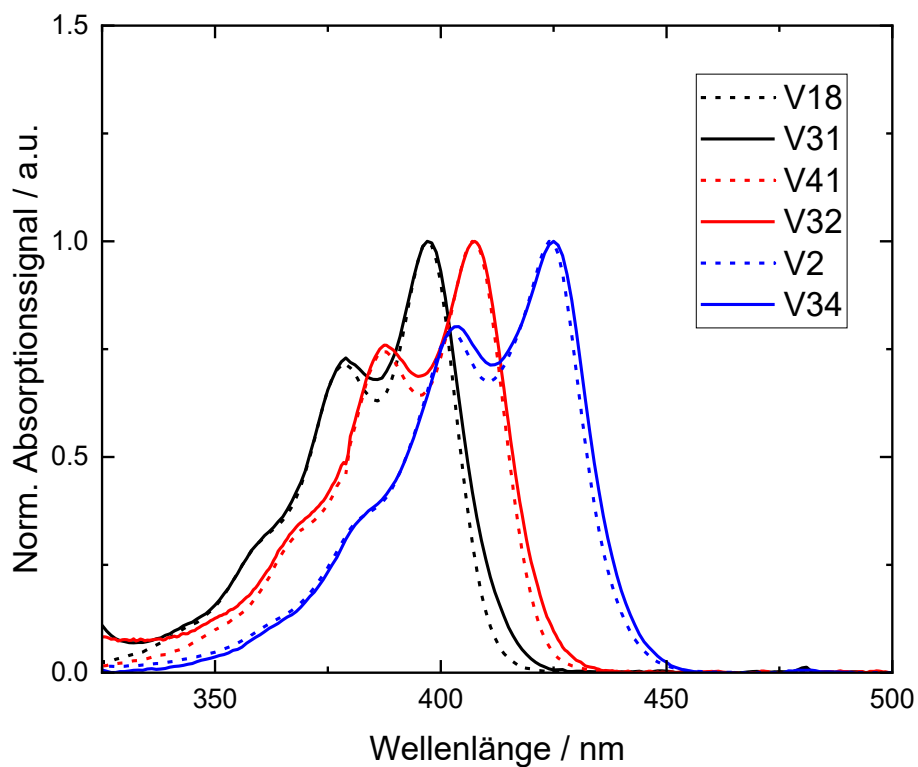


Abbildung 68: Normierte Absorptionsspektren der Referenz-Emitter **V18** (schwarz), **V41** (rot) und **V2** (blau) sowie der Verbindungen mit *tert*-Butyl-Harnstoff-Substituent **V31** (schwarz), **V32** (rot) und **V34** (blau) in desoxygeniertem THF.

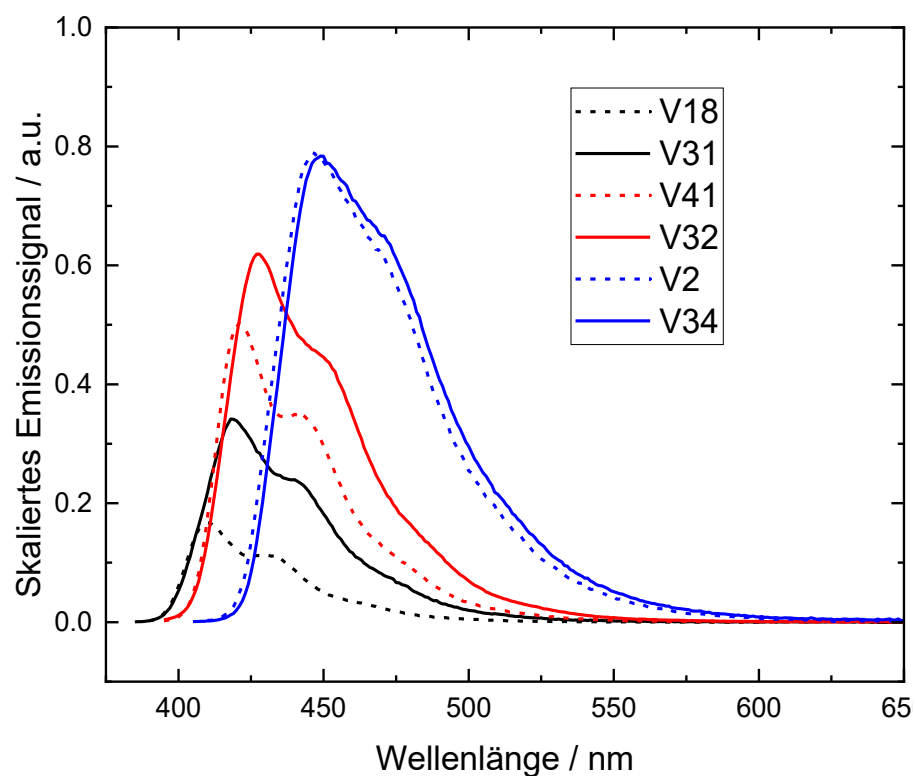


Abbildung 69: Fluoreszenzspektren der Referenz-Emitter **V18** (schwarz), **V41** (rot) und **V2** (blau) sowie der Verbindungen mit *tert*-Butyl-Harnstoff-Substituent **V31** (schwarz), **V32** (rot) und **V34** (blau) in desoxygeniertem THF. Alle Emissionsmaxima wurden auf die jeweilige FQY skaliert.

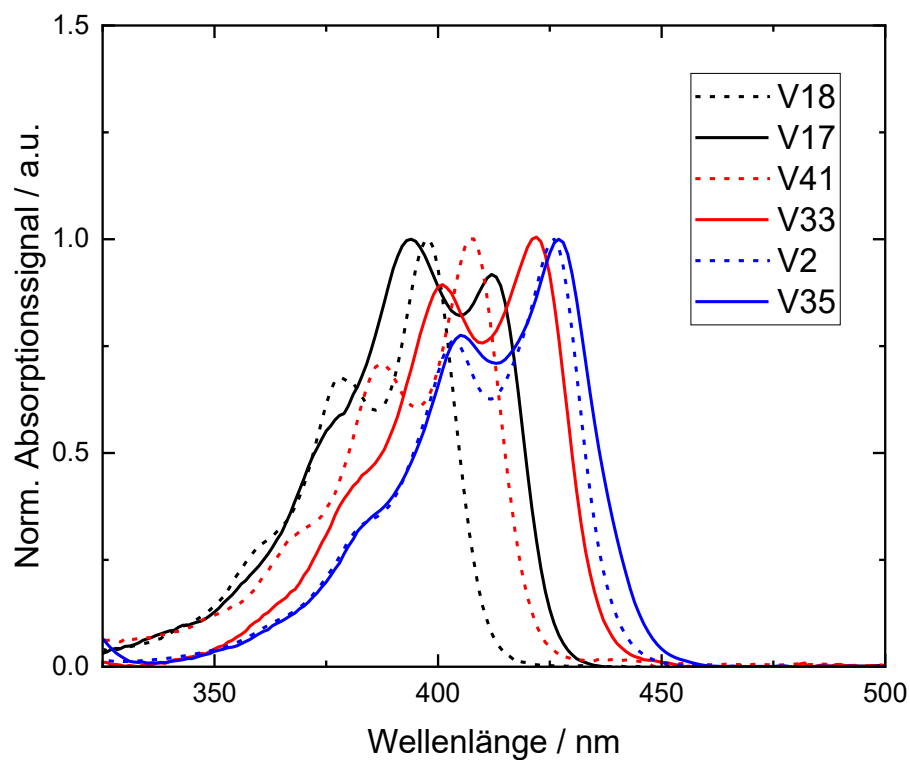


Abbildung 70: Normierte Absorptionsspektren der Referenz-Emitter **V18** (schwarz), **V41** (rot) und **V2** (blau) sowie der Verbindungen mit (3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)-Harnstoff-Substituent **V17** (schwarz), **V33** (rot) und **V35** (blau) in Toluol.

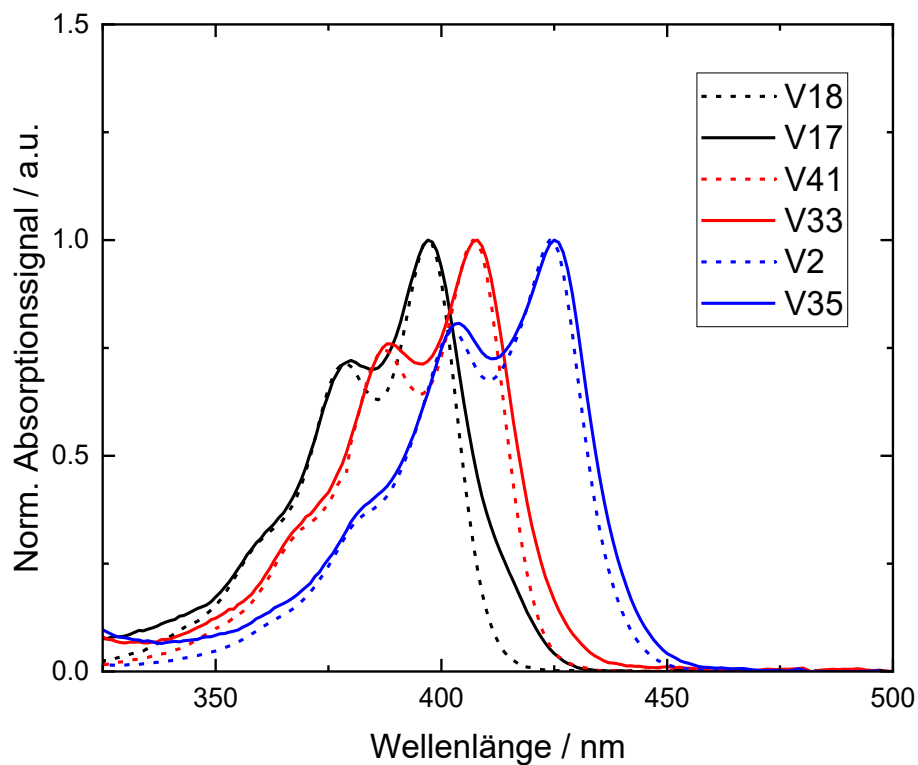


Abbildung 71: Normierte Absorptionsspektren der Referenz-Emitter **V18** (schwarz), **V41** (rot) und **V2** (blau) sowie der Verbindungen mit (3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)-Harnstoff-Substituent **V17** (schwarz), **V33** (rot) und **V35** (blau) in THF.

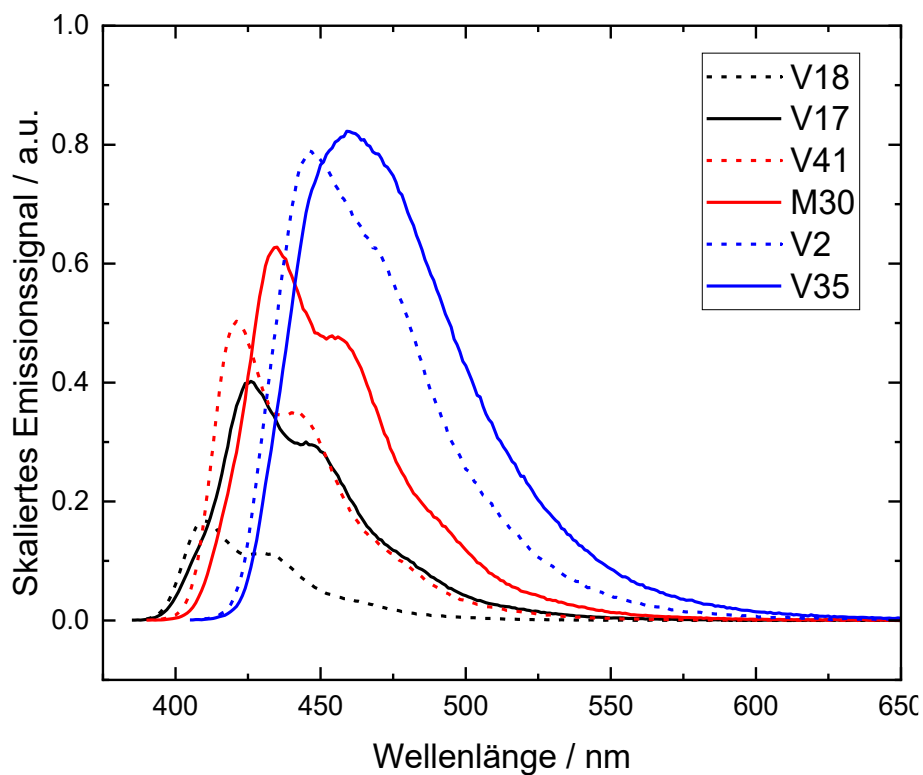


Abbildung 72: Fluoreszenzspektren der Referenz-Emitter **V18** (schwarz), **V41** (rot) und **V2** (blau) sowie der Verbindungen mit *tert*-butyl-Harnstoff-Substituent **V17** (schwarz), **V33** (rot) und **V35** (blau) in desoxygeniertem THF. Alle Emissionsmaxima wurden auf die jeweilige FQY skaliert.

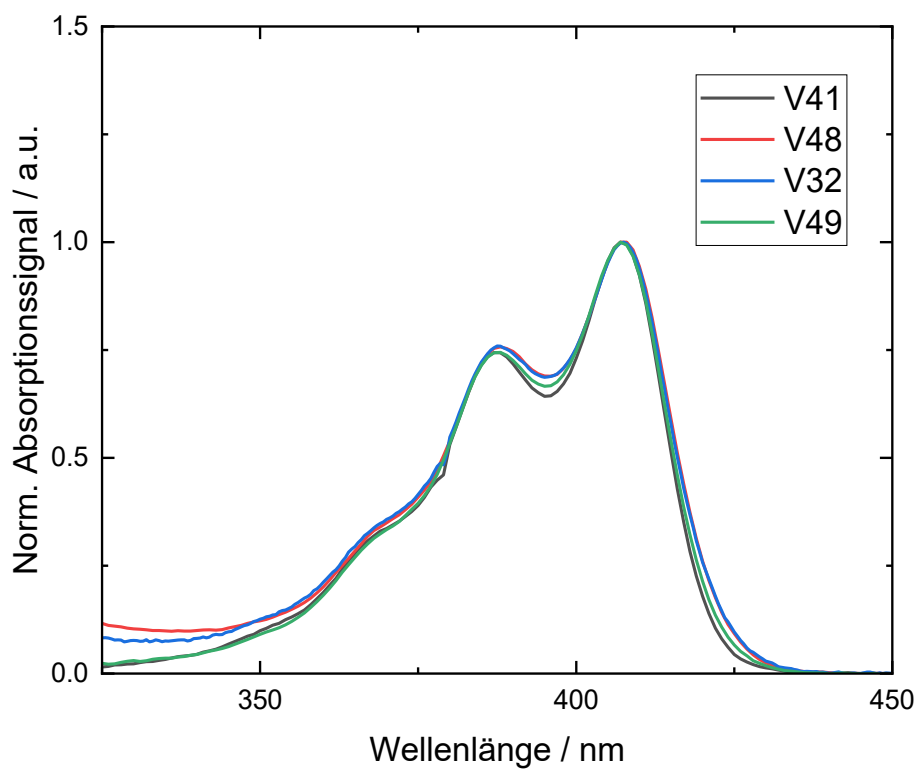


Abbildung 73: Normiertes Absorptionsspektrum des fluorinierten Referenz-Emitters **V41** (schwarz) sowie den fluorierten Verbindungen mit verschiedenen Kettenlängen **V48** (rot), **V32** (blau) und **V49** (grün) in THF.

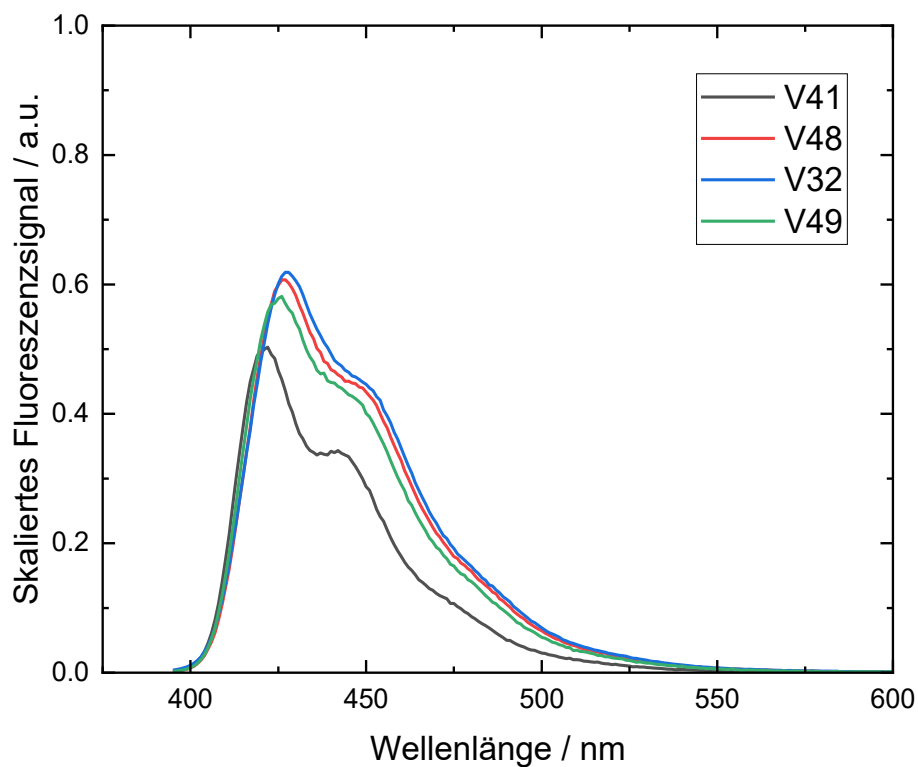


Abbildung 74: Fluoreszenzspektrum des Referenz-Emitters **V41** (schwarz) sowie der Verbindungen mit verschiedenen Kettenlängen **V48** (rot), **V32** (blau) und **V49** (grün) in desoxygeniertem THF. Alle Emissionsmaxima wurden auf die jeweilige FQY skaliert.

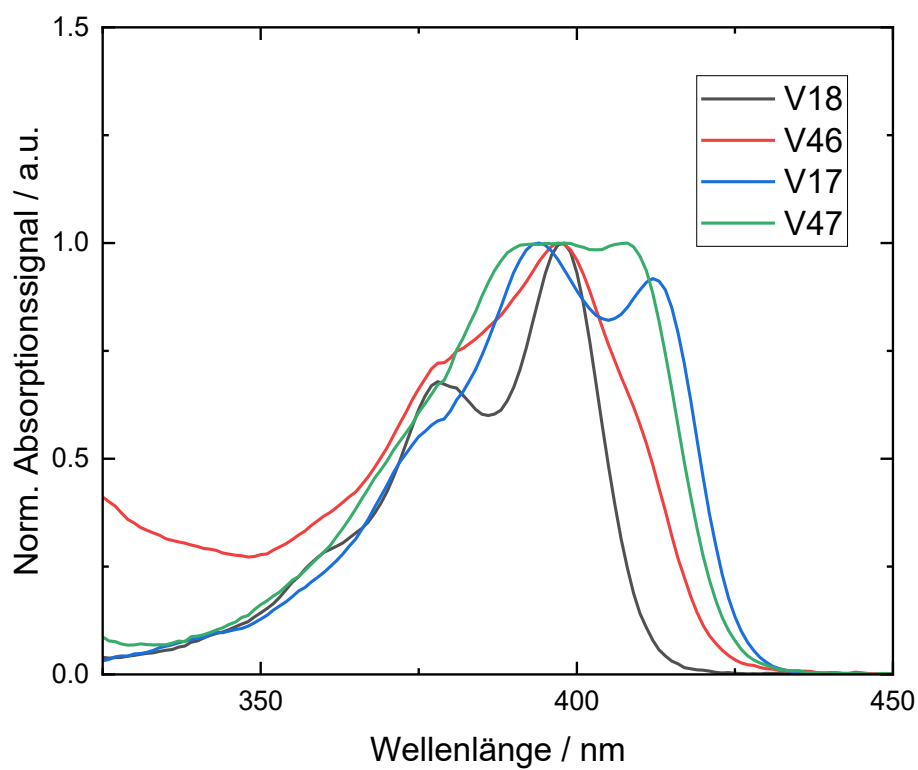


Abbildung 75: Normiertes Absorptionsspektrum des Referenz-Emitters **V18** (schwarz) sowie der Verbindungen mit verschiedenen Kettenlängen **V46** (rot), **V17** (blau) und **V47** (grün) in Toluol.

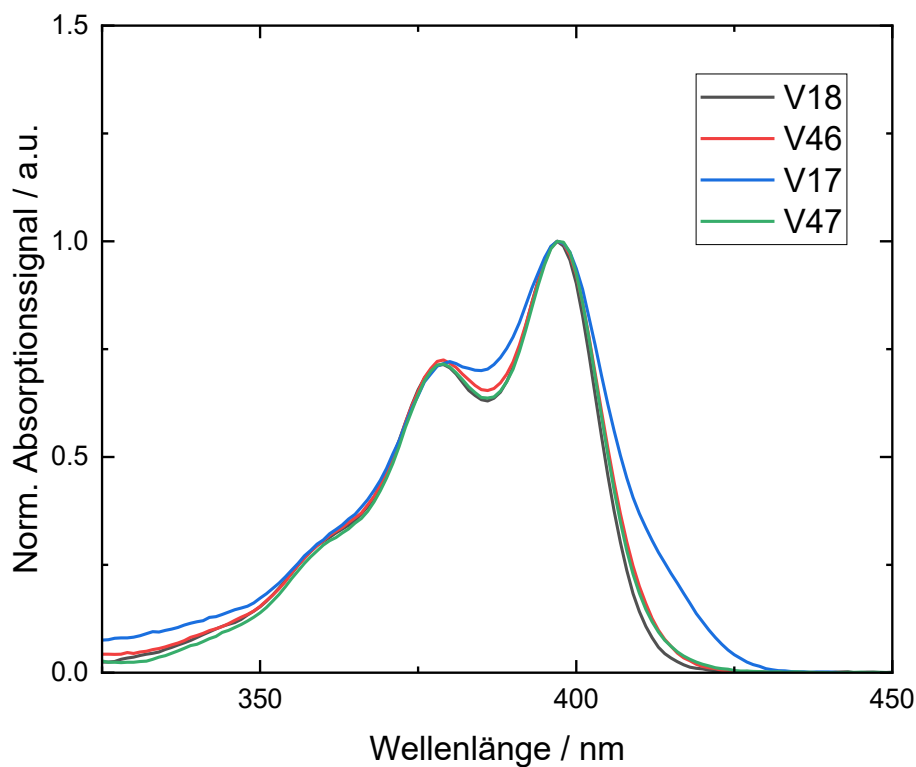


Abbildung 76: Normiertes Absorptionsspektrum des Referenz-Emitters **V18** (schwarz) sowie der Verbindungen mit verschiedenen Kettenlängen **V46** (rot), **V17** (blau) und **V47** (grün) in THF.

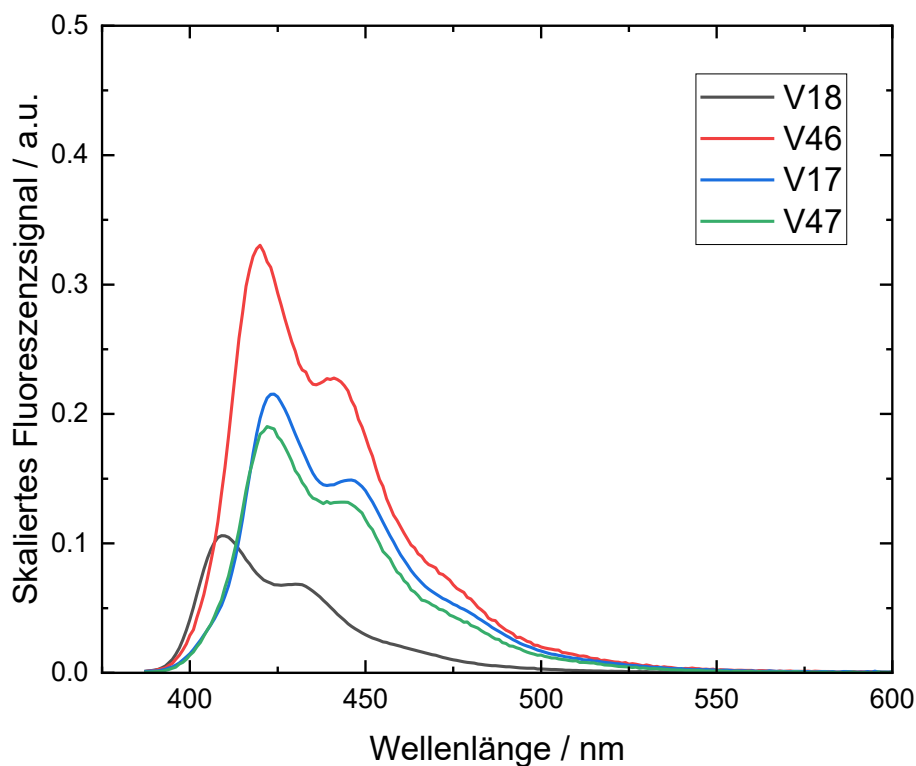


Abbildung 77: Fluoreszenzspektrum des Referenz-Emitters **V18** (schwarz) sowie der Verbindungen mit verschiedenen Kettenlängen **V46** (rot), **V17** (blau) und **V47** (grün) in desoxygeniertem Toluol. Alle Emissionsmaxima wurden auf die jeweilige FQY skaliert.

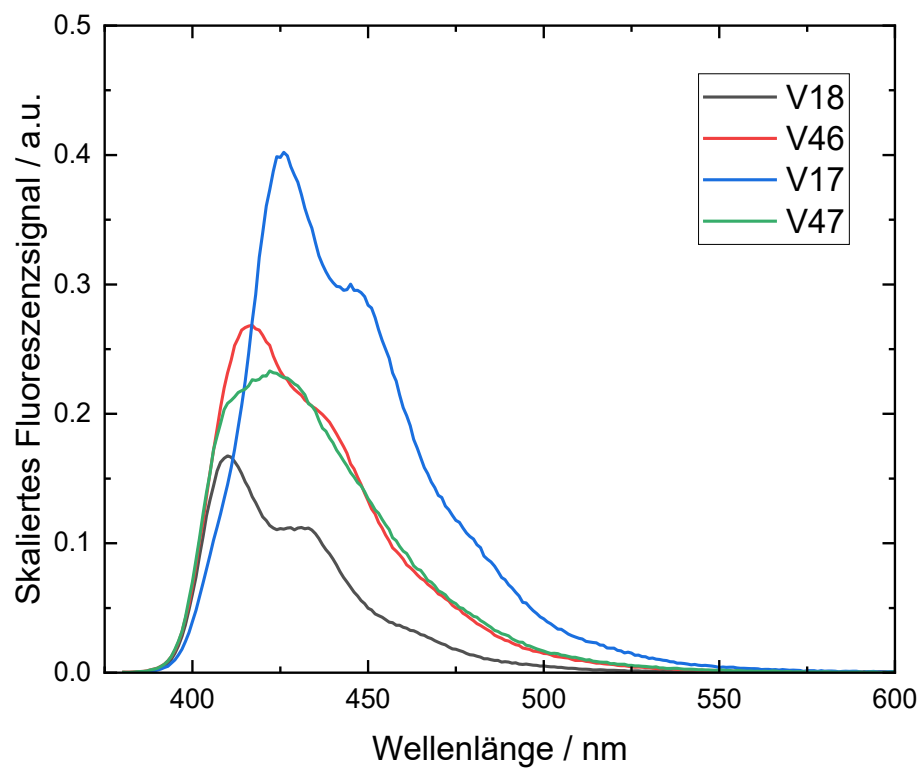


Abbildung 78: Fluoreszenzspektrum des Referenz-Emitters **V18** (schwarz) sowie der Verbindungen mit verschiedenen Kettenlängen **V46** (rot), **V17** (blau) und **V47** (grün) in THF. Alle Emissionsmaxima wurden auf die jeweilige FQY skaliert.

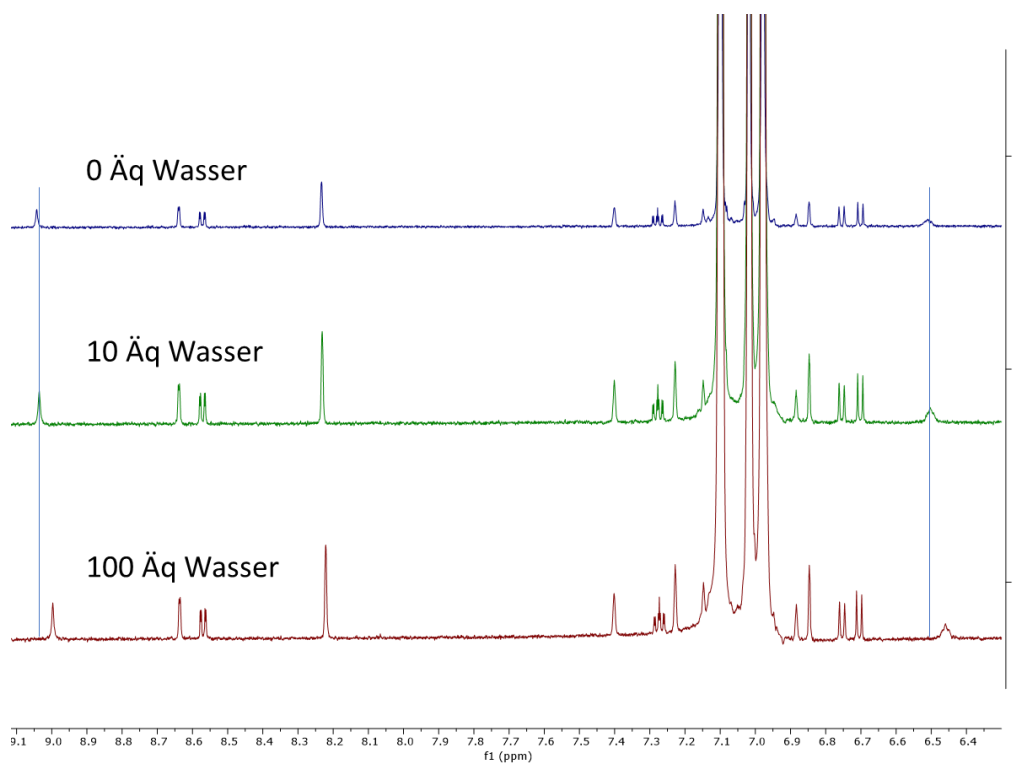
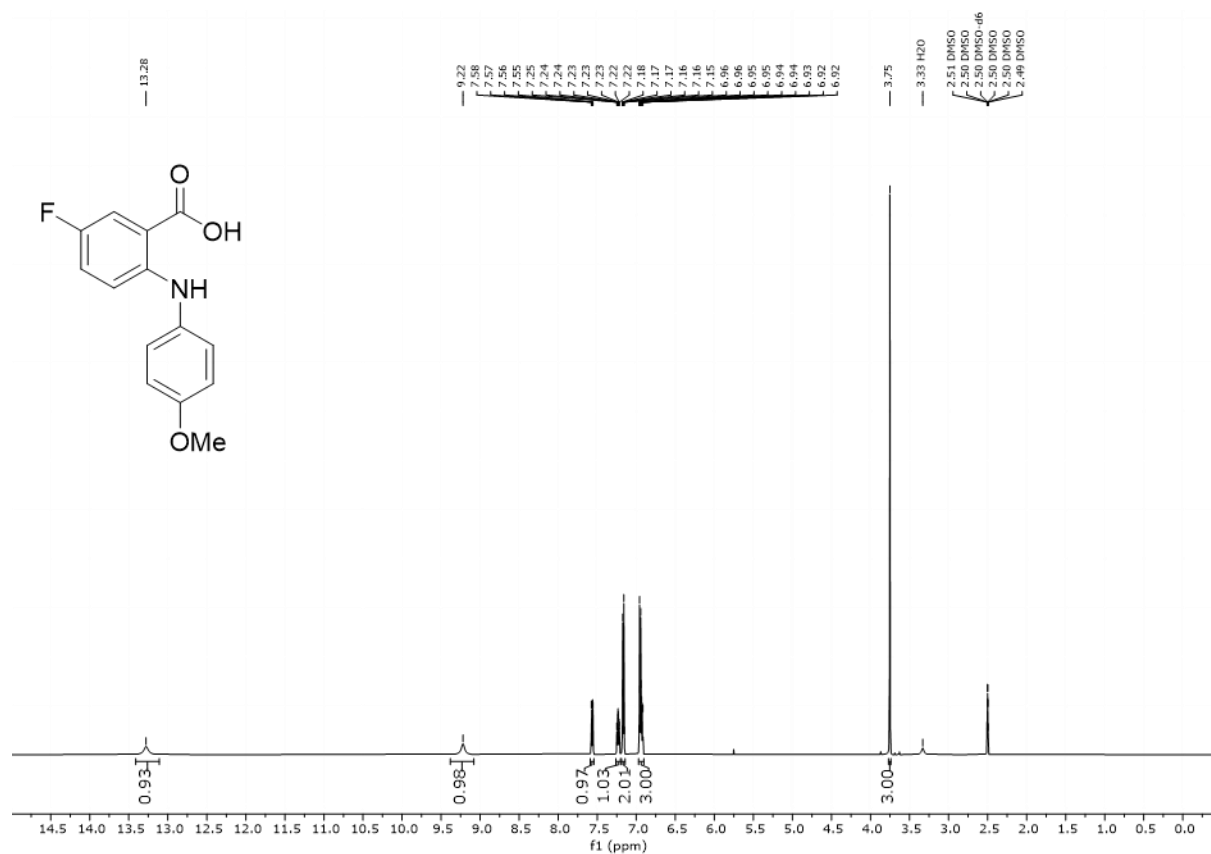
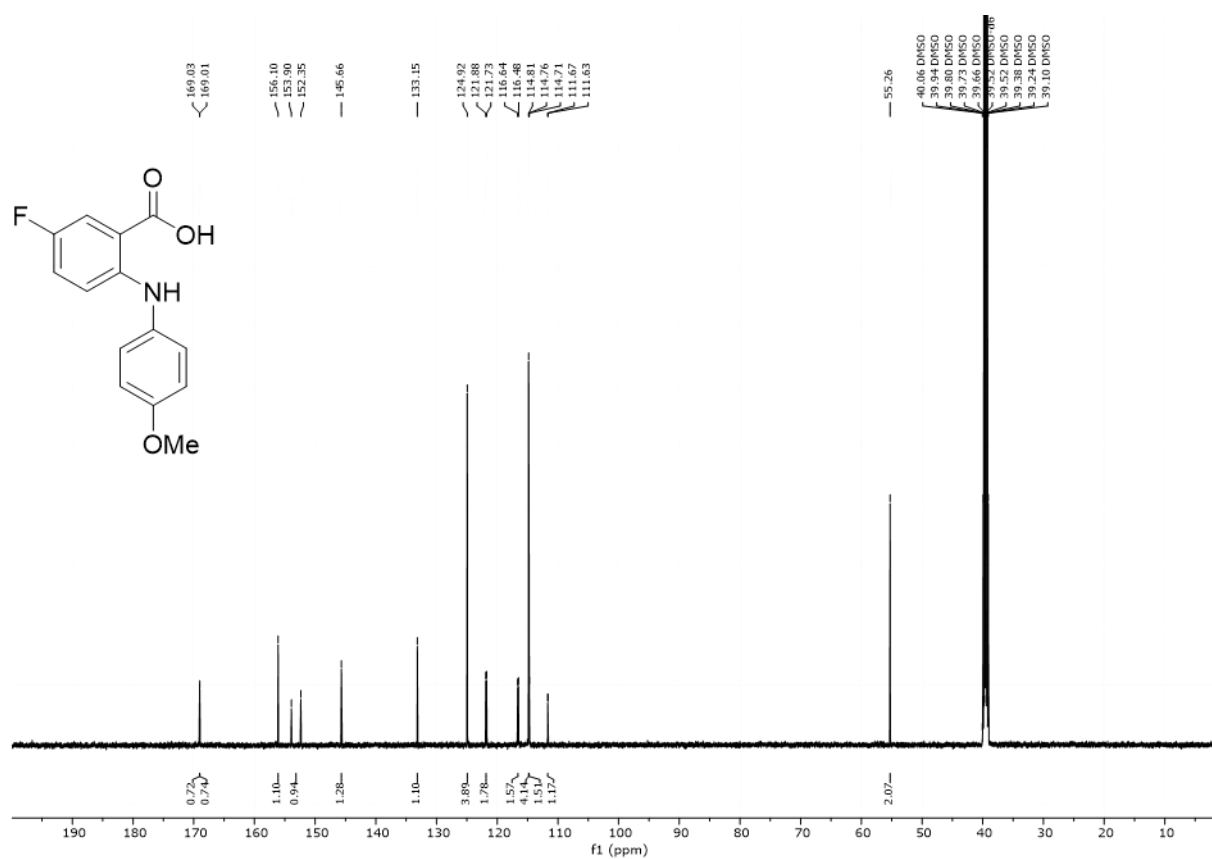


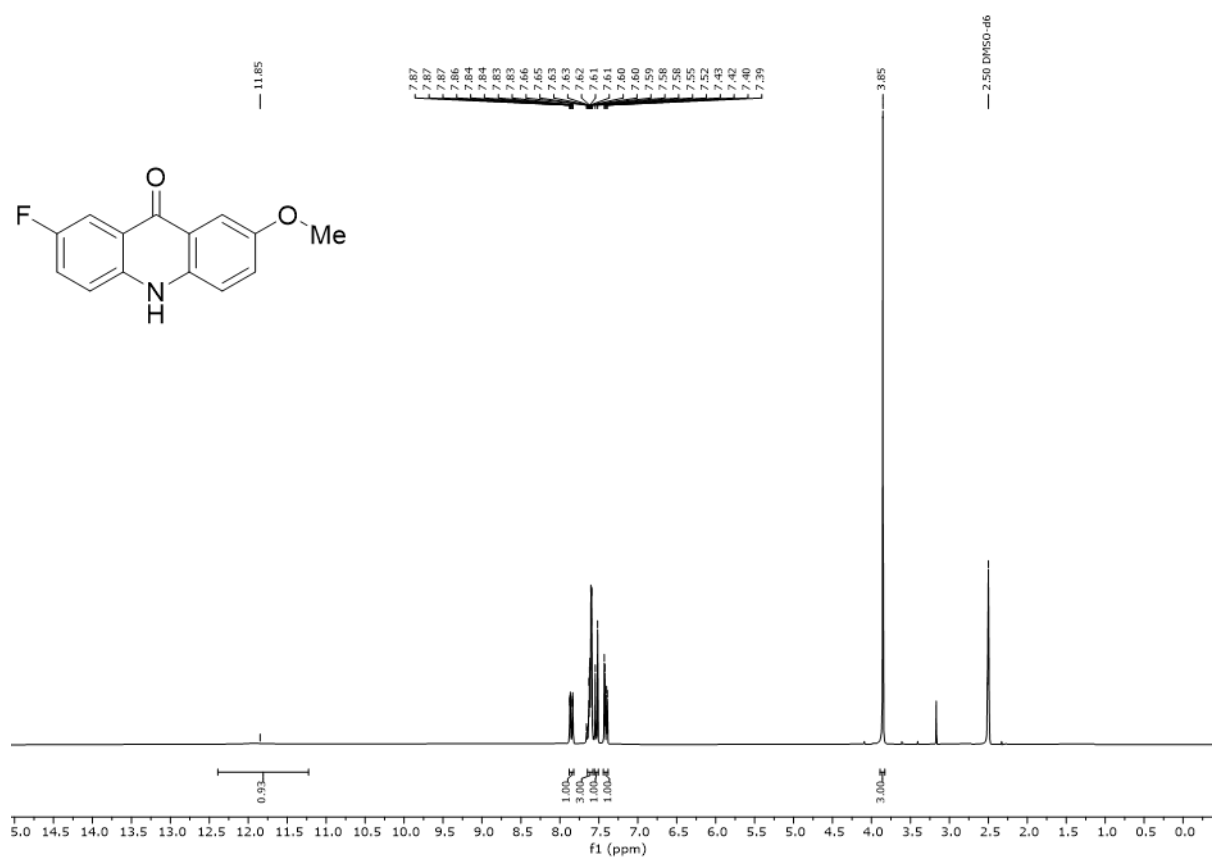
Abbildung 79: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren (600 MHz; Toluol-d₈) von Verbindung **V17** mit und ohne Wasser.

8.2 NMR-Spektren

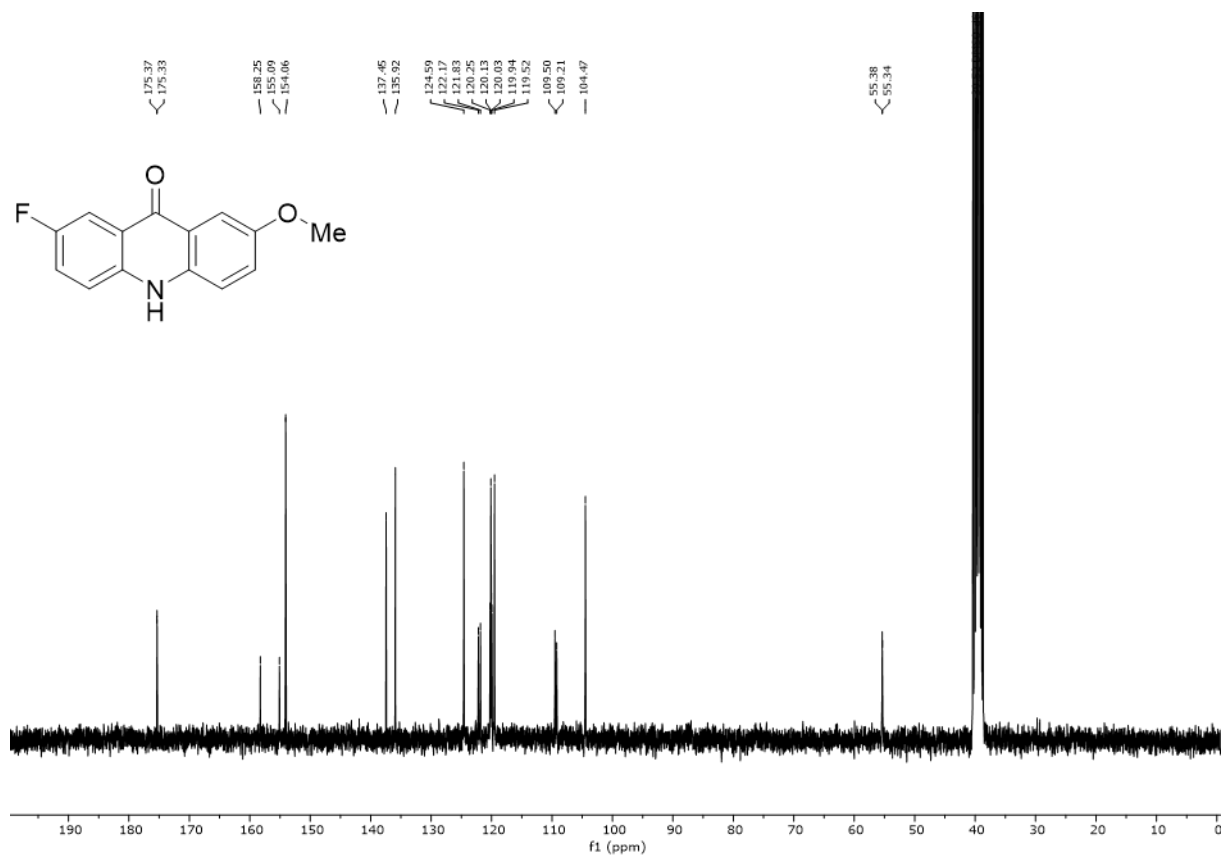
Spektrum 1: ¹H NMR (600 MHz, DMSO) Spektrum von 5-Fluor-2-((4-methoxyphenyl)amino)benzoesäure **V7**



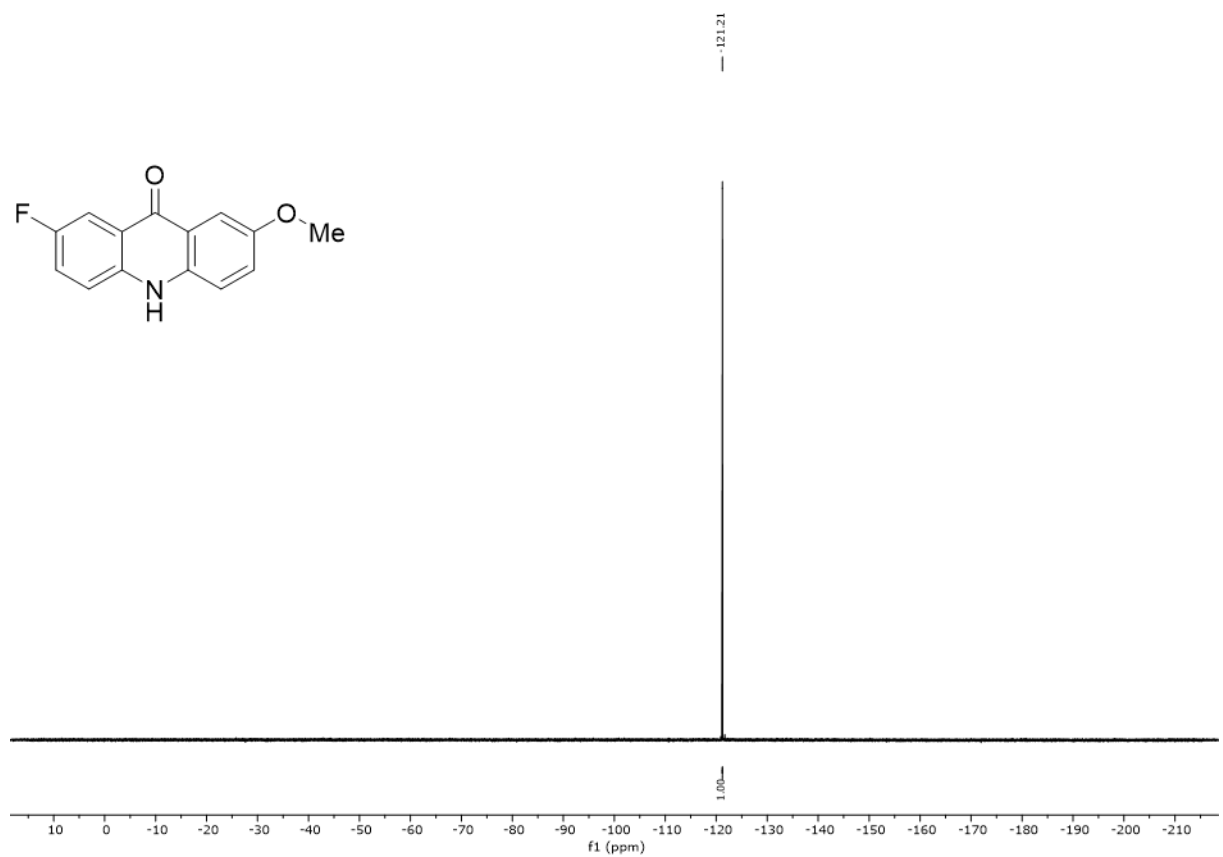
Spektrum 2: ¹³C NMR (151 MHz, DMSO) Spektrum von 5-Fluor-2-((4-methoxyphenyl)amino)benzoesäure V7



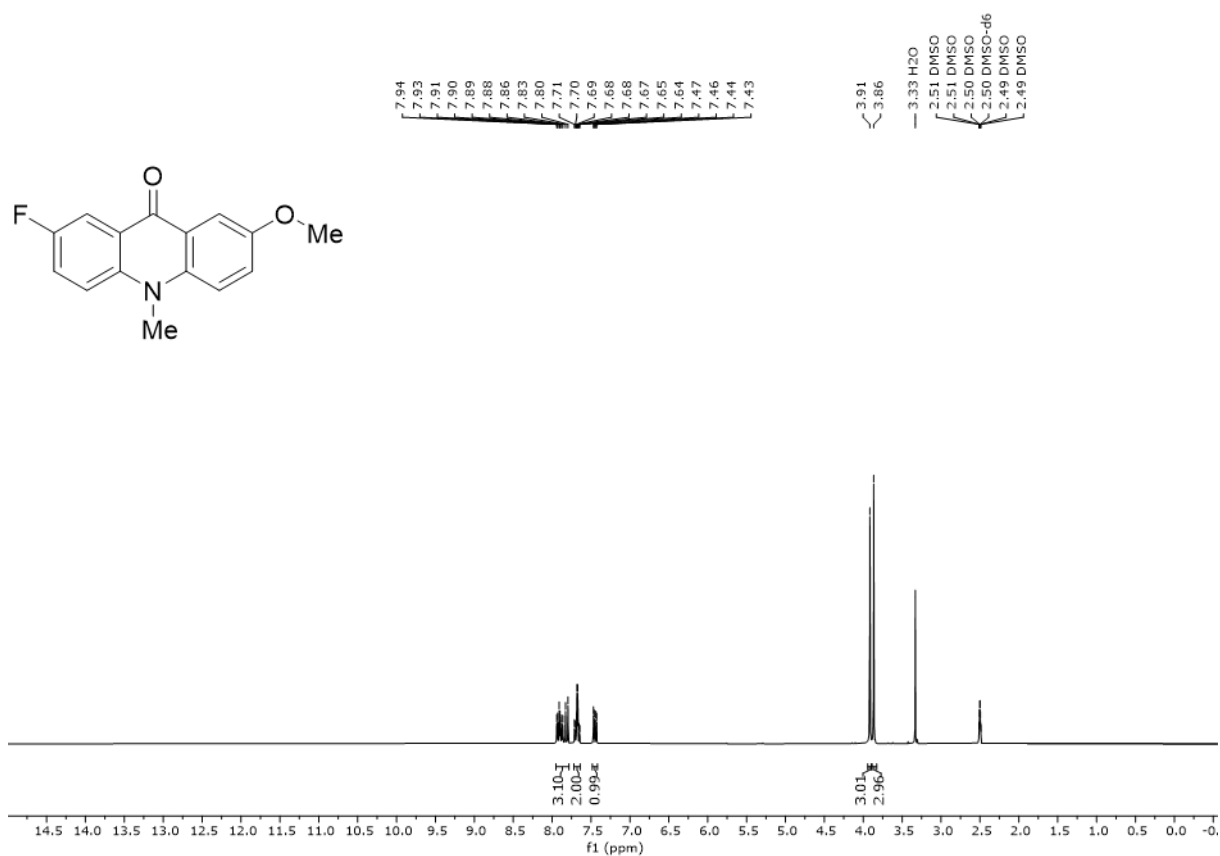
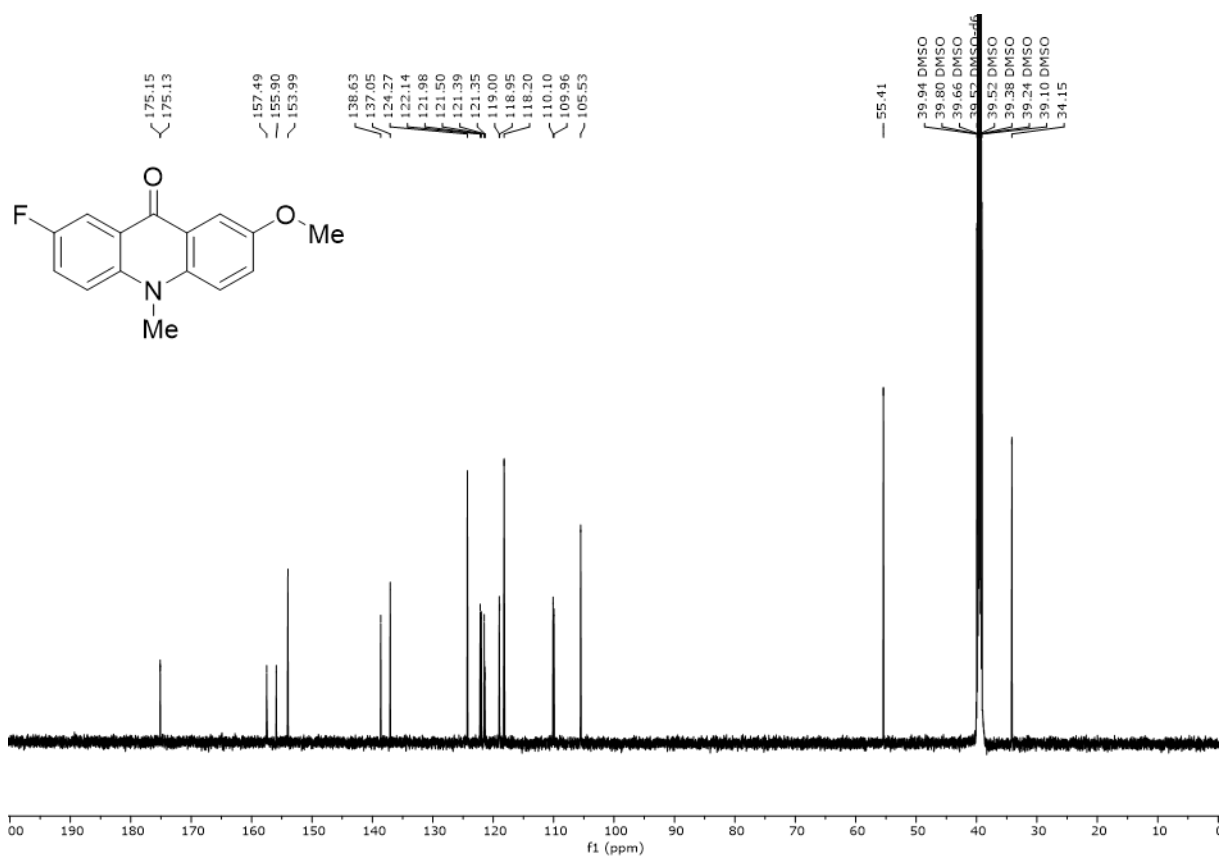
Spektrum 3: ¹H NMR (300 MHz, DMSO) Spektrum von 2-Fluor-7-methoxyacridin-9(10H)-on V9

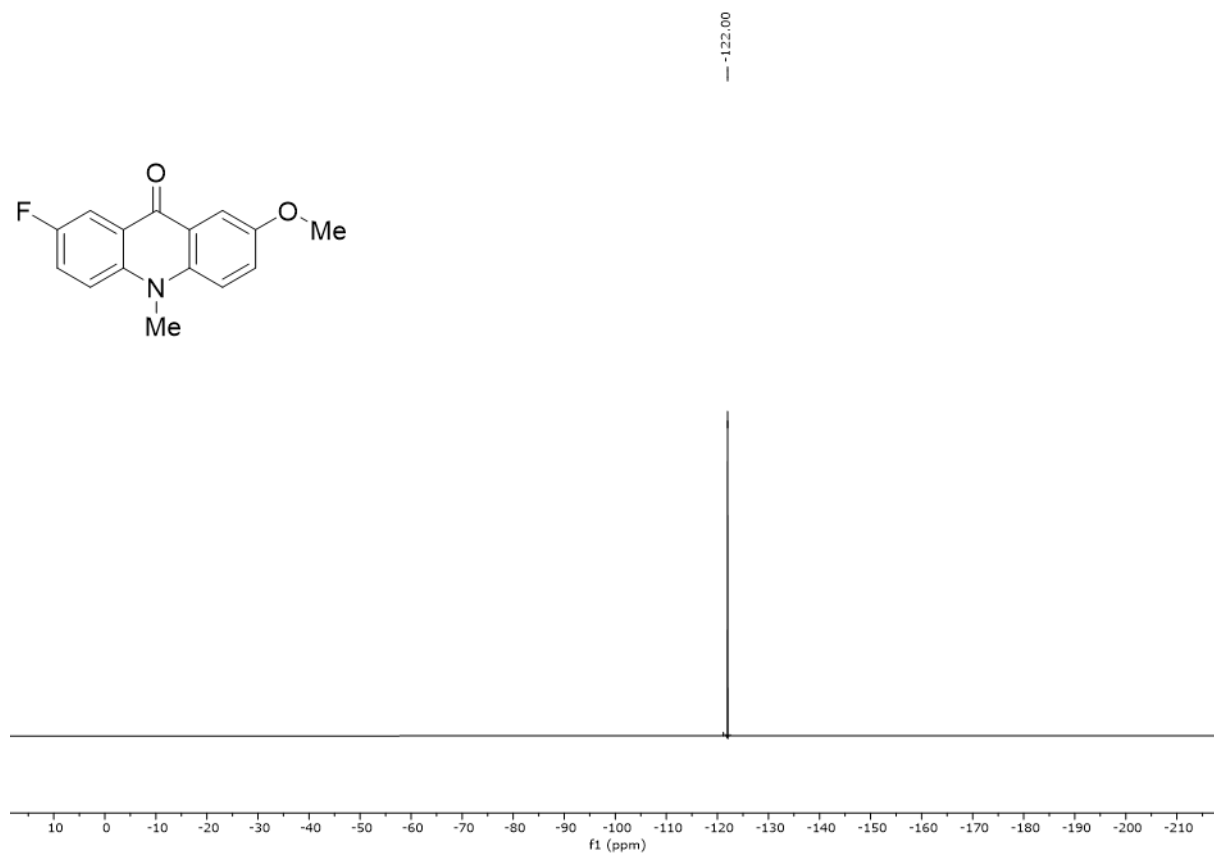
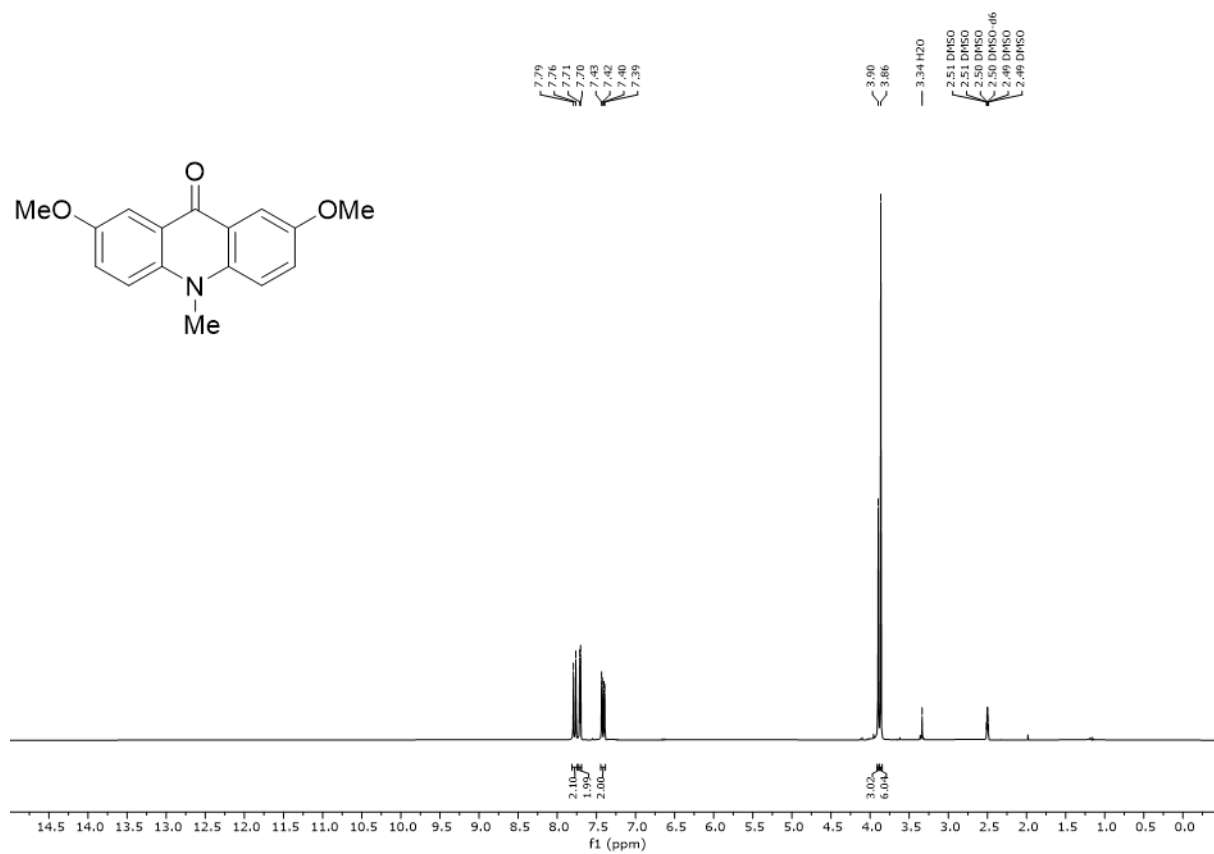


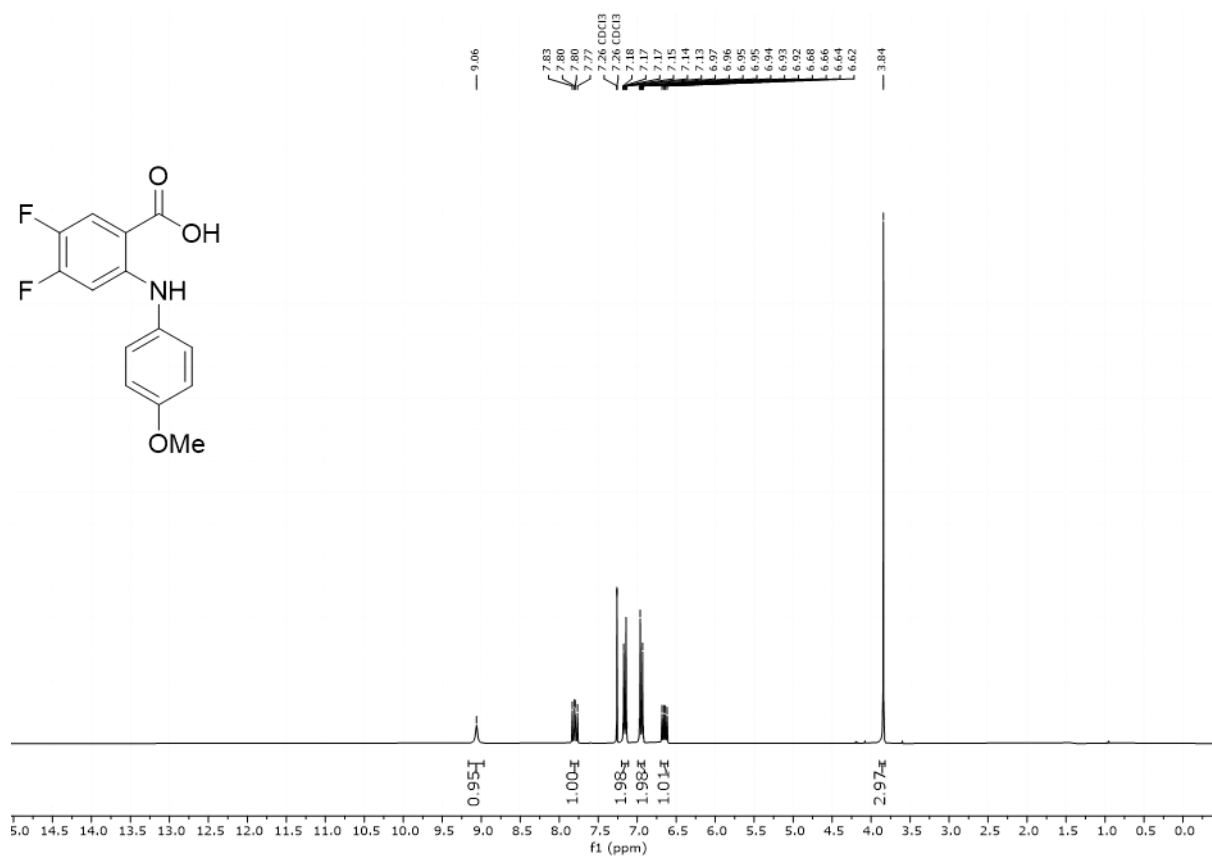
Spektrum 4: ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) Spektrum von 2-Fluor-7-methoxyacridin-9(10*H*)-on **V9**



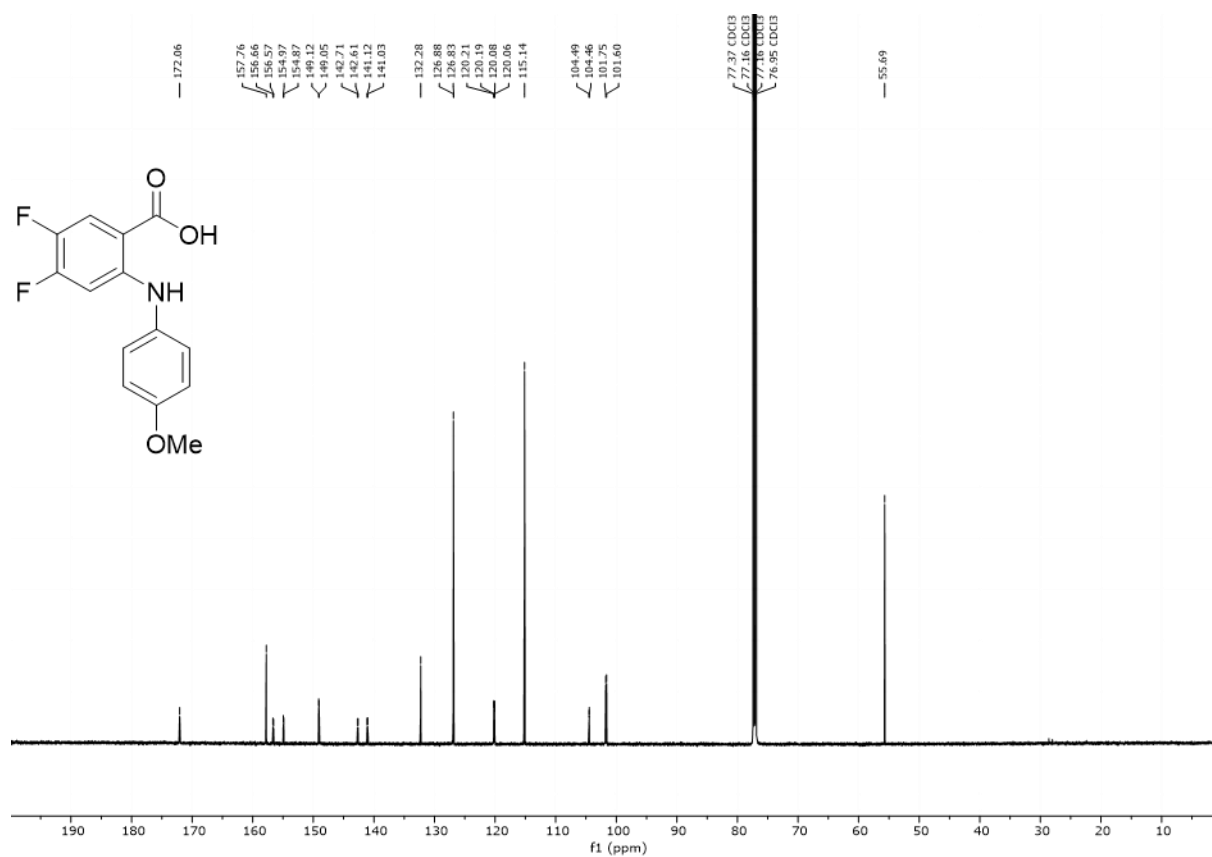
Spektrum 5: ^{19}F NMR (282 MHz, DMSO) Spektrum von 2-Fluor-7-methoxyacridin-9(10*H*)-on **V9**

Spektrum 6: ¹H NMR (300 MHz, DMSO) Spektrum von 2-Fluor-7-methoxy-10-methylacridin-9(10H)-on **V2**Spektrum 7: ¹³C NMR (151 MHz, DMSO) Spektrum von 2-Fluor-7-methoxy-10-methylacridin-9(10H)-on **V2**

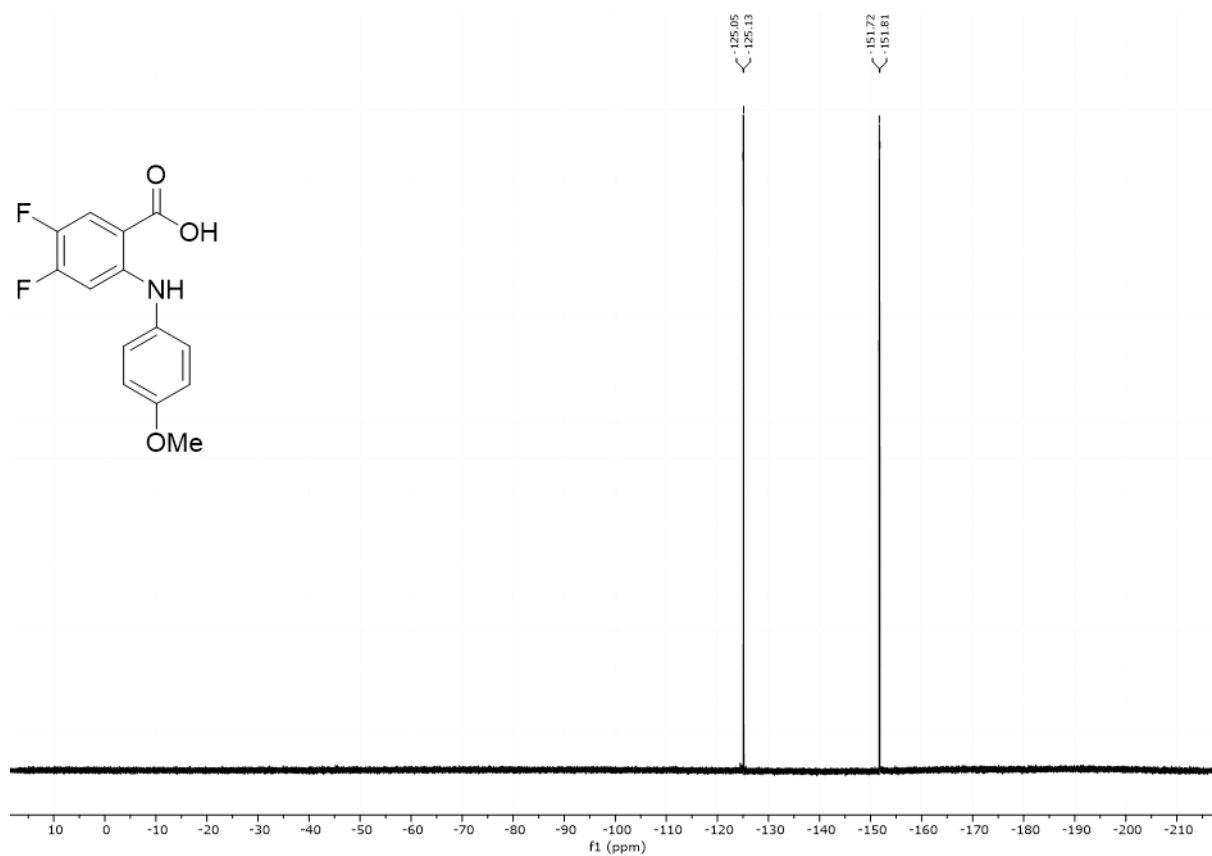
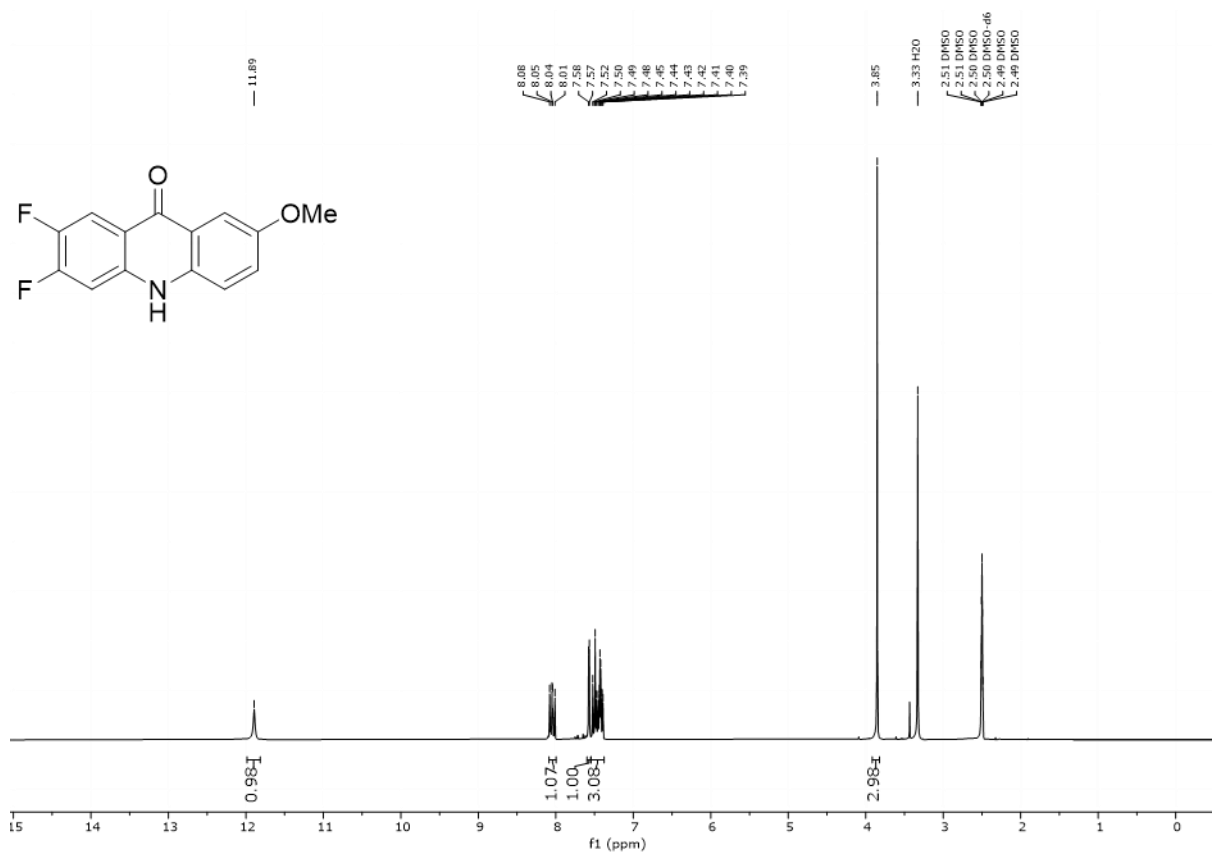
Spektrum 8: ^{19}F NMR (282 MHz, DMSO) Spektrum von 2-Fluor-7-methoxy-10-methylacridin-9(10H)-on **V2**Spektrum 9: ^1H NMR (300 MHz, DMSO) Spektrum von 2,7-Dimethoxy-10-methylacridin-9(10H)-on **V3**

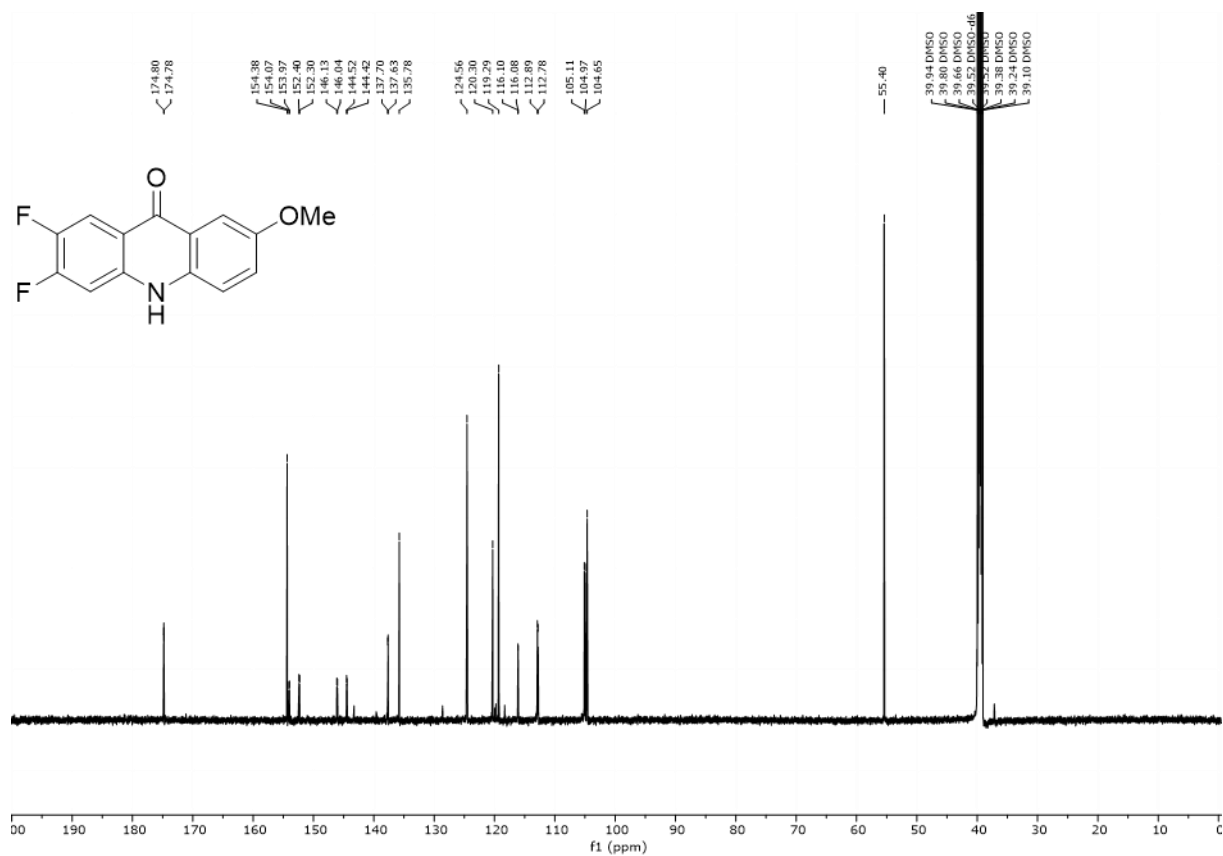
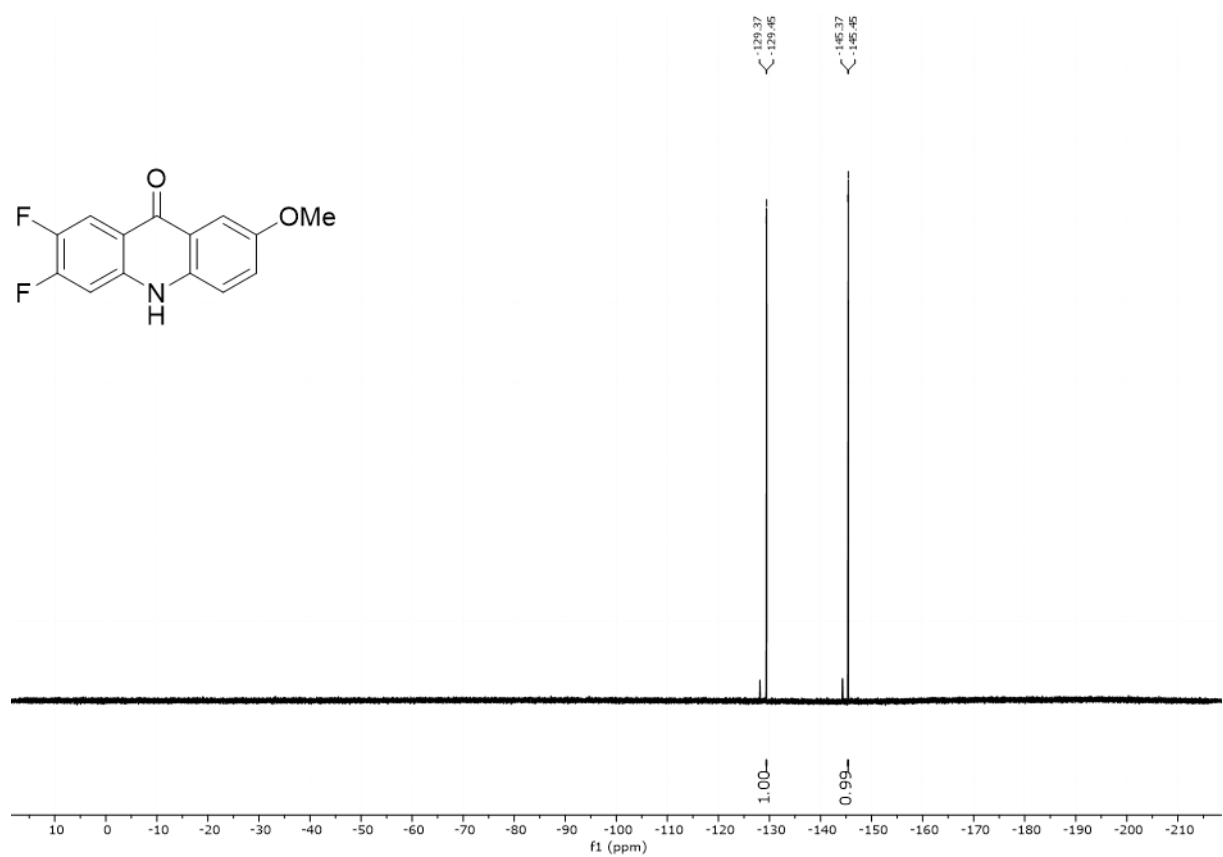


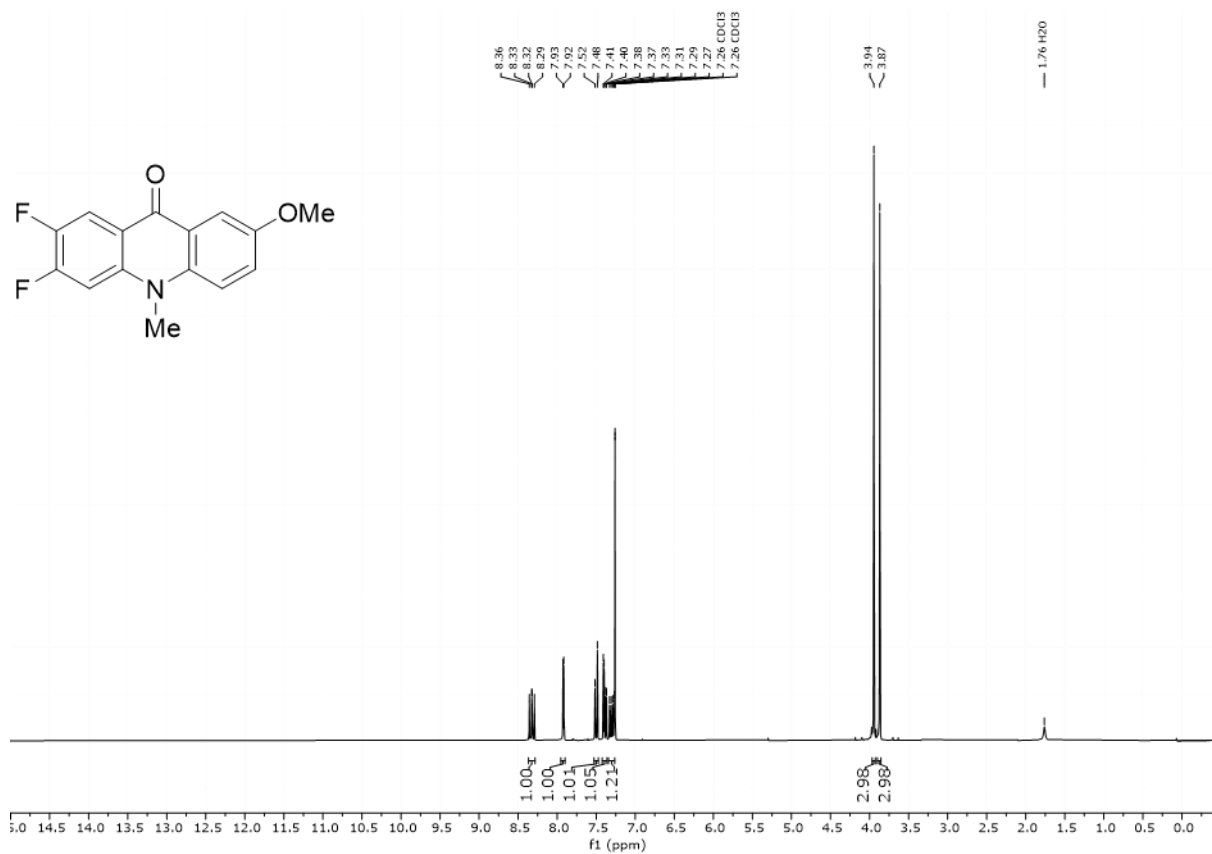
Spektrum 10: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) Spektrum von 4,5-Difluor-2-((4-methoxyphenyl)amino)benzoesäure **V13**



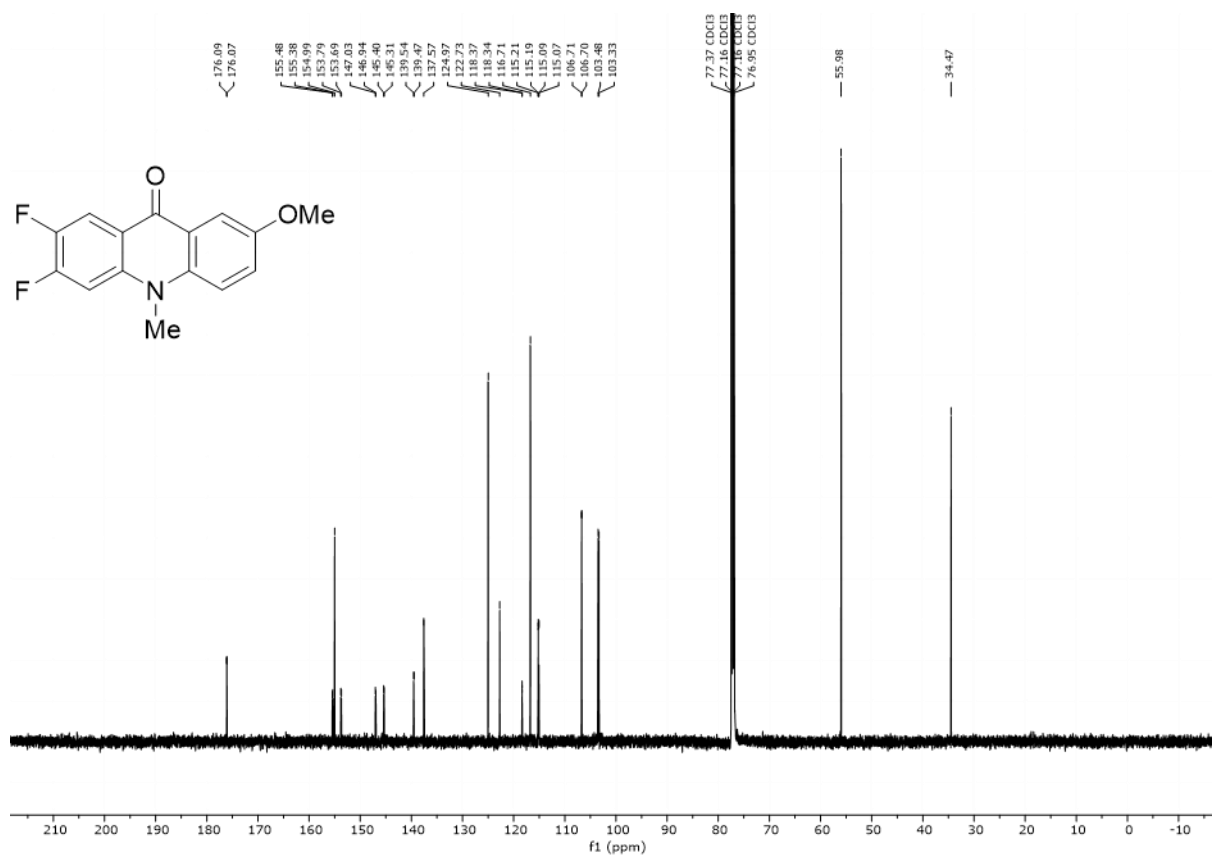
Spektrum 11: ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) Spektrum von 4,5-Difluor-2-((4-methoxyphenyl)amino)benzoesäure **V13**

Spektrum 12: ¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃) Spektrum von 4,5-Difluor-2-((4-methoxyphenyl)amino)benzoesäure **V13**Spektrum 13: ¹H NMR (300 MHz, DMSO) Spektrum von 2,3-Difluor-7-methoxyacridin-9(10H)-on **V14**

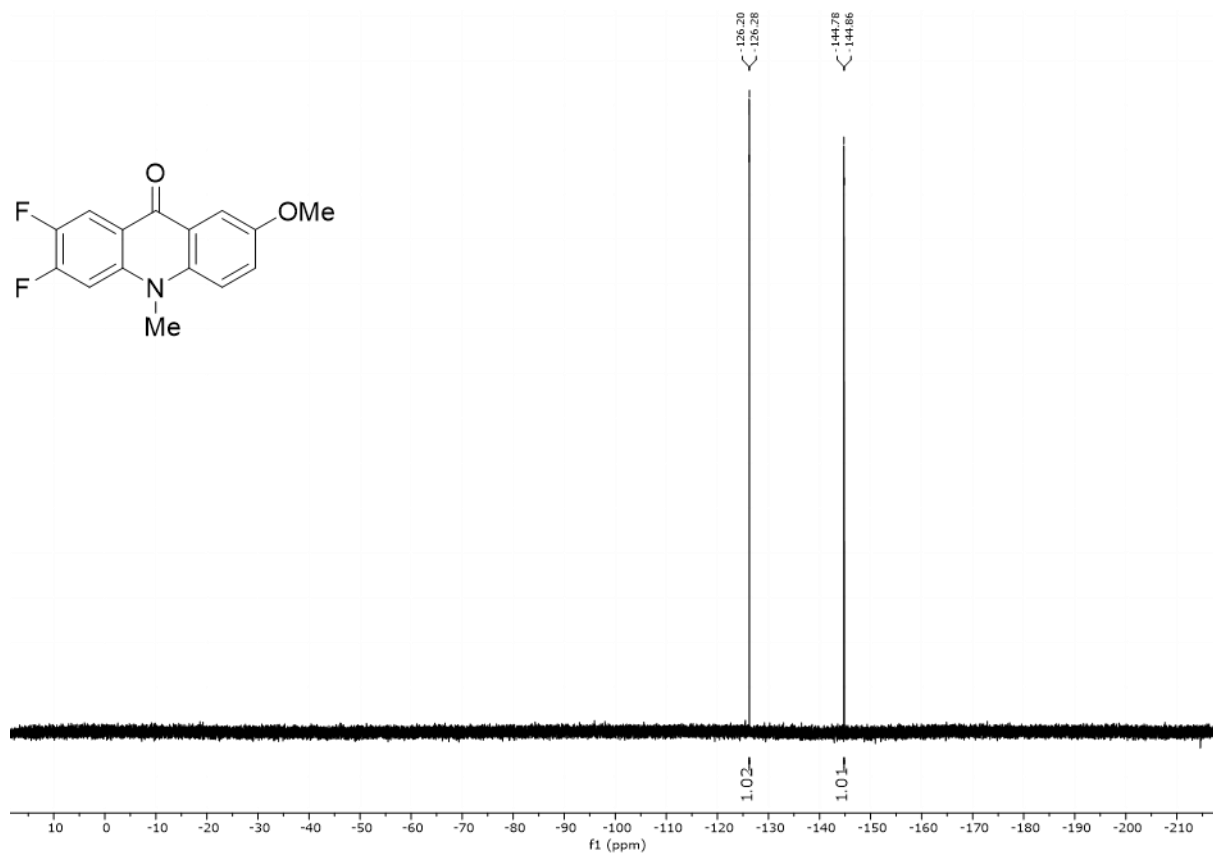
Spektrum 14: ¹³C NMR (151 MHz, DMSO) Spektrum von 2,3-Difluor-7-methoxyacridin-9(10H)-on **V14**Spektrum 15: ¹⁹F NMR (282 MHz, DMSO) Spektrum von 2,3-Difluor-7-methoxyacridin-9(10H)-on **V14**



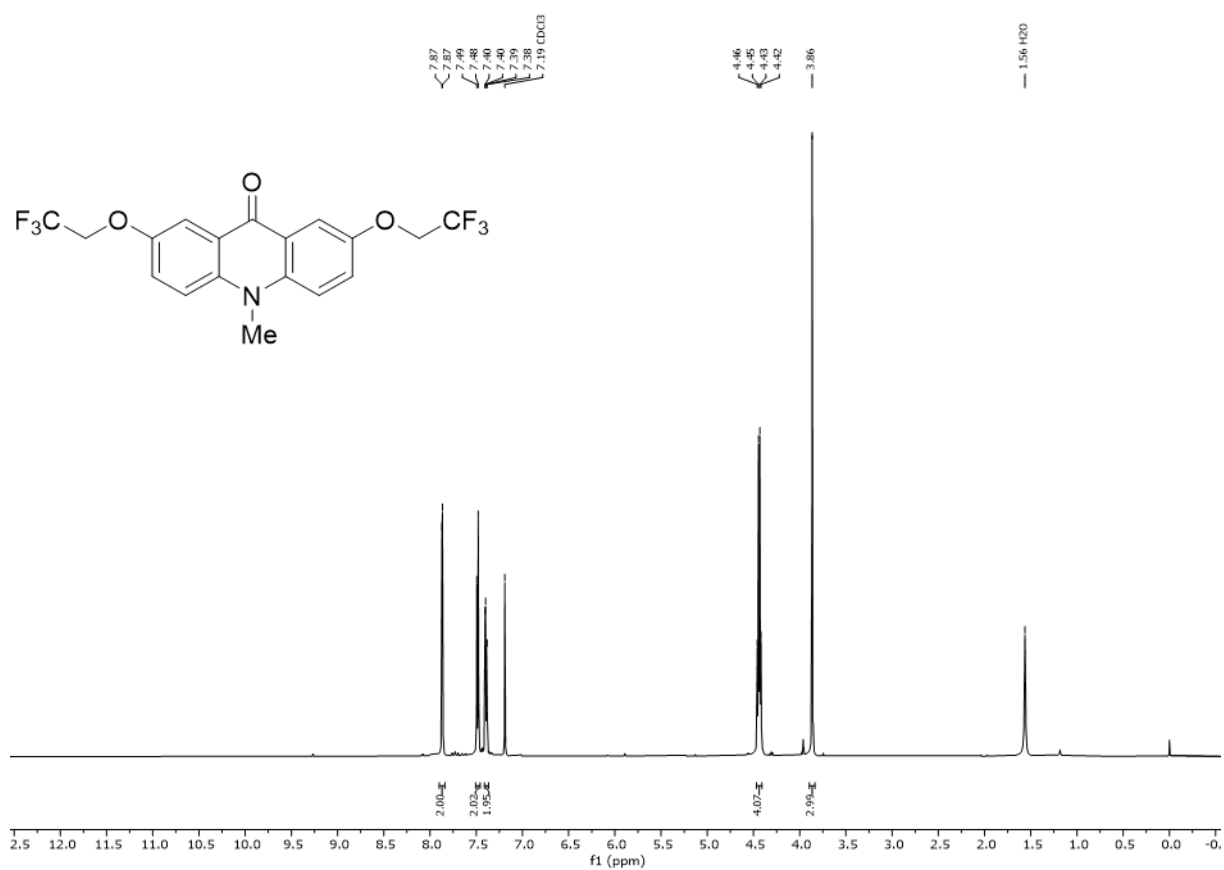
Spektrum 16: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) Spektrum von 2,3-Difluor-7-methoxy-10-methylacridin-9(10H)-on **V11**



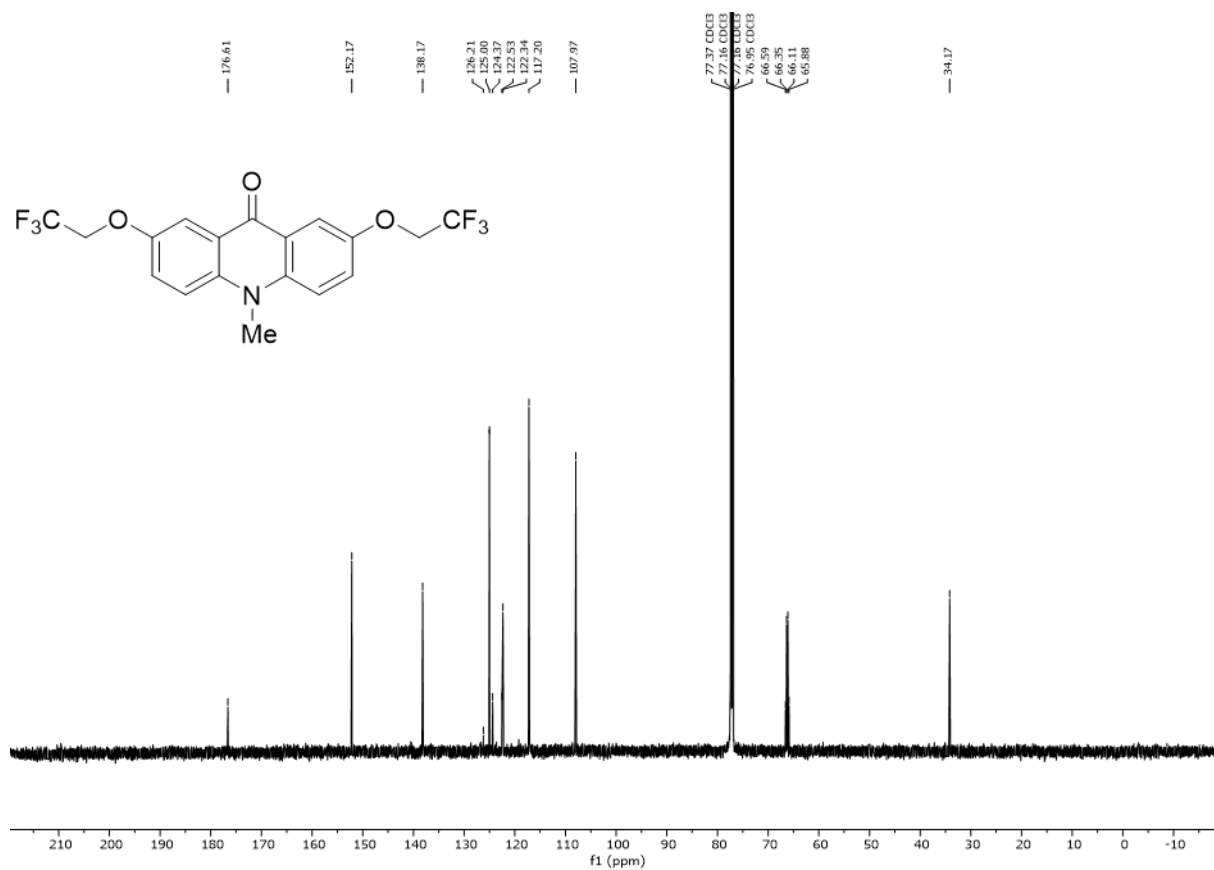
Spektrum 17: ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) Spektrum von 2,3-Difluor-7-methoxy-10-methylacridin-9(10H)-on **V11**



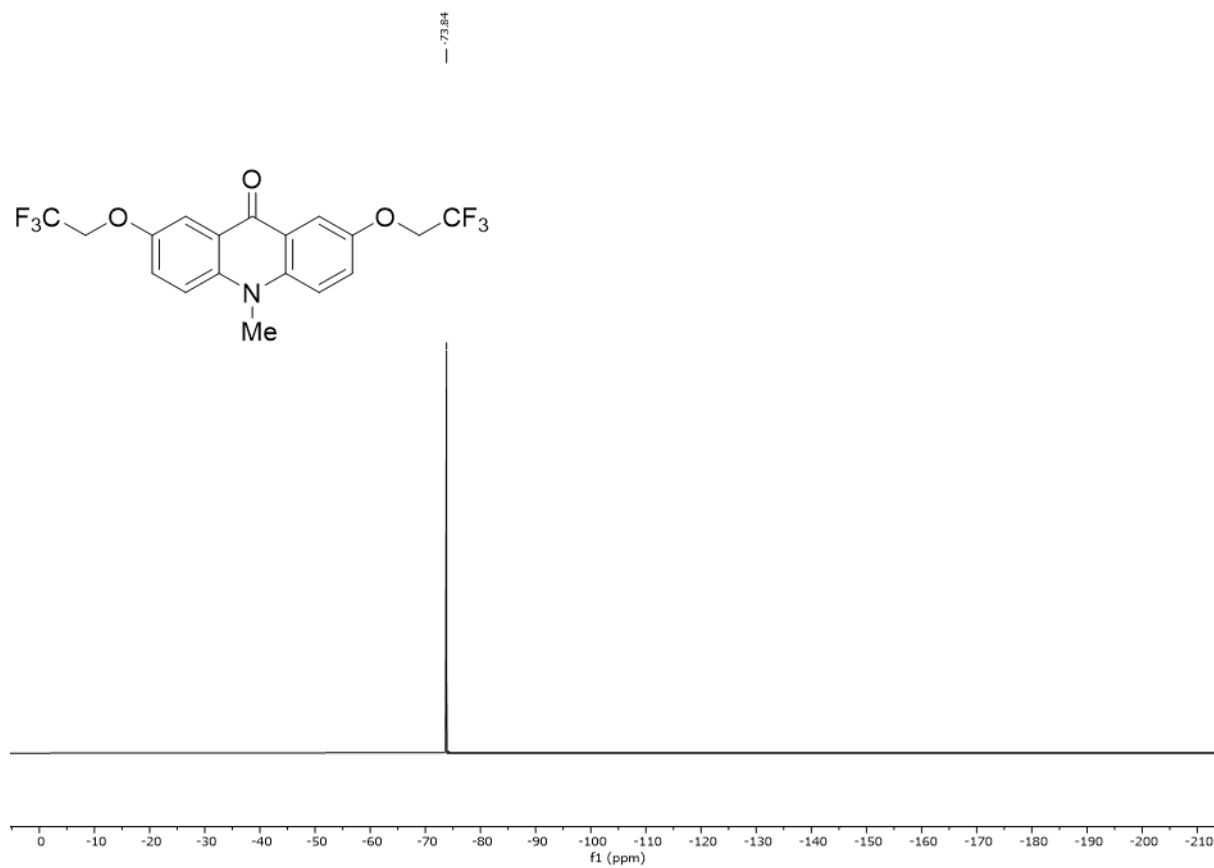
Spektrum 18: ¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃) Spektrum von 2,3-Difluor-7-methoxy-10-methylacridin-9(10H)-on **V11**



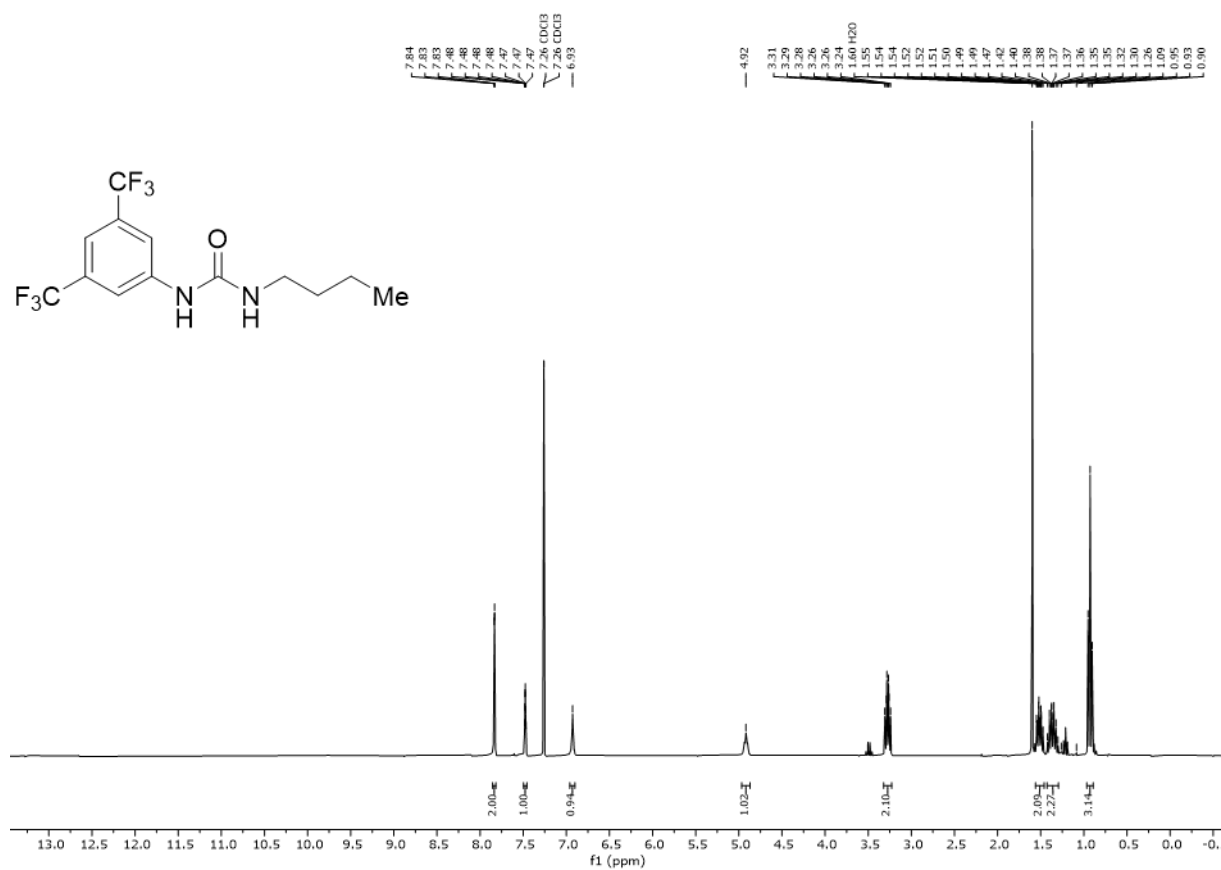
Spektrum 19: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) Spektrum von 10-Methyl-2,7-bis(2,2,2-trifluorethoxy)acridin-9(10H)-on **V16**



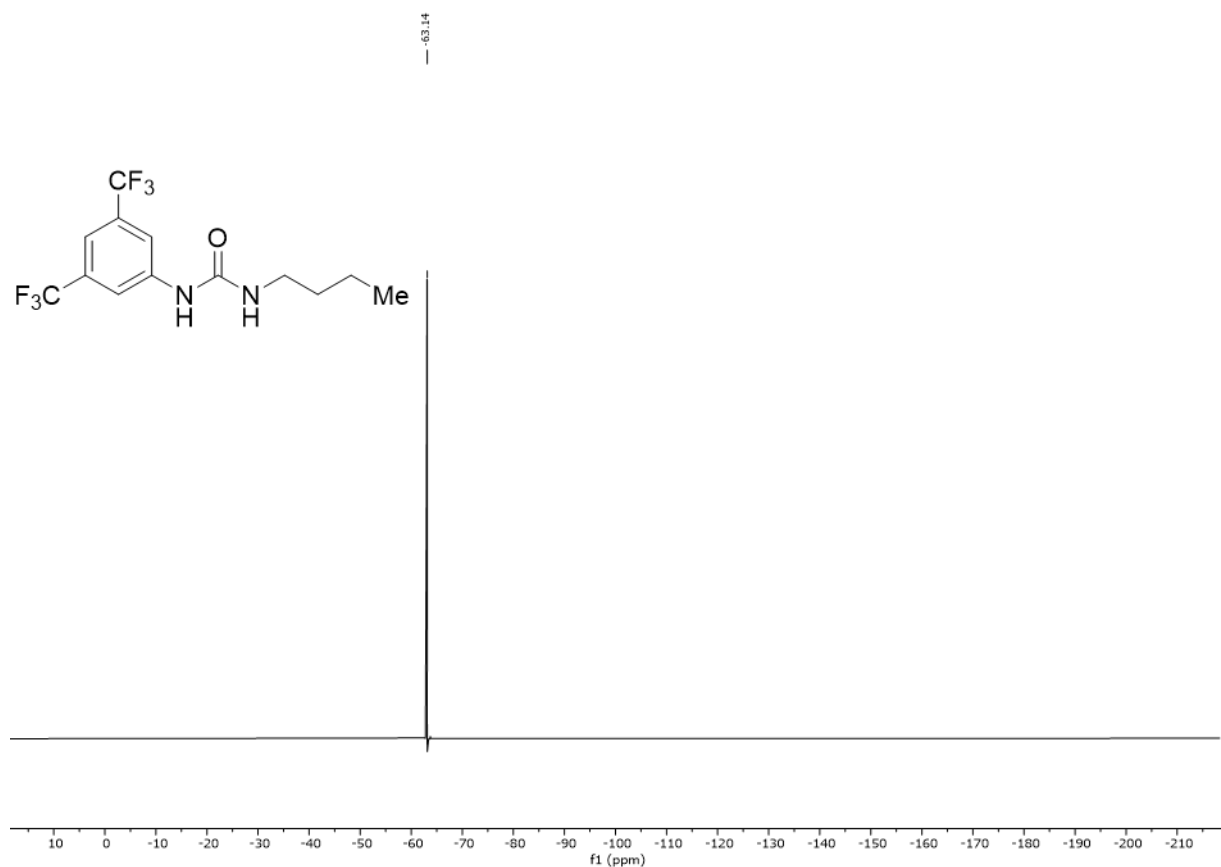
Spektrum 20: ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) Spektrum von 10-Methyl-2,7-bis(2,2,2-trifluoroethoxy)acridin-9(10H)-on **V16**



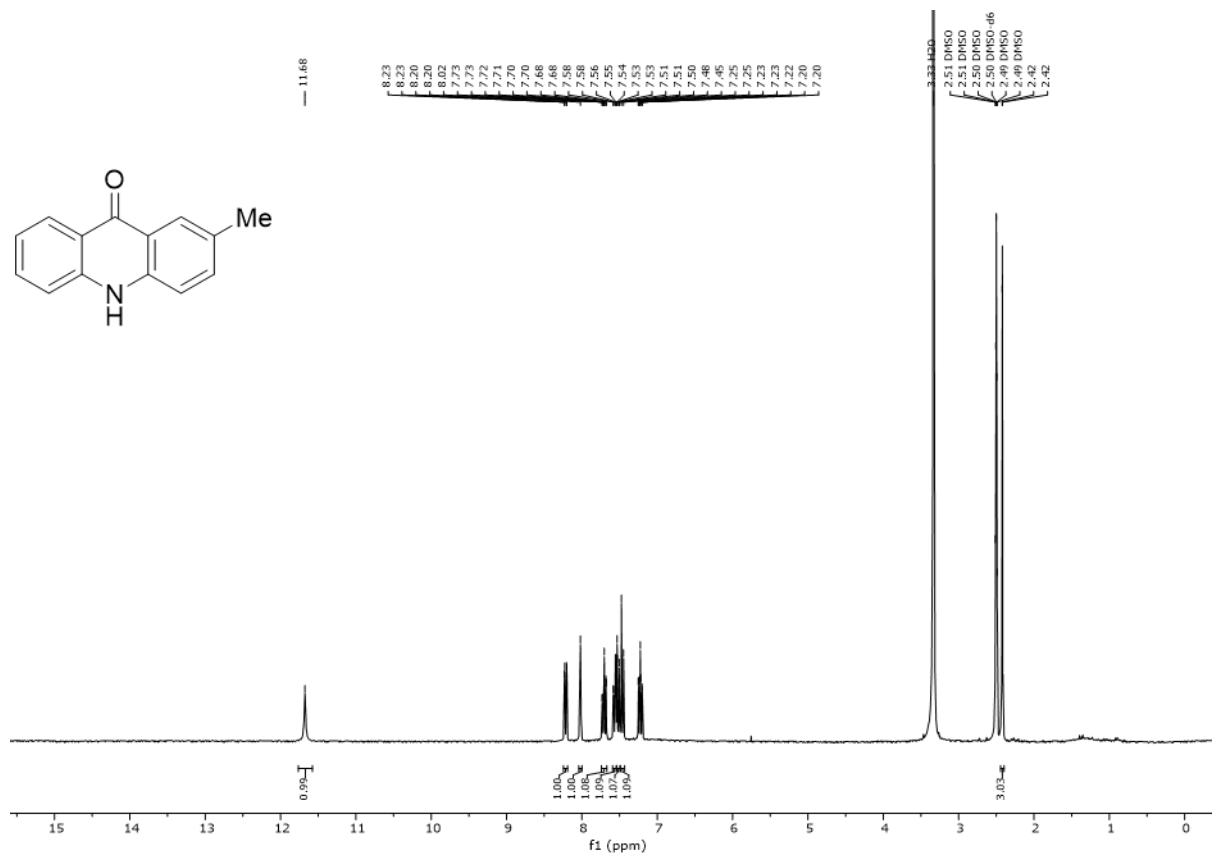
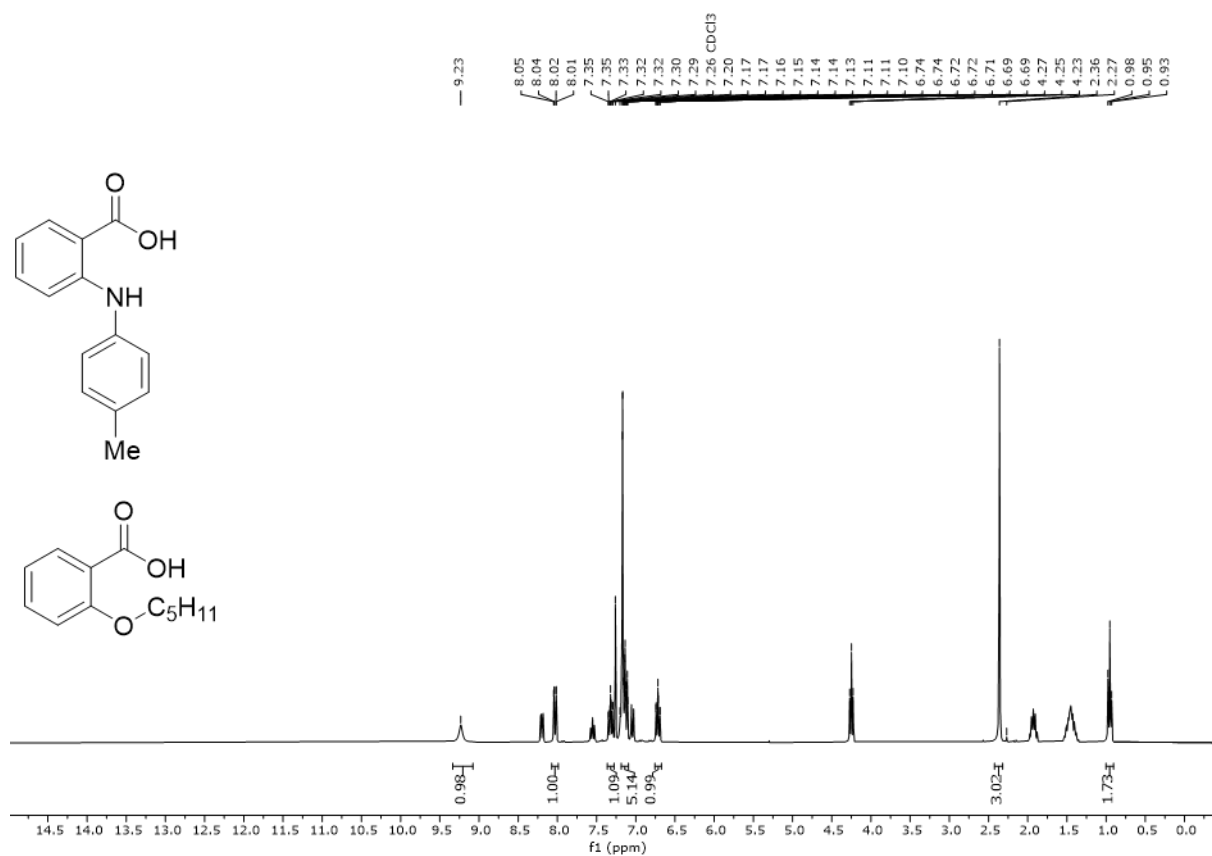
Spektrum 21: ¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃) Spektrum 10-Methyl-2,7-bis(2,2,2-trifluoroethoxy)acridin-9(10H)-on **V16**

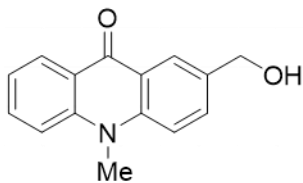
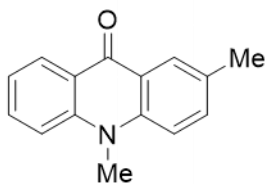


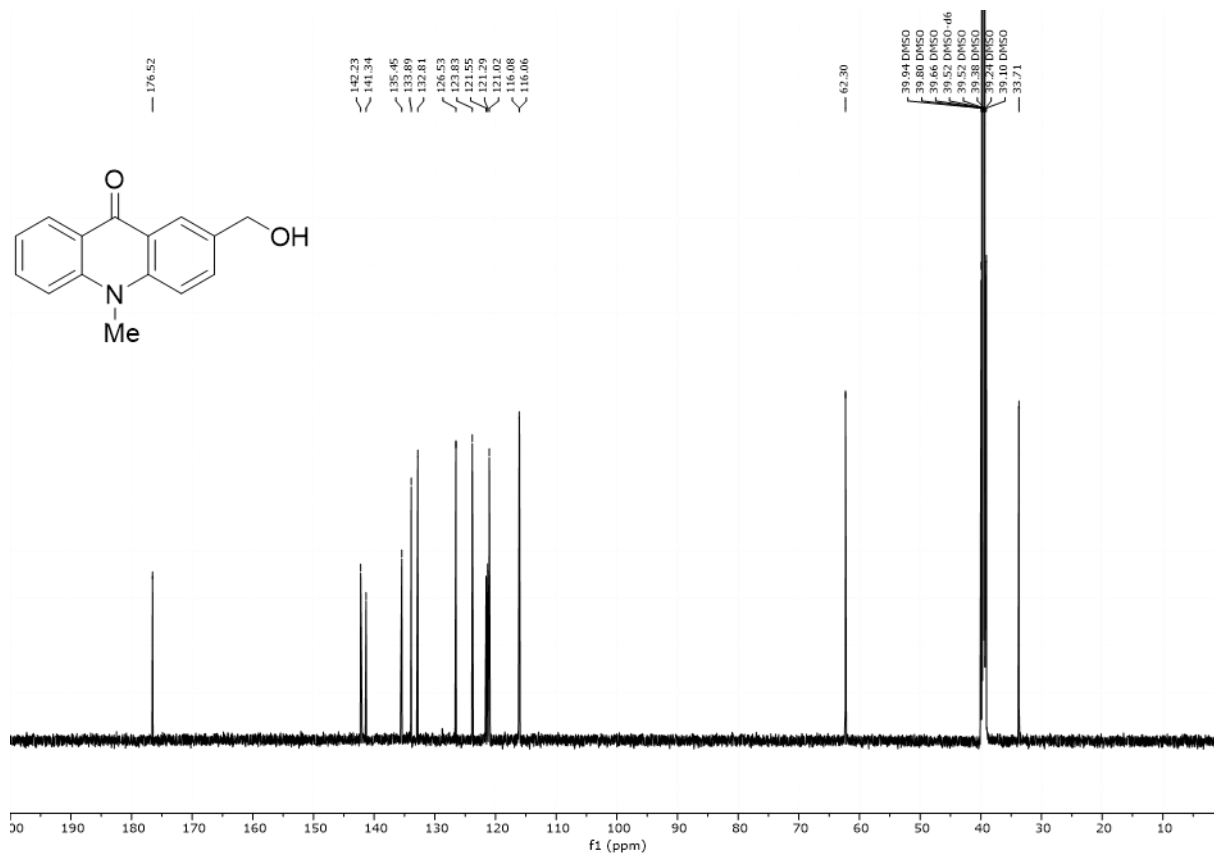
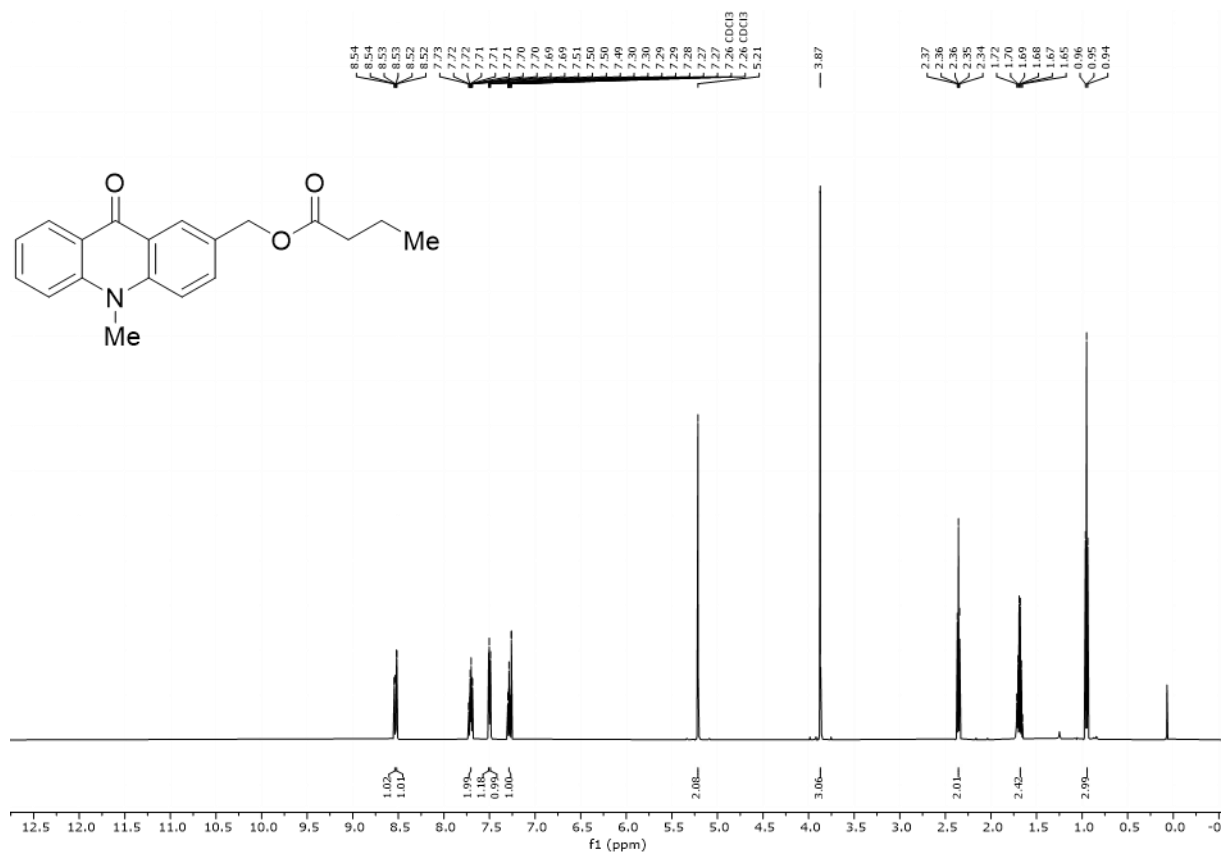
Spektrum 22: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) Spektrum von 1-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)-3-butylharnstoff **V19**

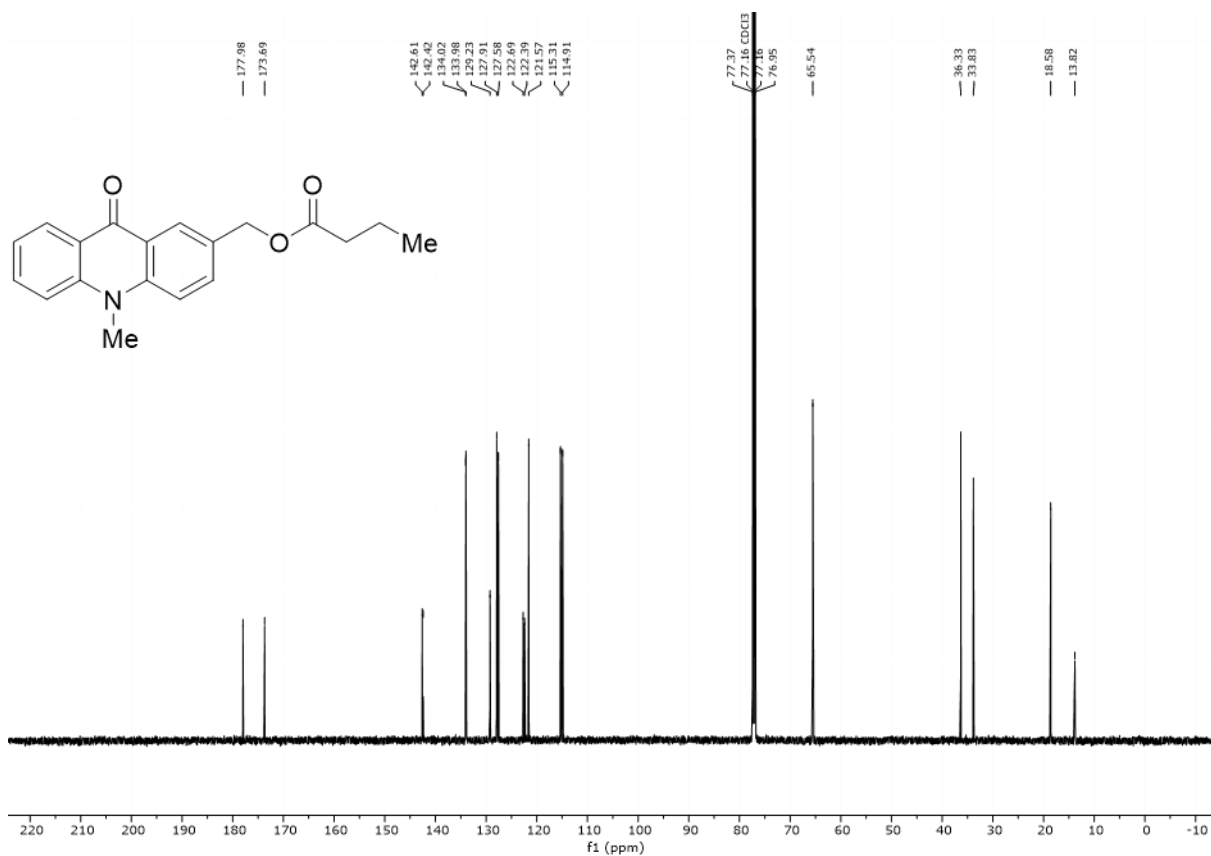


Spektrum 23: ¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃) Spektrum von 1-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)-3-butylharnstoff **V19**

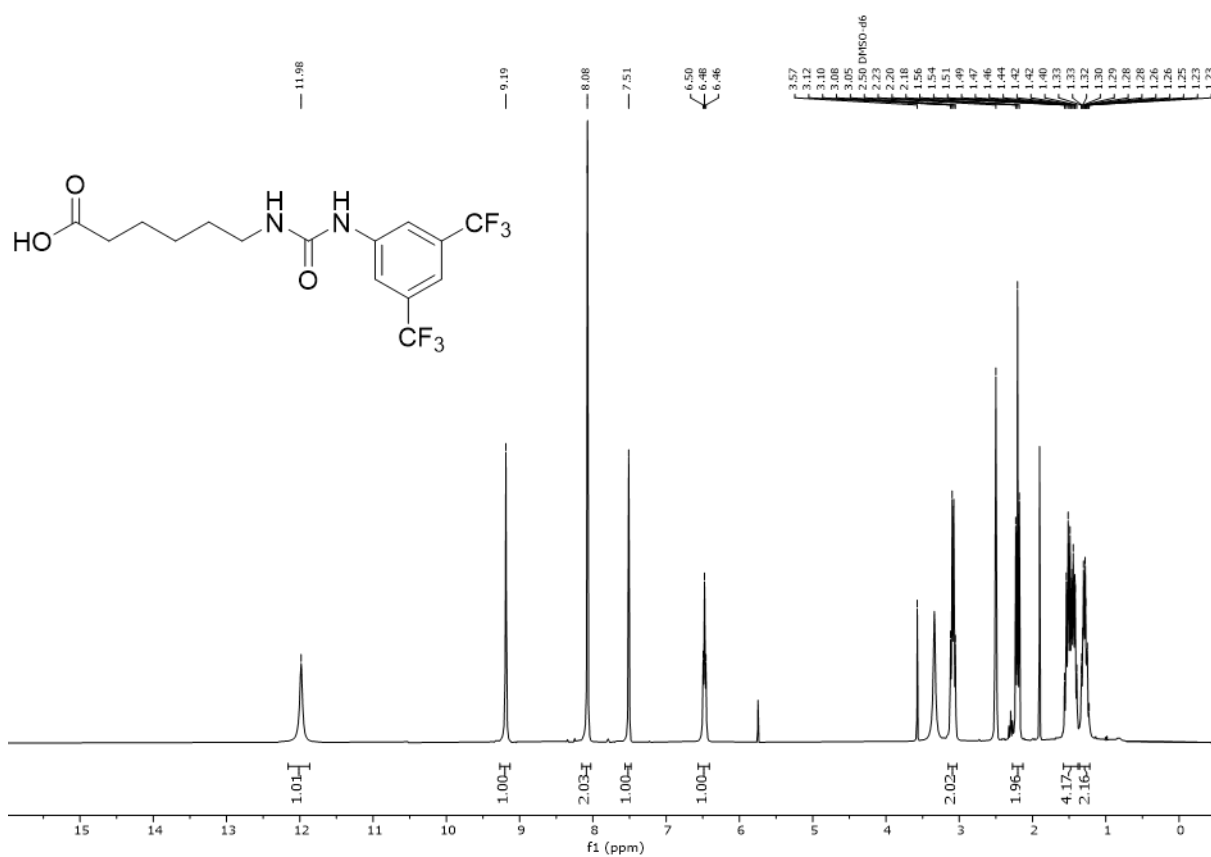




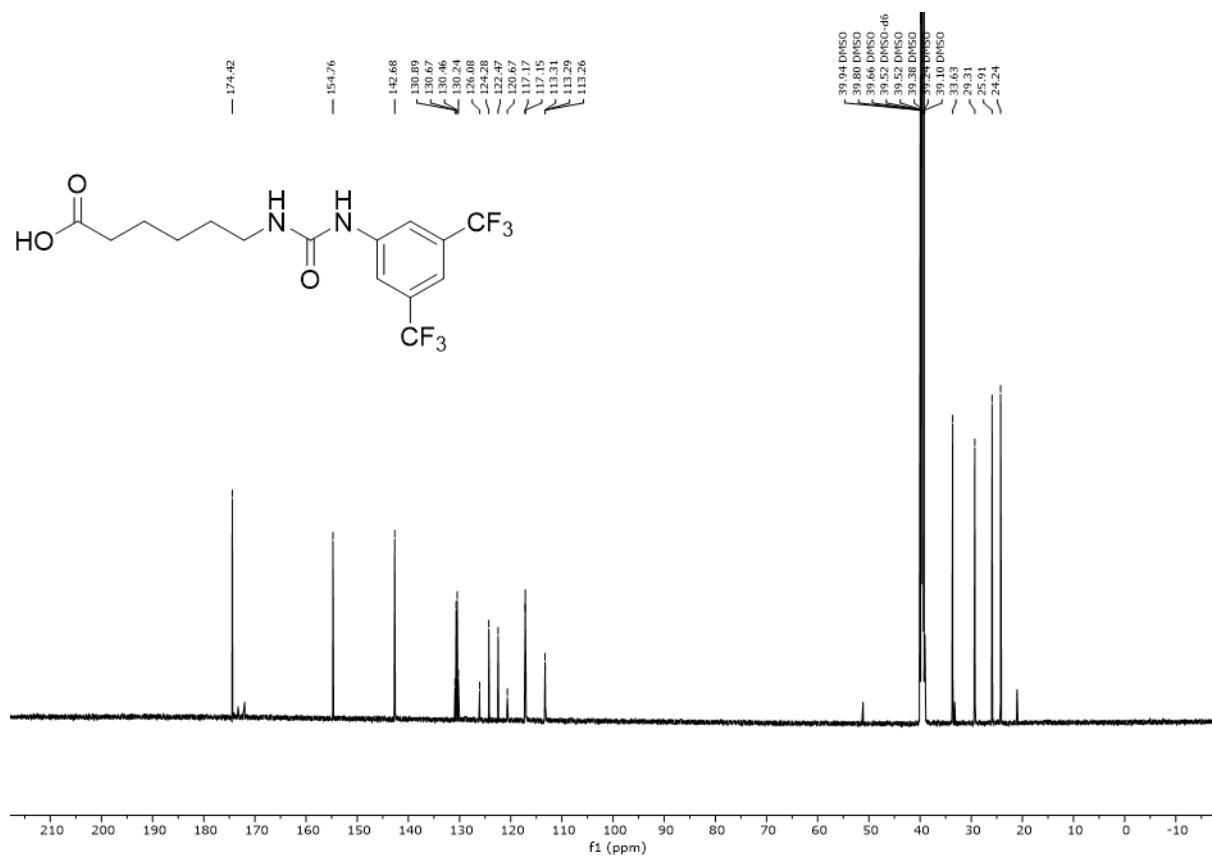
Spektrum 28: ¹³C NMR (151 MHz, DMSO) Spektrum von 2-(Hydroxymethyl)-10-methylacridin-9(10H)-on **V20**Spektrum 29: ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) Spektrum von 2-[(Butanoyloxy)methyl]-10-methylacridin-9(10H)-on **V18**



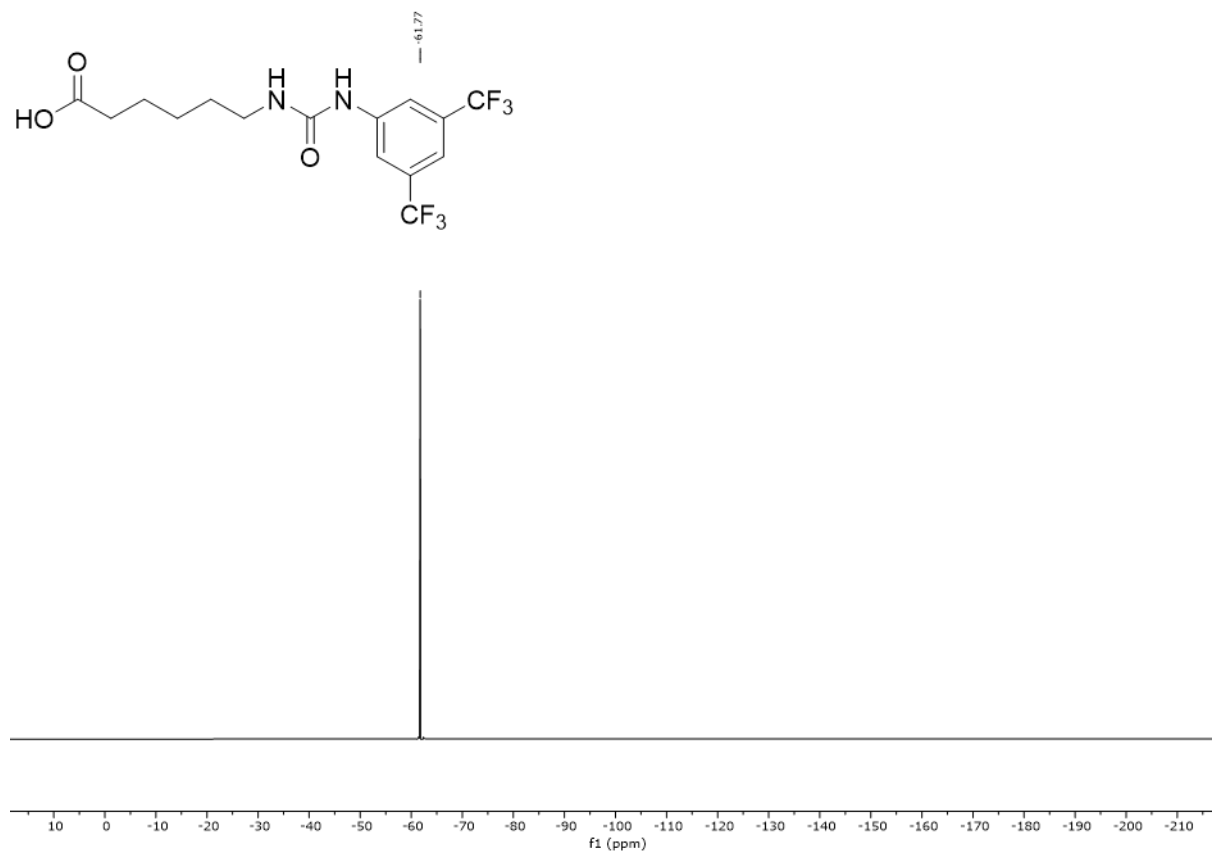
Spektrum 30: ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) Spektrum von 2-((Butanoyloxy)methyl)-10-methylacridin-9(10H)-on **V18**



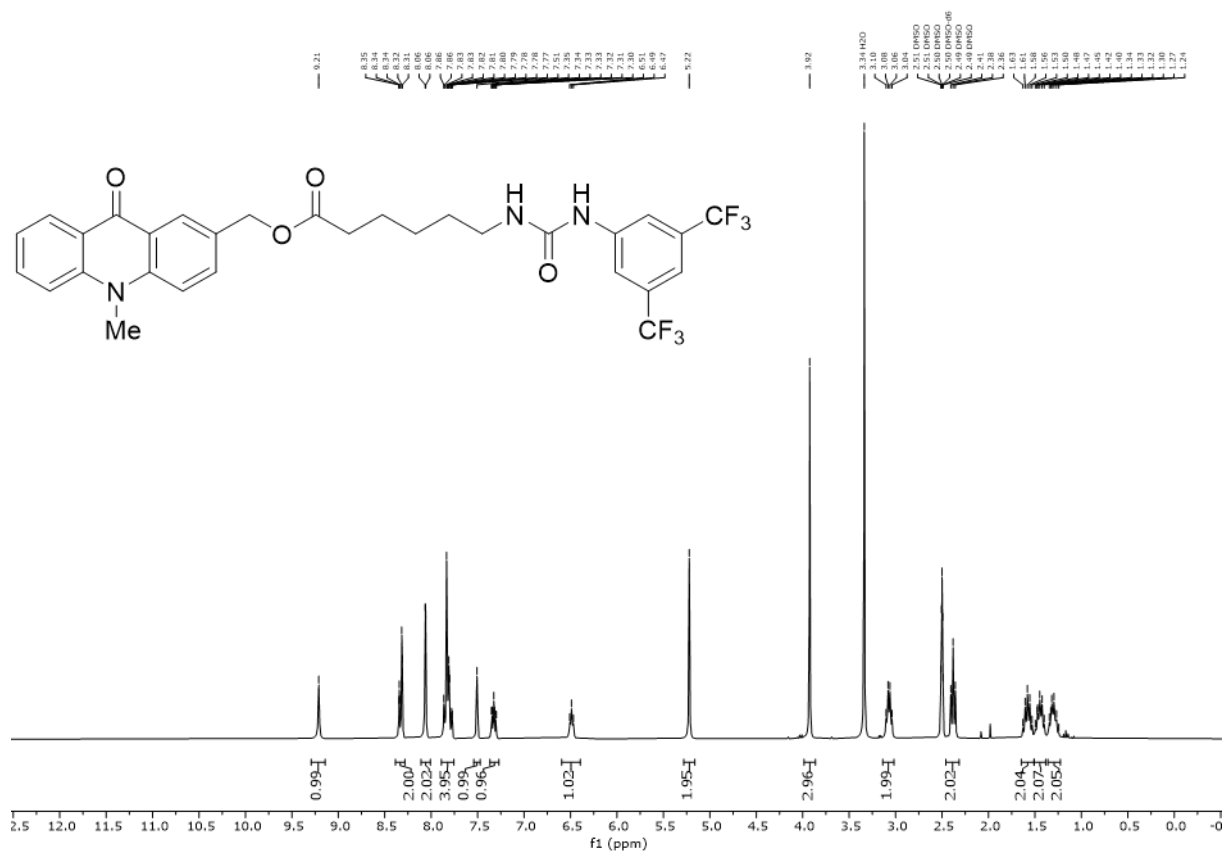
Spektrum 31: ¹H NMR (300 MHz, DMSO) Spektrum von 6-(3-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)ureido)hexansäure **V21**



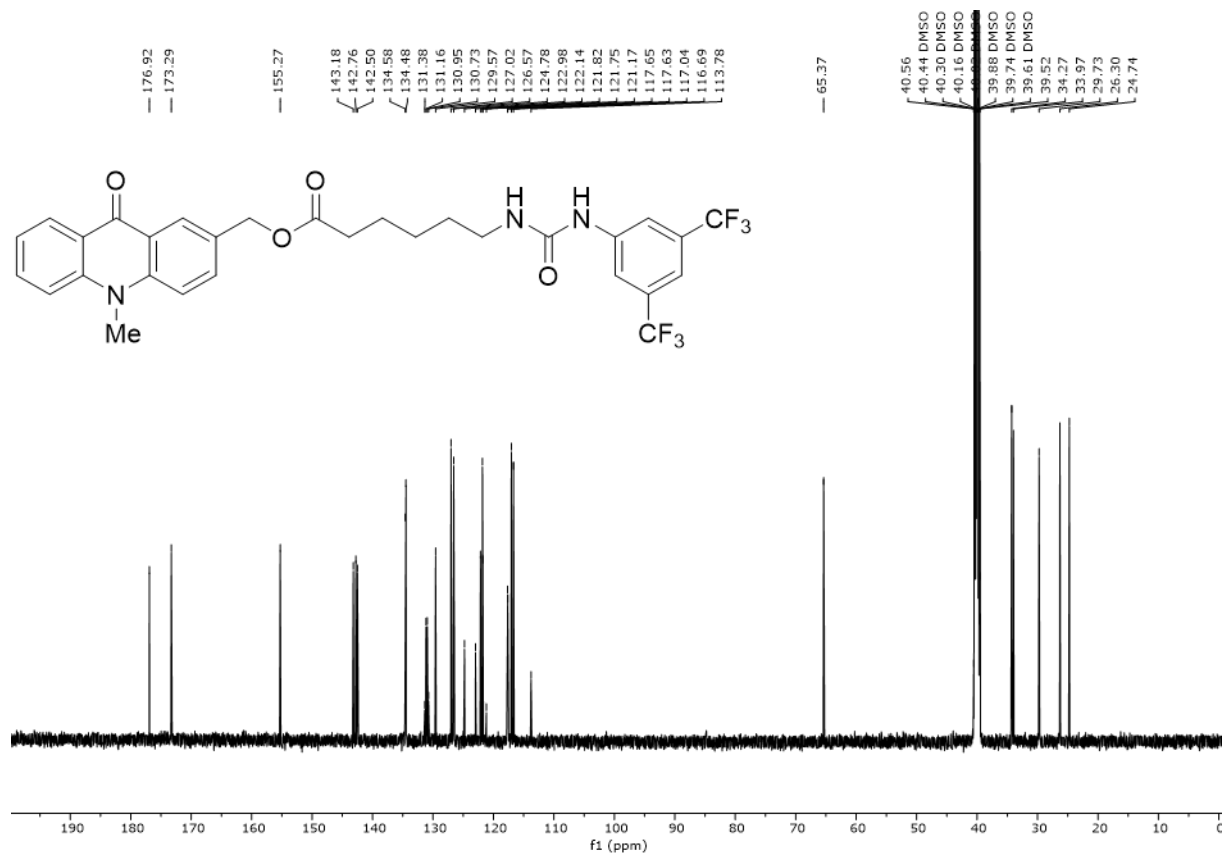
Spektrum 32: ¹³C NMR (151 MHz, DMSO) Spektrum von 6-(3-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)ureido)hexansäure **V21**



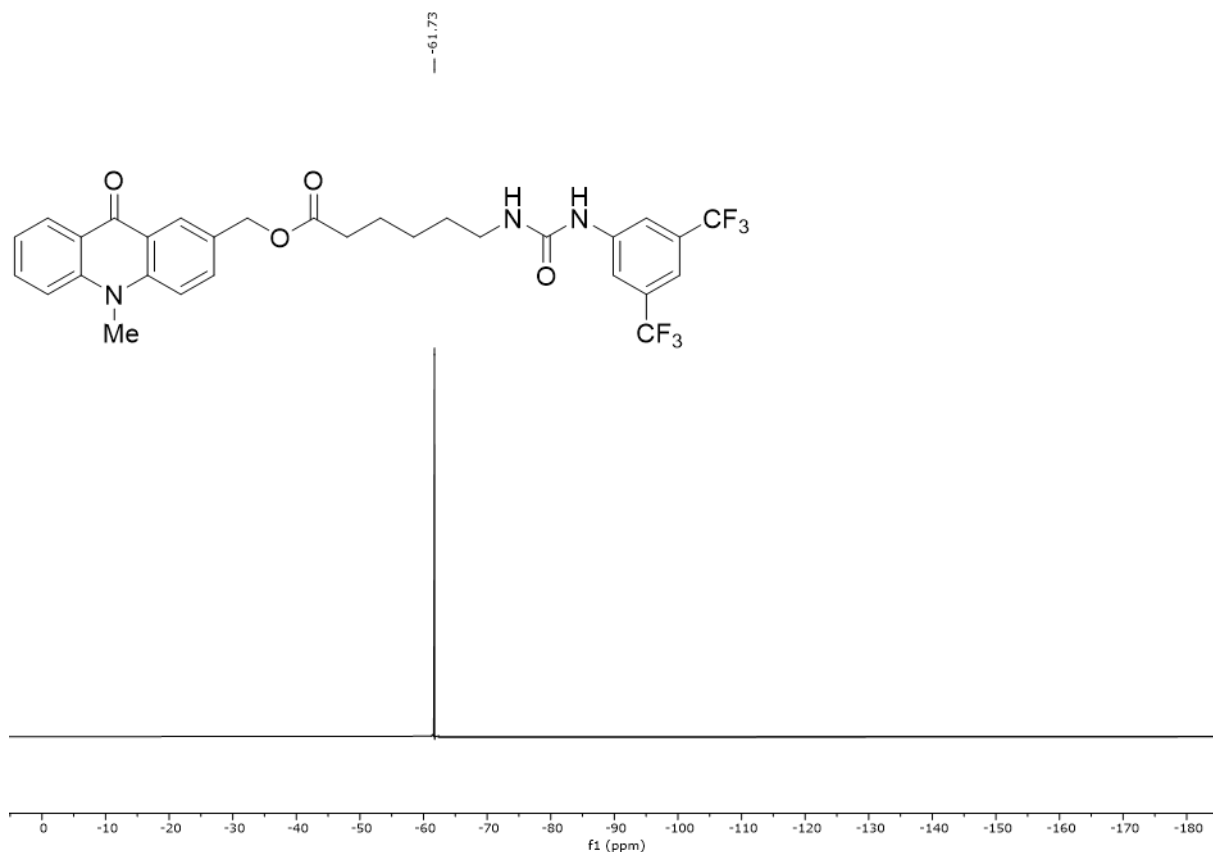
Spektrum 33: ¹⁹F NMR (282 MHz, DMSO) Spektrum von 6-(3-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)ureido)hexansäure **V21**



Spektrum 34: ¹H NMR (300 MHz, DMSO) Spektrum von 2-((6-(3-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)ureido)hexanoyloxy)methyl)-10-methylacridin-9(10H)-on **V17**



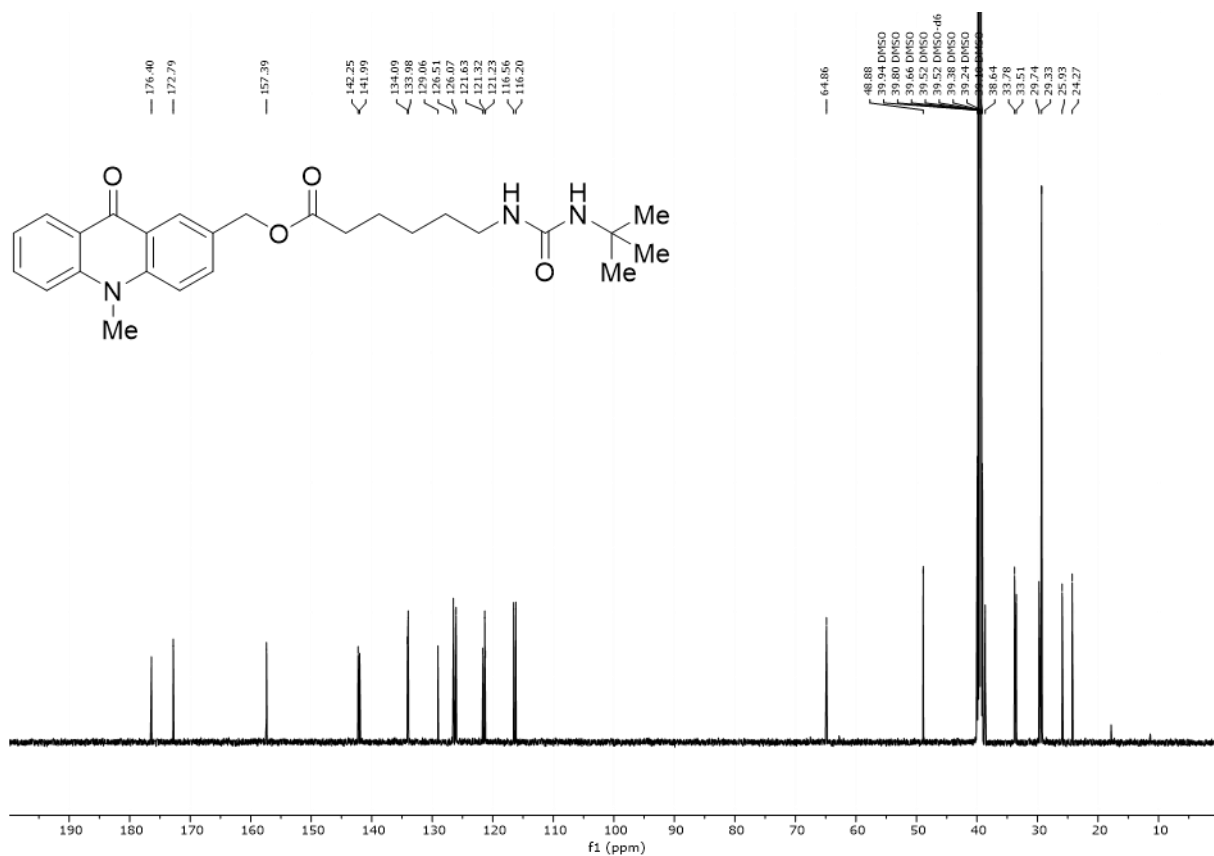
Spektrum 35: ¹³C NMR (300 MHz, DMSO) Spektrum von 2-((6-(3-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)ureido)hexanoyloxy)methyl)-10-methylacridin-9(10H)-on **V17**



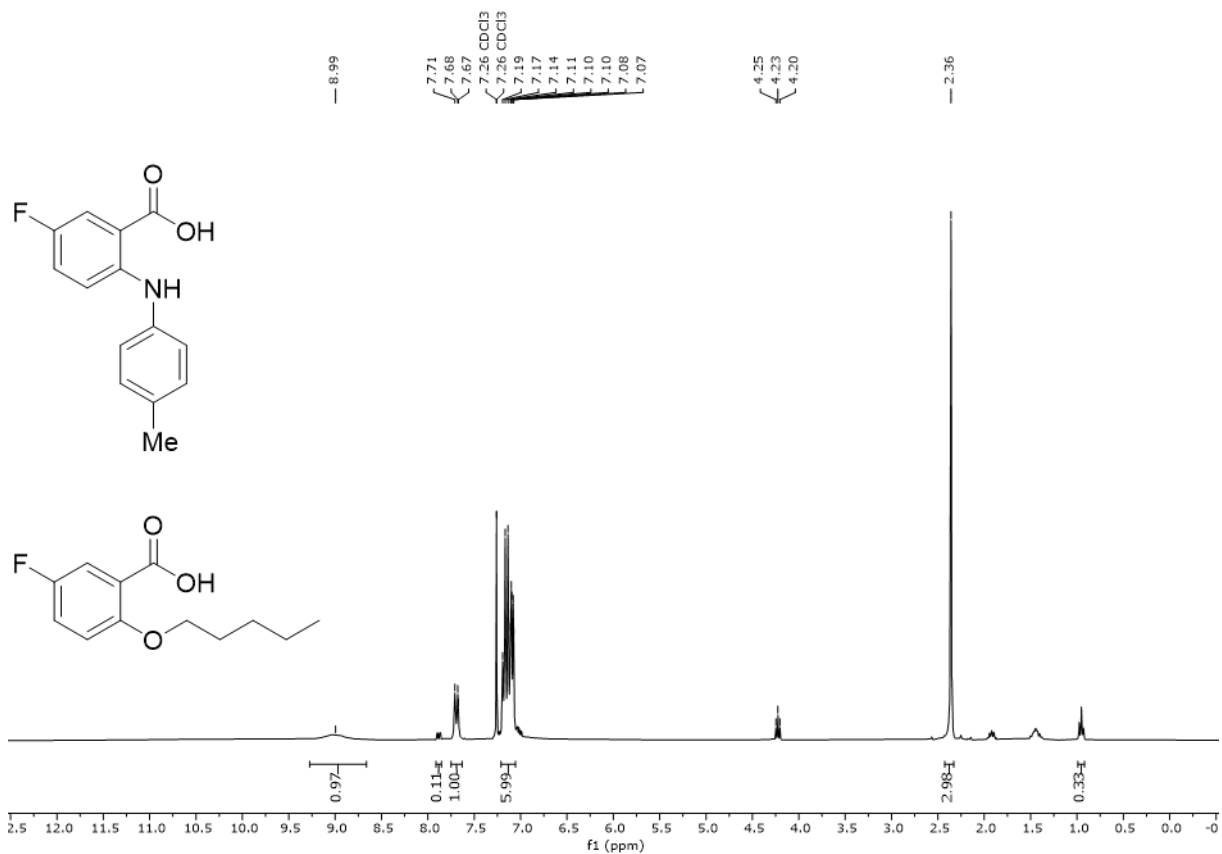
Spektrum 36: ^{19}F NMR (282 MHz, DMSO) Spektrum von 2-((6-(3-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)ureido)hexanoyloxy)methyl)-10-methylacridin-9(10H)-on **V17**



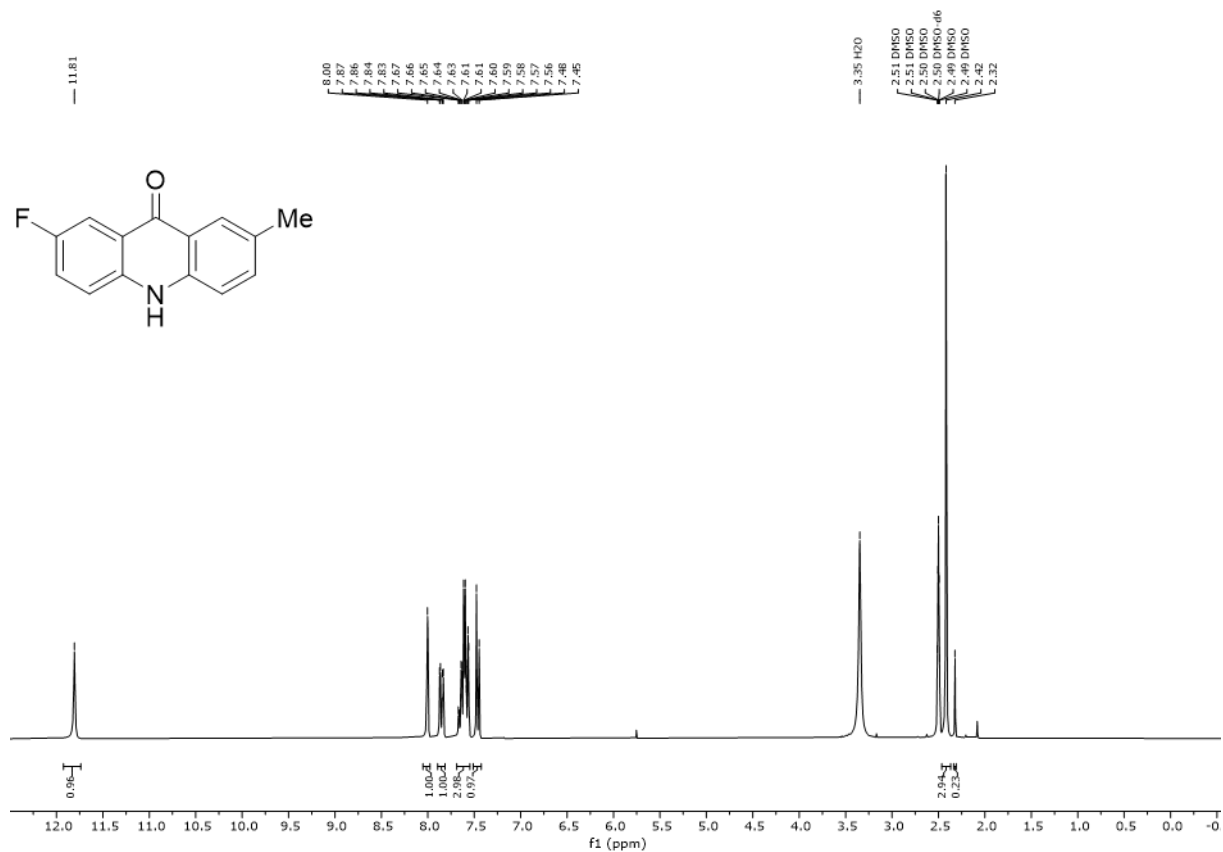
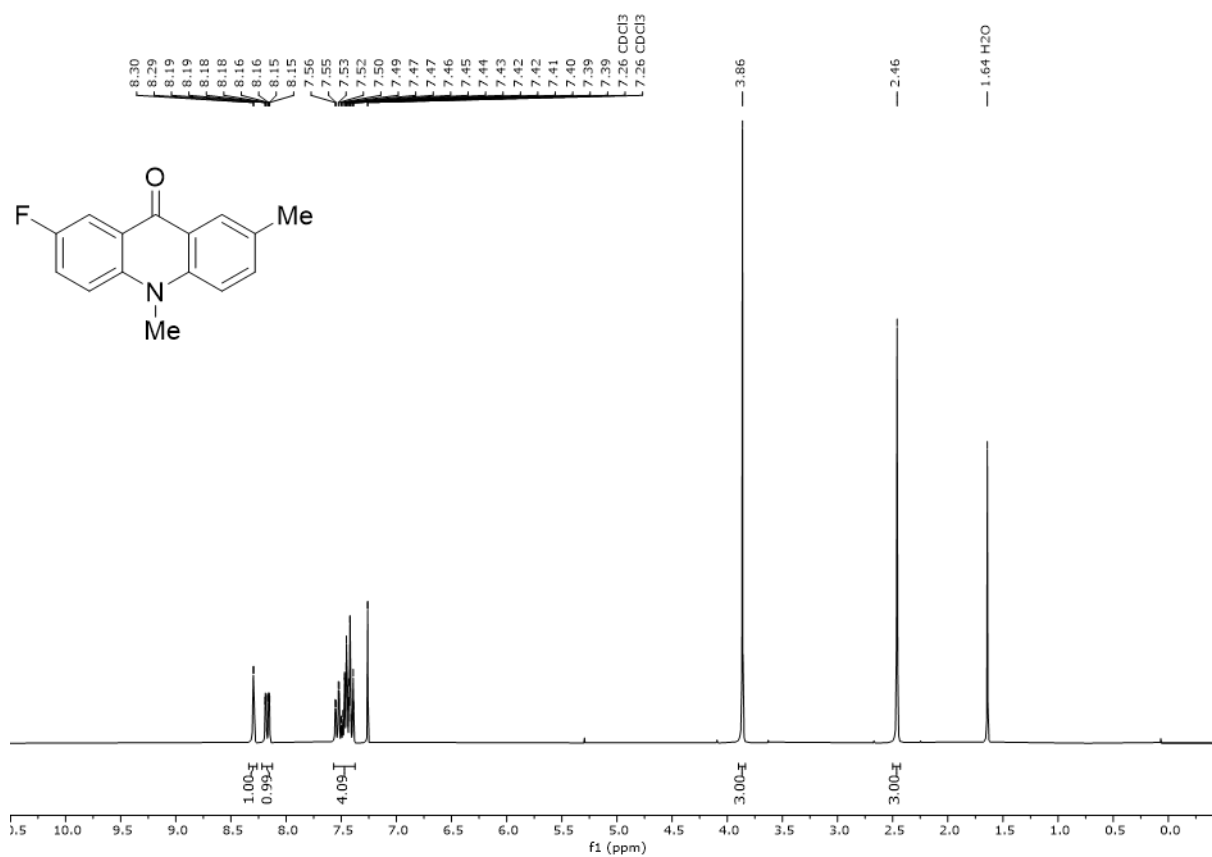
Spektrum 37: ^1H NMR (600 MHz, DMSO) Spektrum von 2-((6-(3-(*tert*-Butyl)ureido)hexanoyloxy)methyl)-10-methylacridin-9(10H)-on **V31**

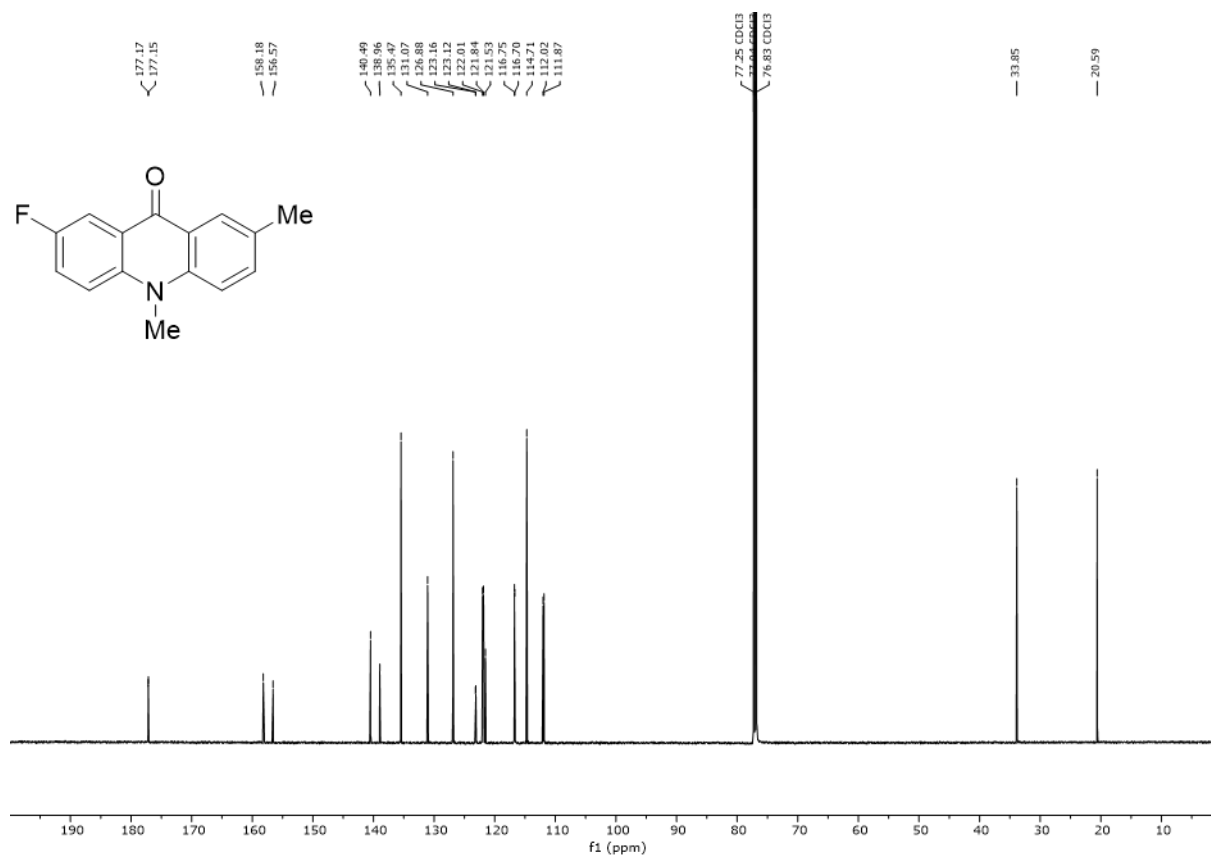


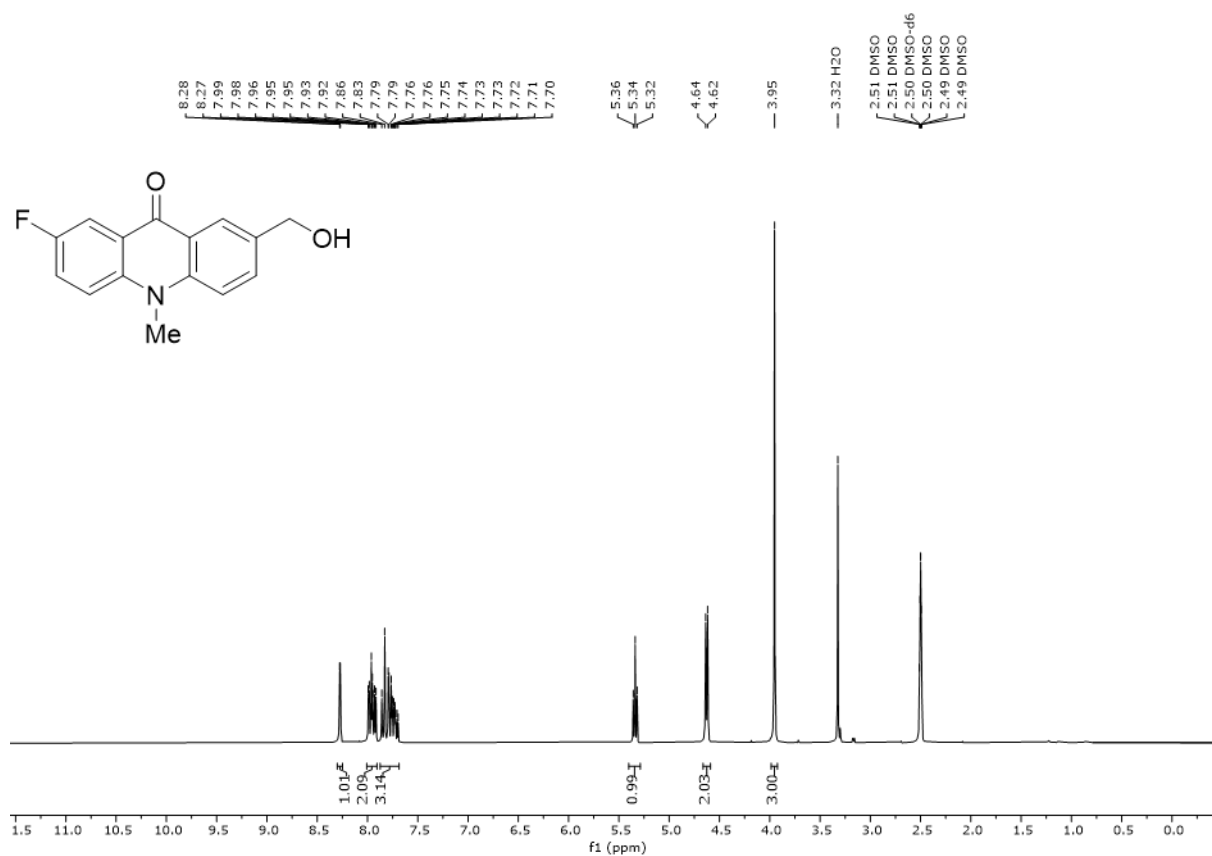
Spektrum 38: ¹³C NMR (151 MHz, DMSO) Spektrum von 2-((6-(3-(*tert*-Butyl)ureido)hexanoyloxy)methyl)-10-methylacridin-9(10*H*)-on **V31**



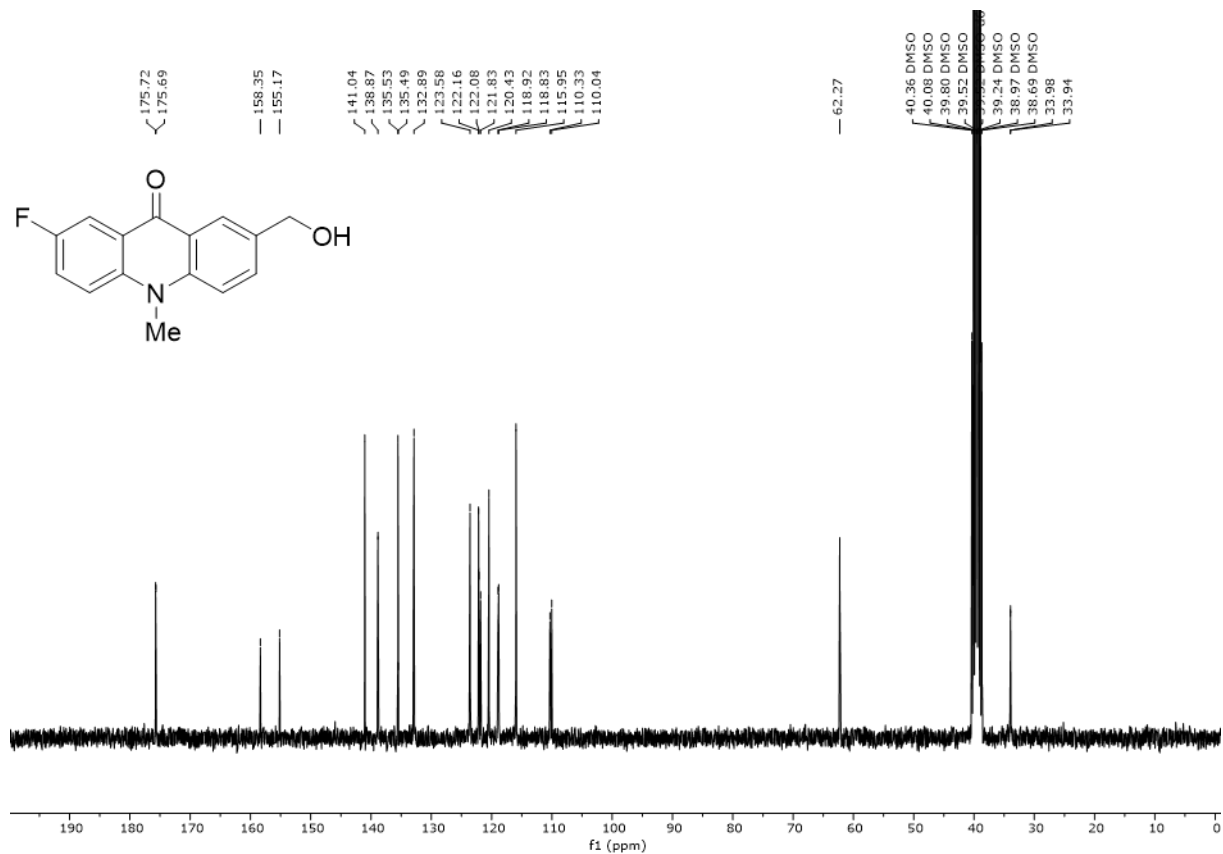
Spektrum 39: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) Spektrum von 5-Fluor-2-(*p*-tolylamino)benzoesäure **V36** und 5-Fluor-2-(pentyloxy)benzoesäure

Spektrum 40: ¹H NMR (300 MHz, DMSO) Spektrum von 2-Fluor-7-methylacridin-9(10H)-on **V37**Spektrum 41: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) Spektrum von 2-Fluor-7,10-dimethylacridin-9(10H)-on **V38**

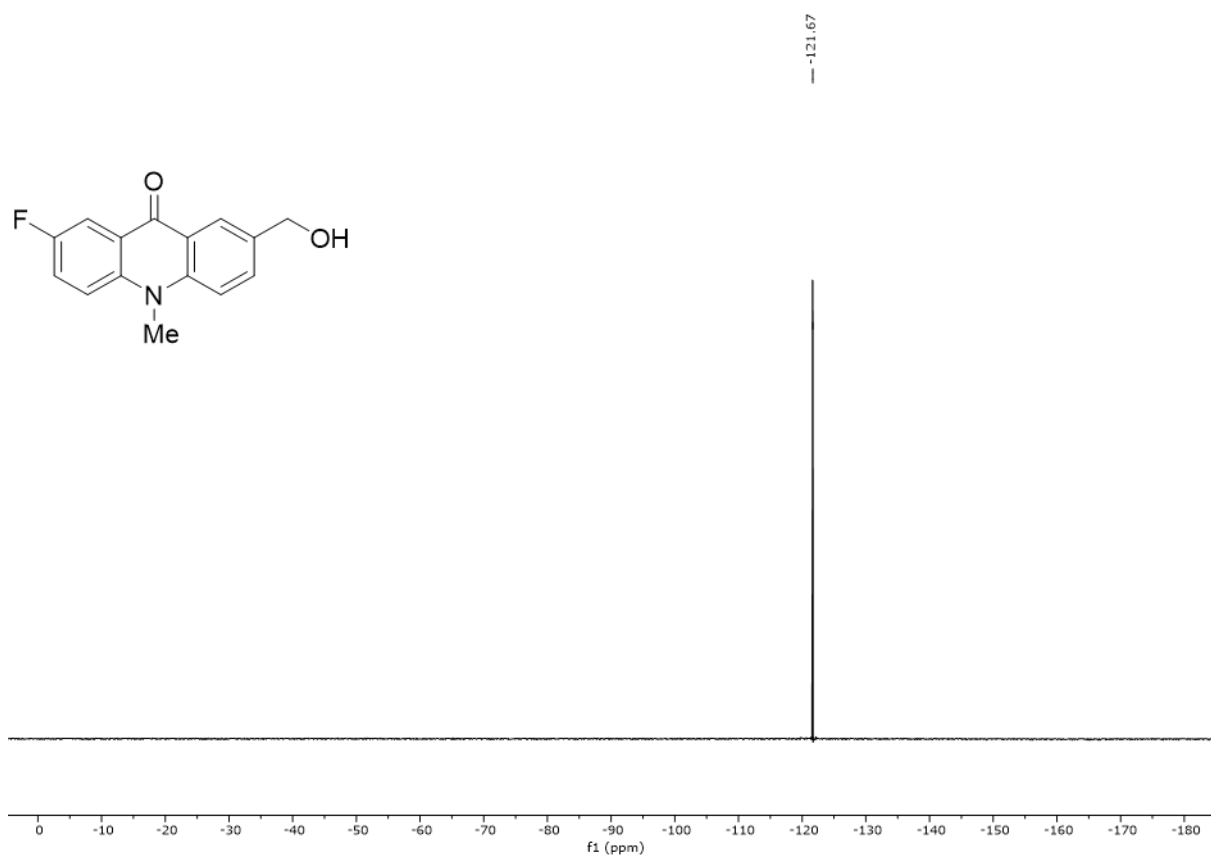
Spektrum 42: ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) Spektrum von 2-Fluor-7,10-dimethylacridin-9(10H)-on **V38**Spektrum 43: ¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃) Spektrum von 2-Fluor-7,10-dimethylacridin-9(10H)-on **V38**



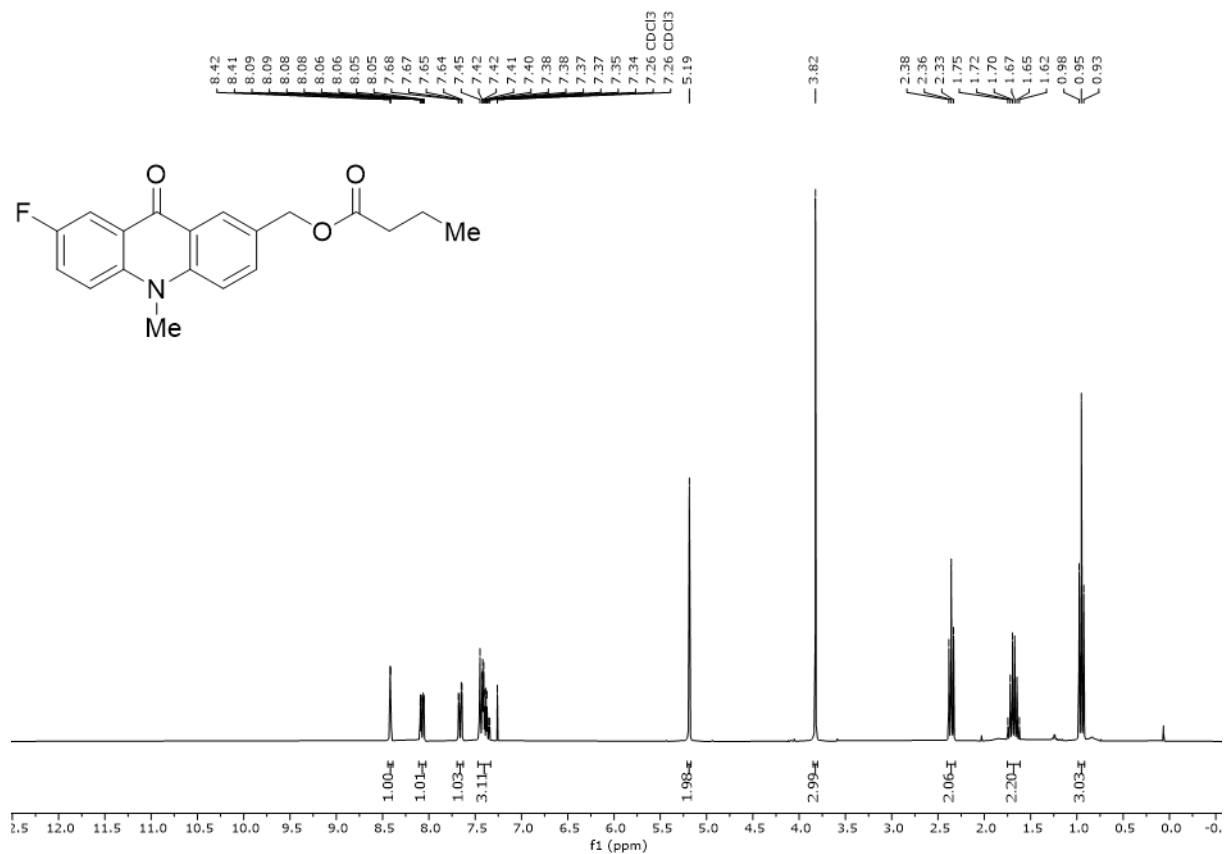
Spektrum 44: ¹H NMR (300 MHz, DMSO) Spektrum von 2-Fluor-7-(hydroxymethyl)-10-methylacridin-9(10H)-on V39



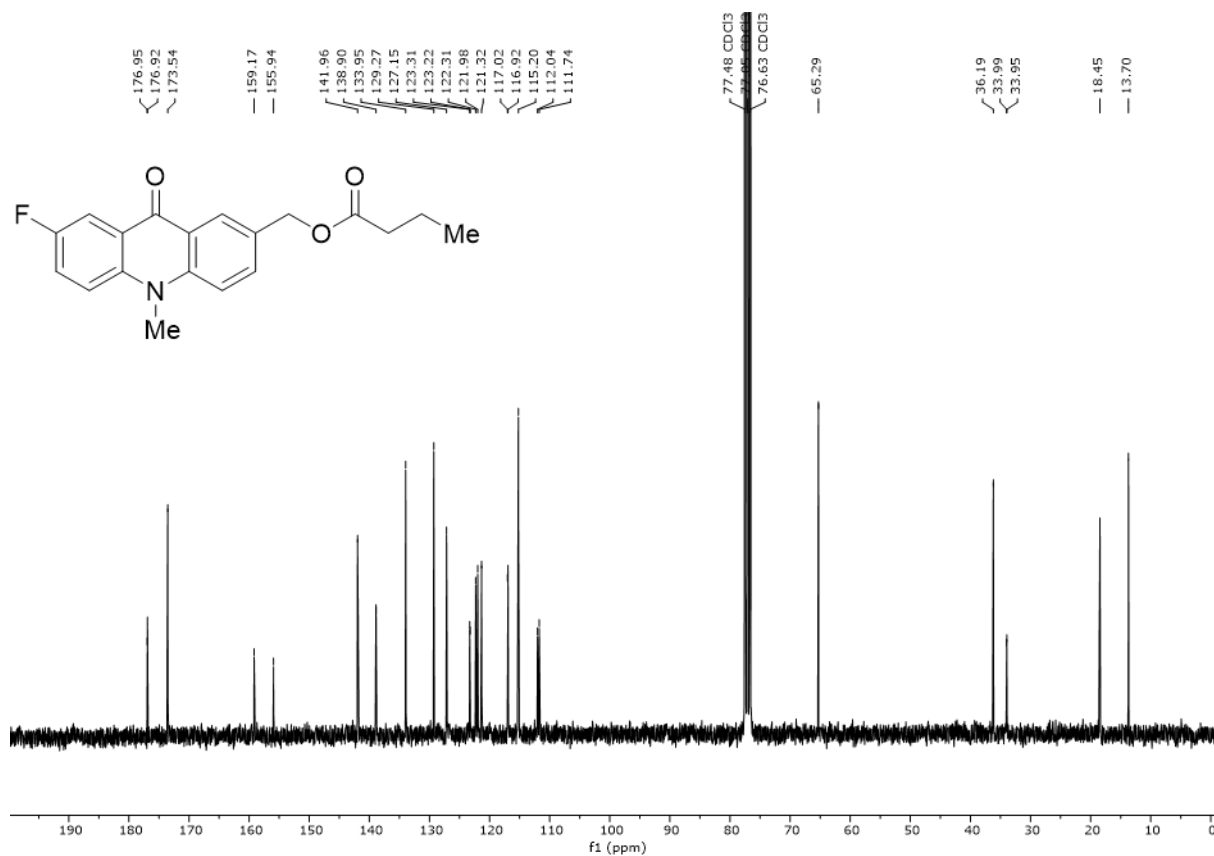
Spektrum 45: ¹³C NMR (151 MHz, DMSO) Spektrum von 2-Fluor-7-(hydroxymethyl)-10-methylacridin-9(10H)-on V39



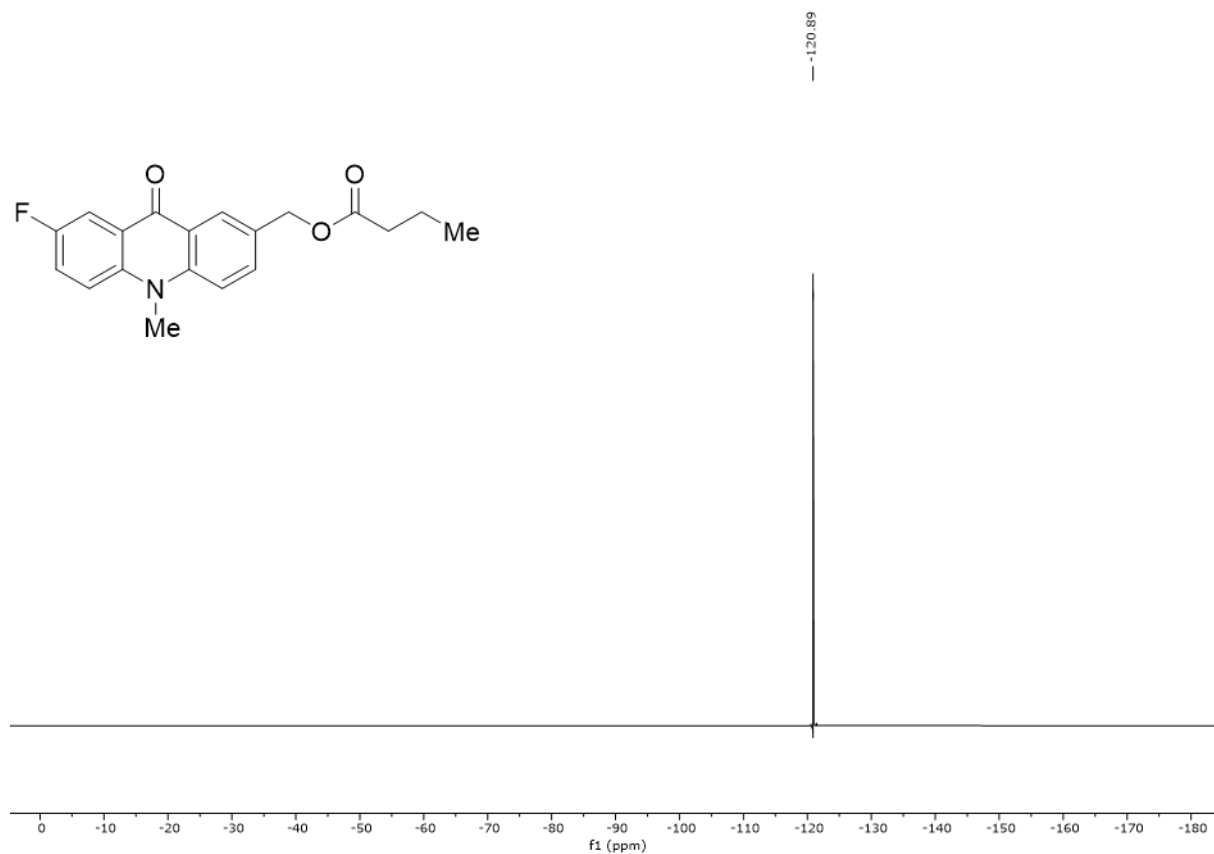
Spektrum 46: ¹⁹F NMR (282 MHz, DMSO) Spektrum von 2-Fluor-7-(hydroxymethyl)-10-methylacridin-9(10H)-on **V39**



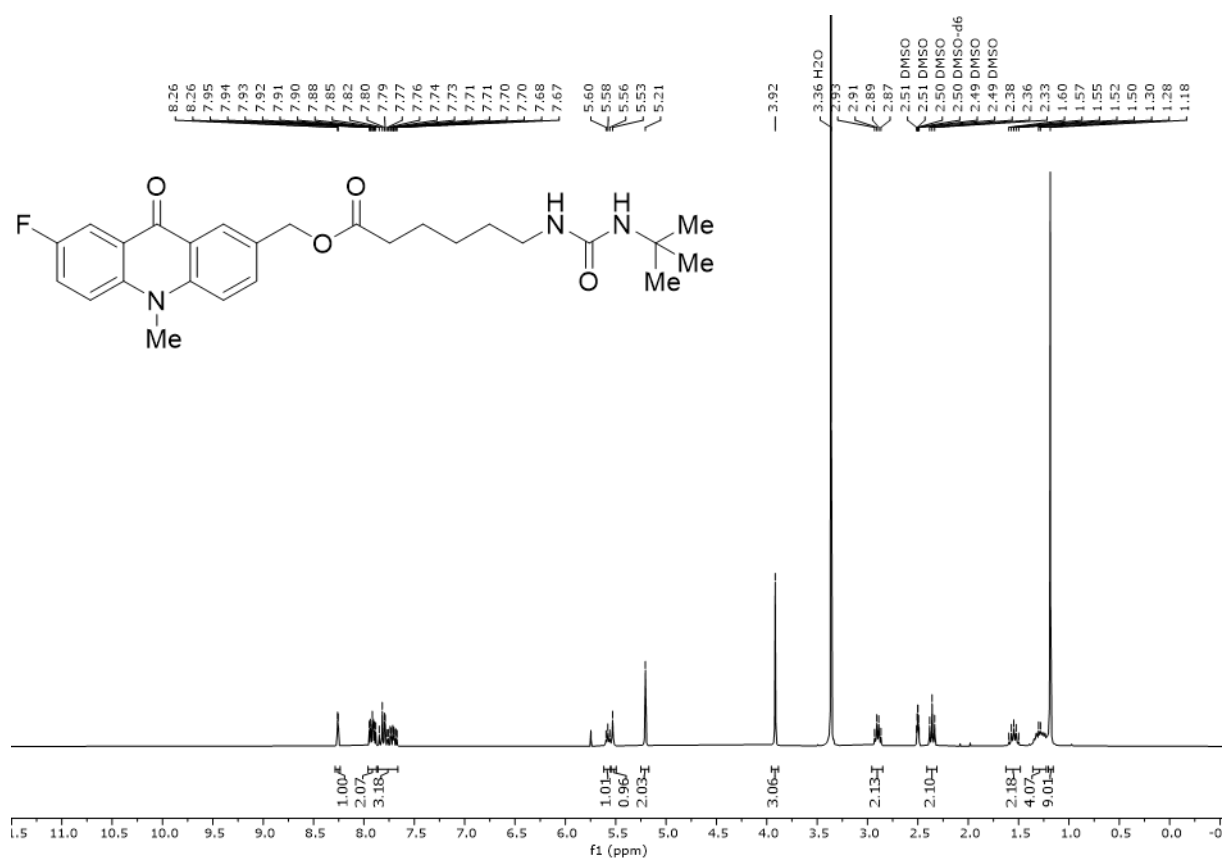
Spektrum 47: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) Spektrum von 2-((Butanoyloxy)methyl)-7-fluor-10-methylacridin-9(10H)-on **V41**



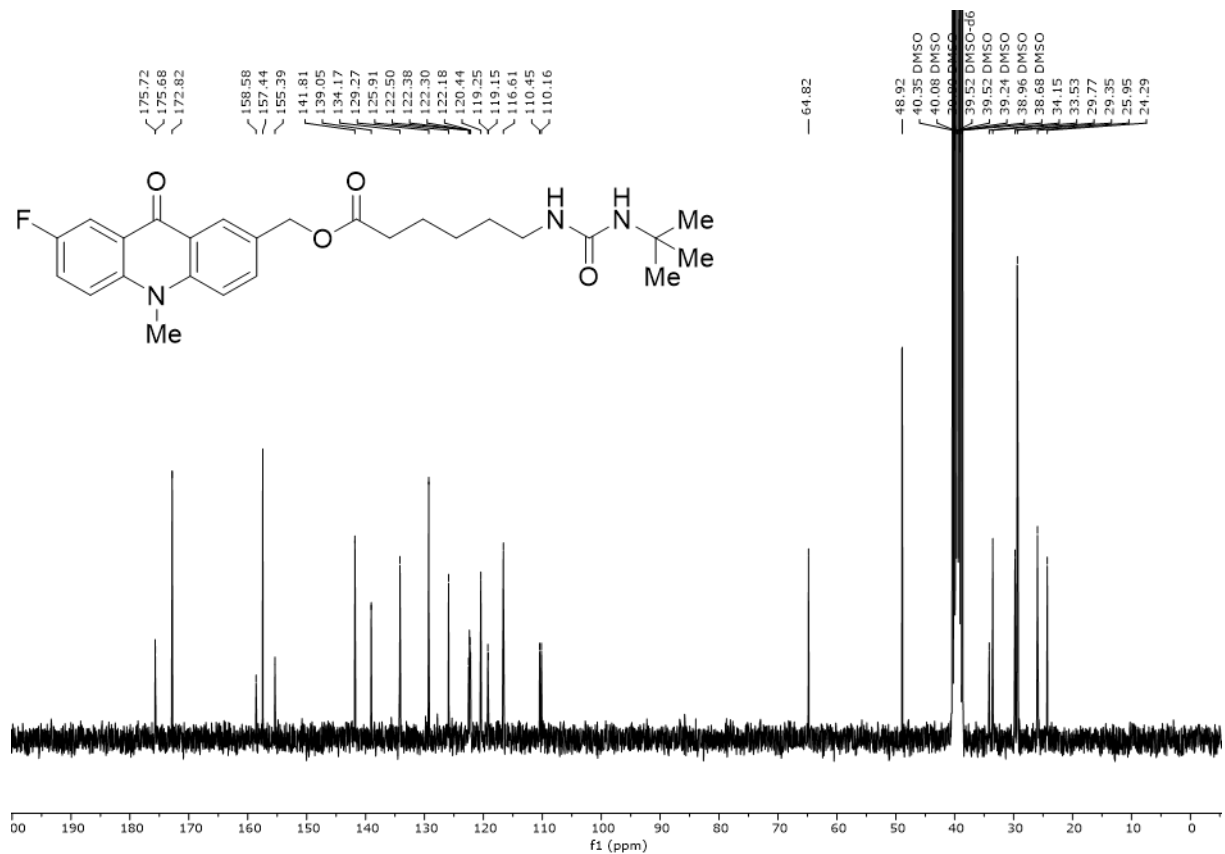
Spektrum 48: ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃) Spektrum von 2-((Butanoyloxy)methyl)-7-fluor-10-methylacridin-9(10H)-on **V41**



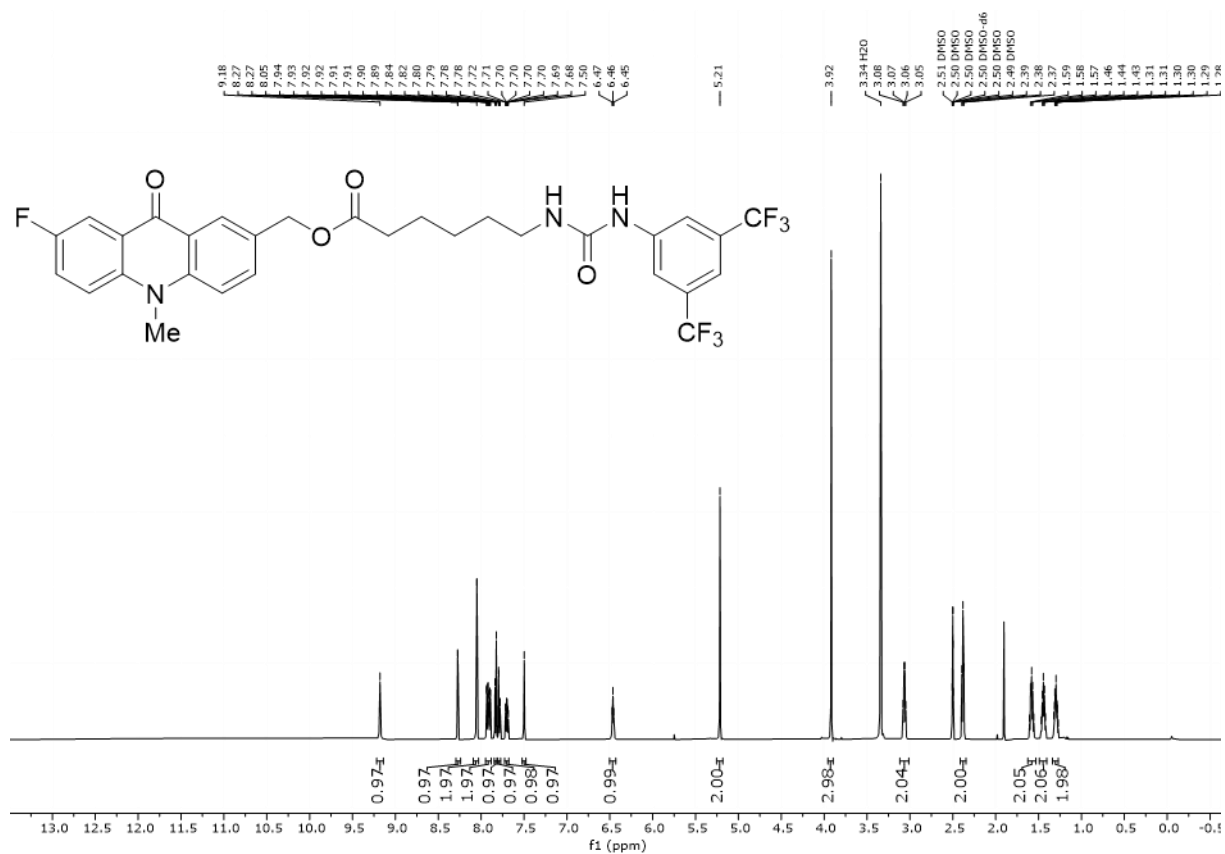
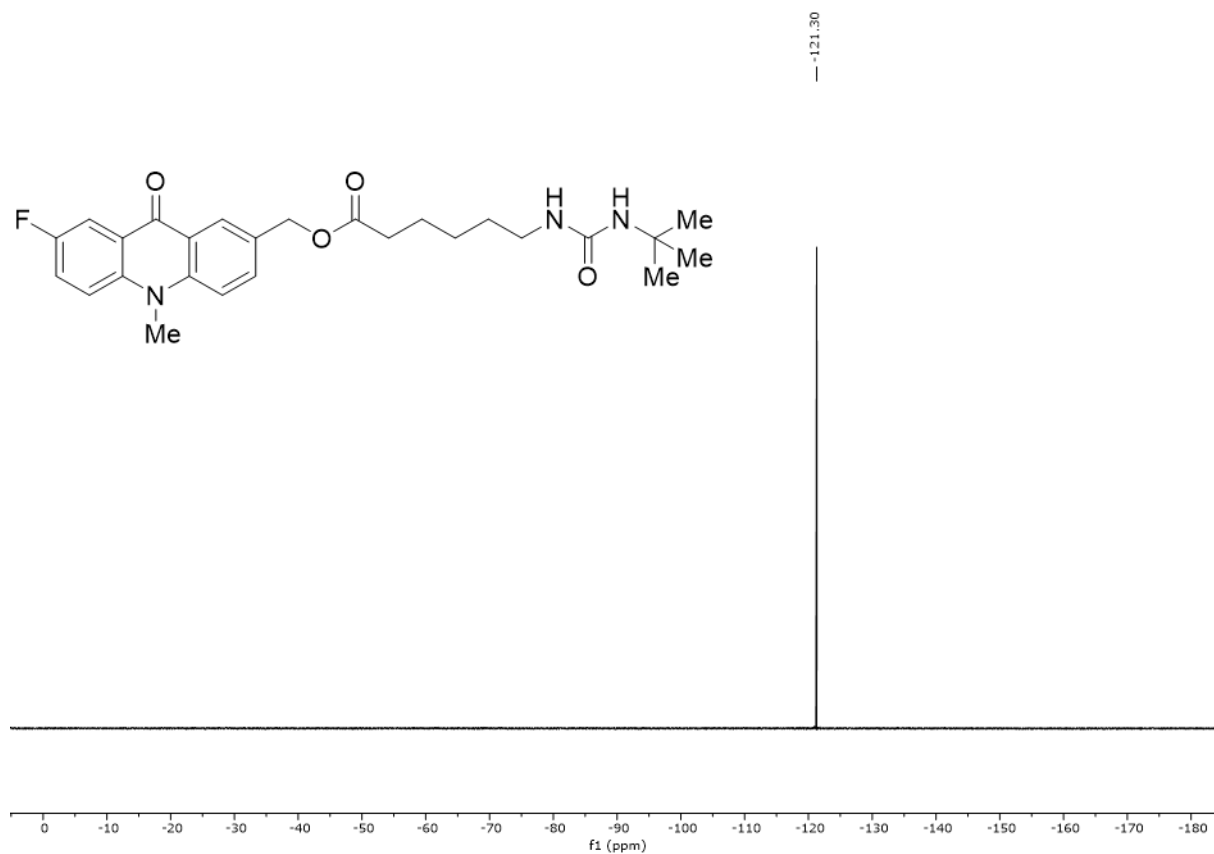
Spektrum 49: ¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃) Spektrum von 2-((Butanoyloxy)methyl)-7-fluor-10-methylacridin-9(10H)-on **V41**

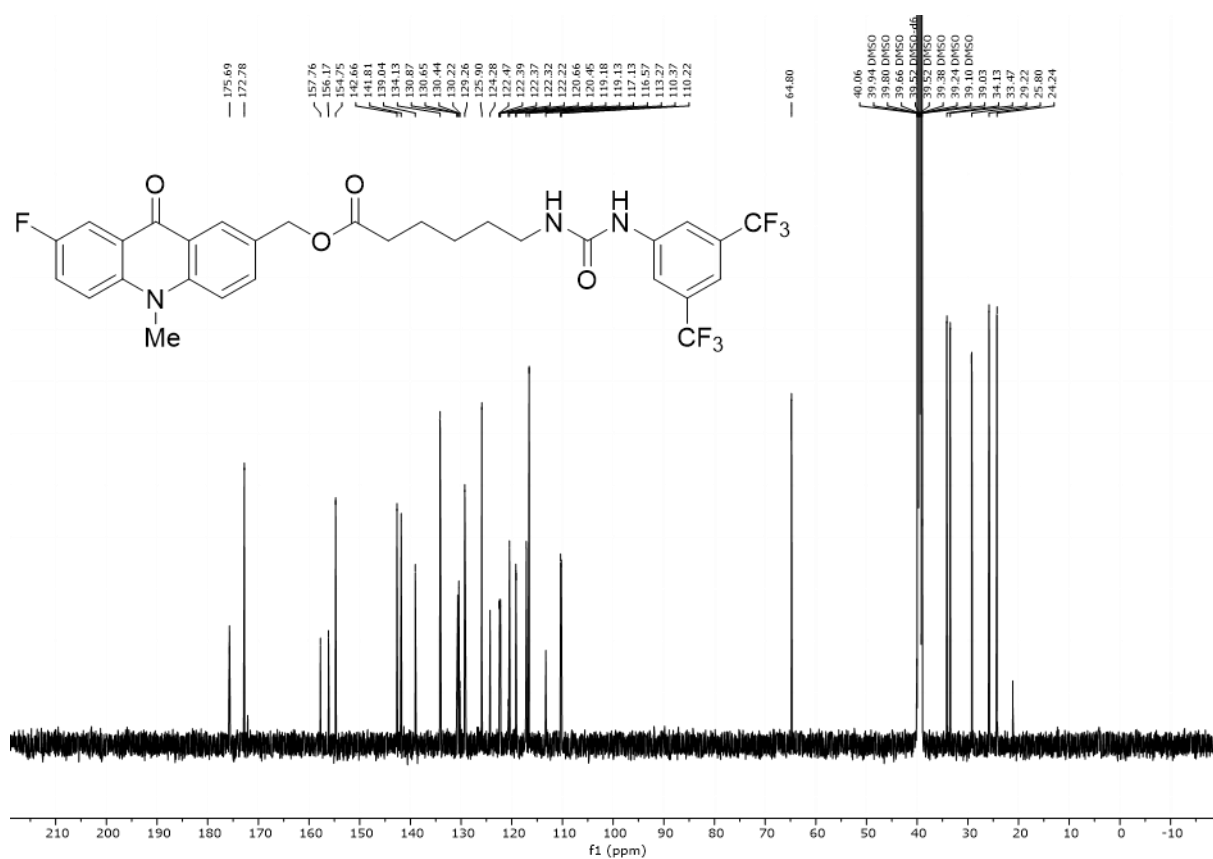


Spektrum 50: ¹H NMR (300 MHz, DMSO) Spektrum von 7-Fluor-2-((6-(3-(*tert*-butyl)ureido)hexanoyloxy)methyl)-10-methylacridin-9(10*H*)-on **V32**

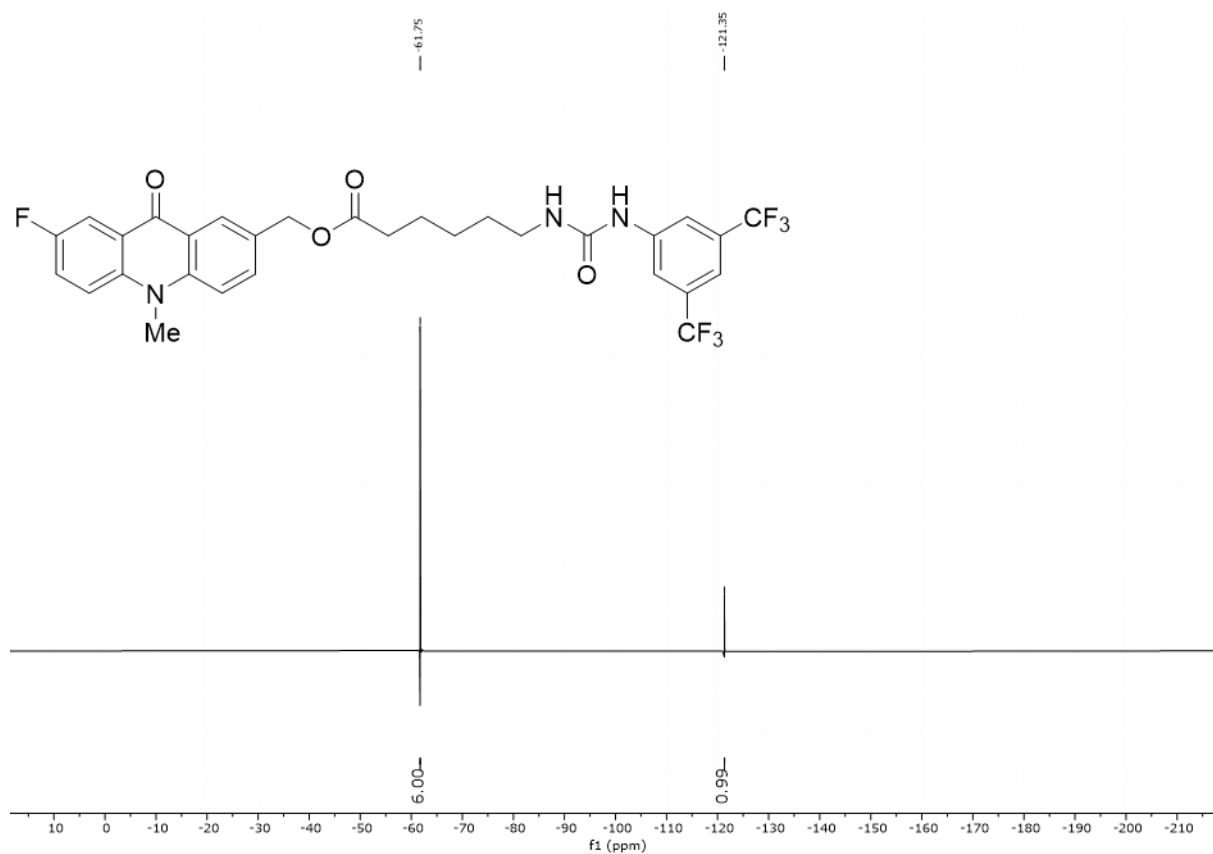


Spektrum 51: ¹³C NMR (151 MHz, DMSO) Spektrum von 7-Fluor-2-((6-(3-(*tert*-butyl)ureido)hexanoyloxy)methyl)-10-methylacridin-9(10*H*)-on **V32**

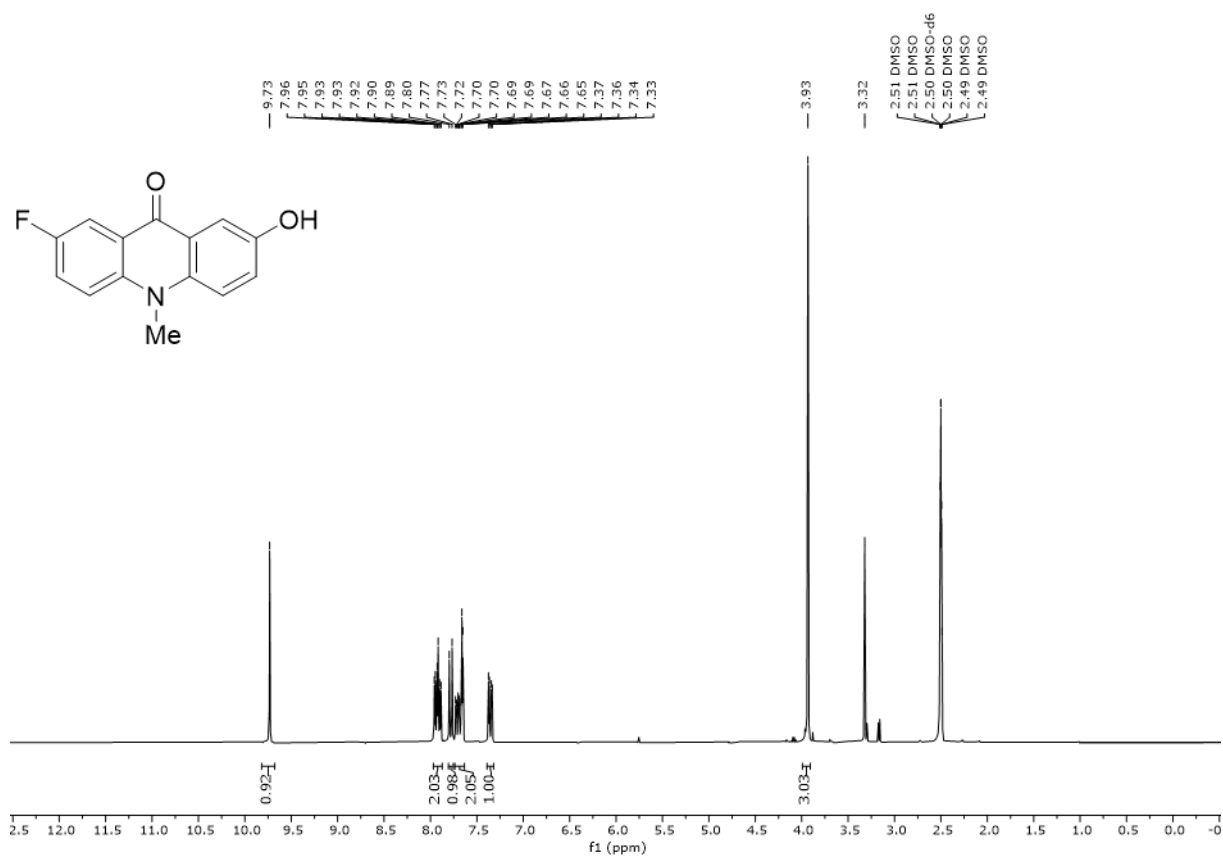
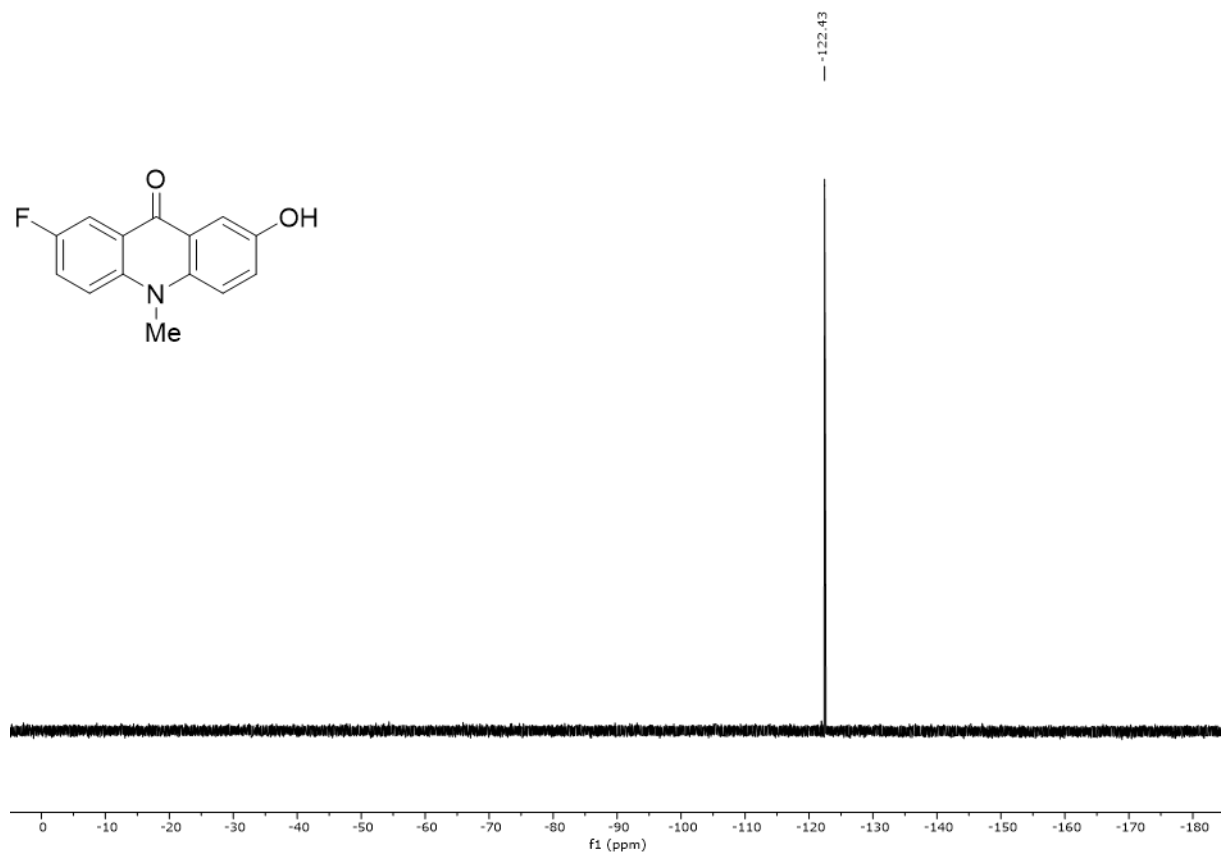


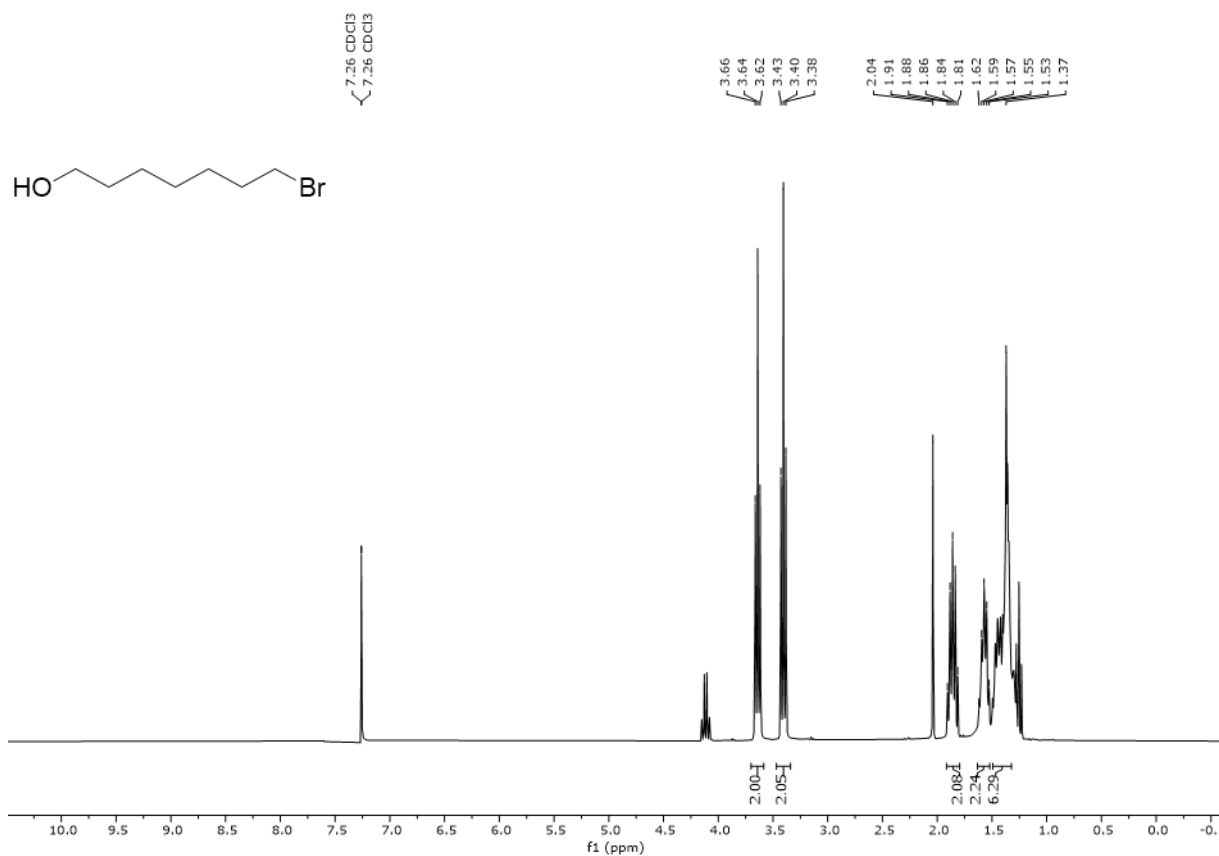
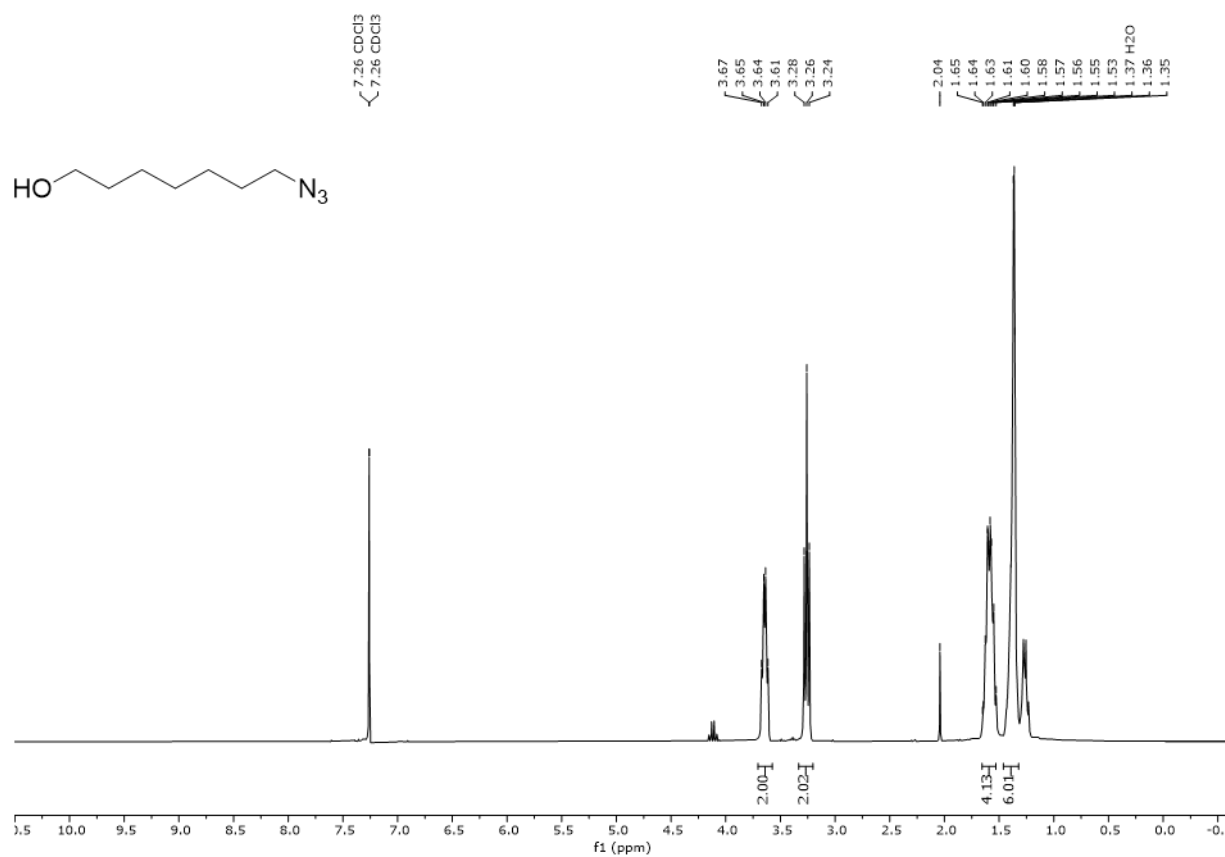


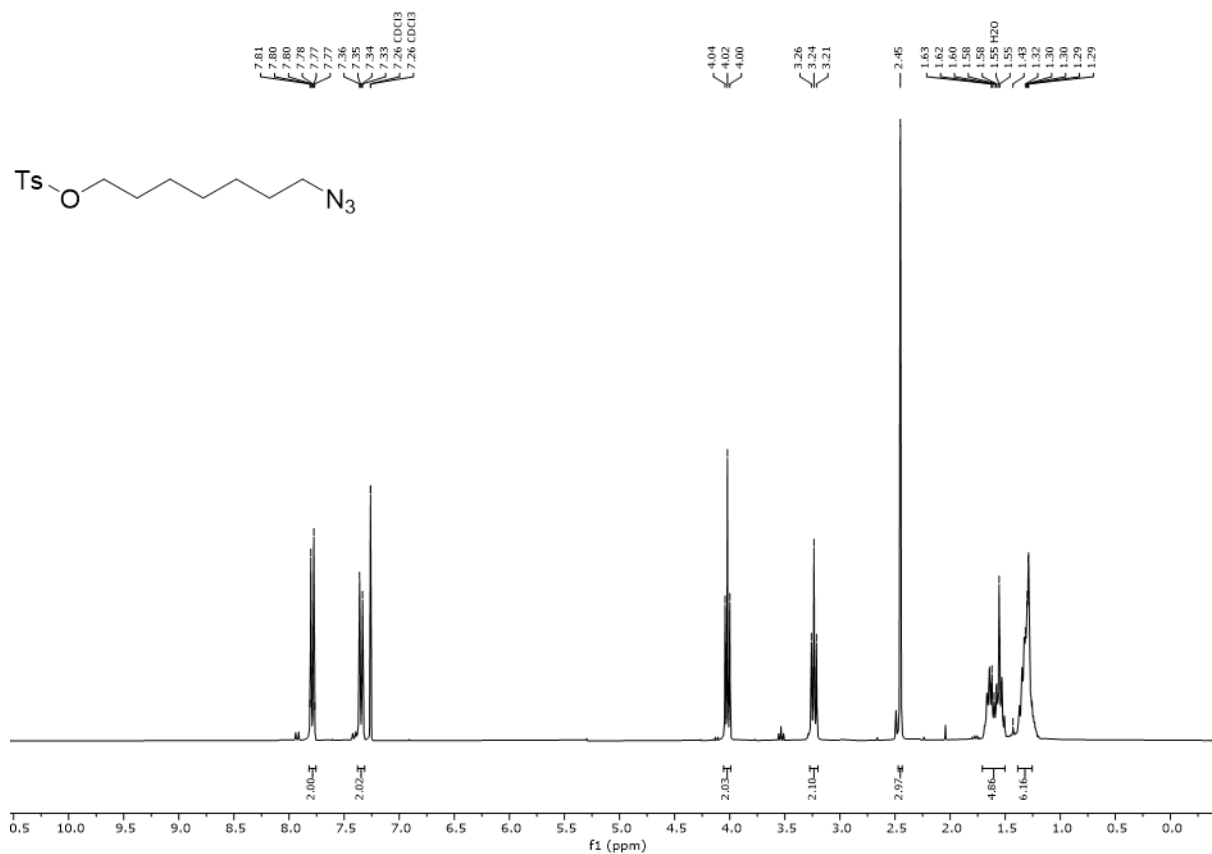
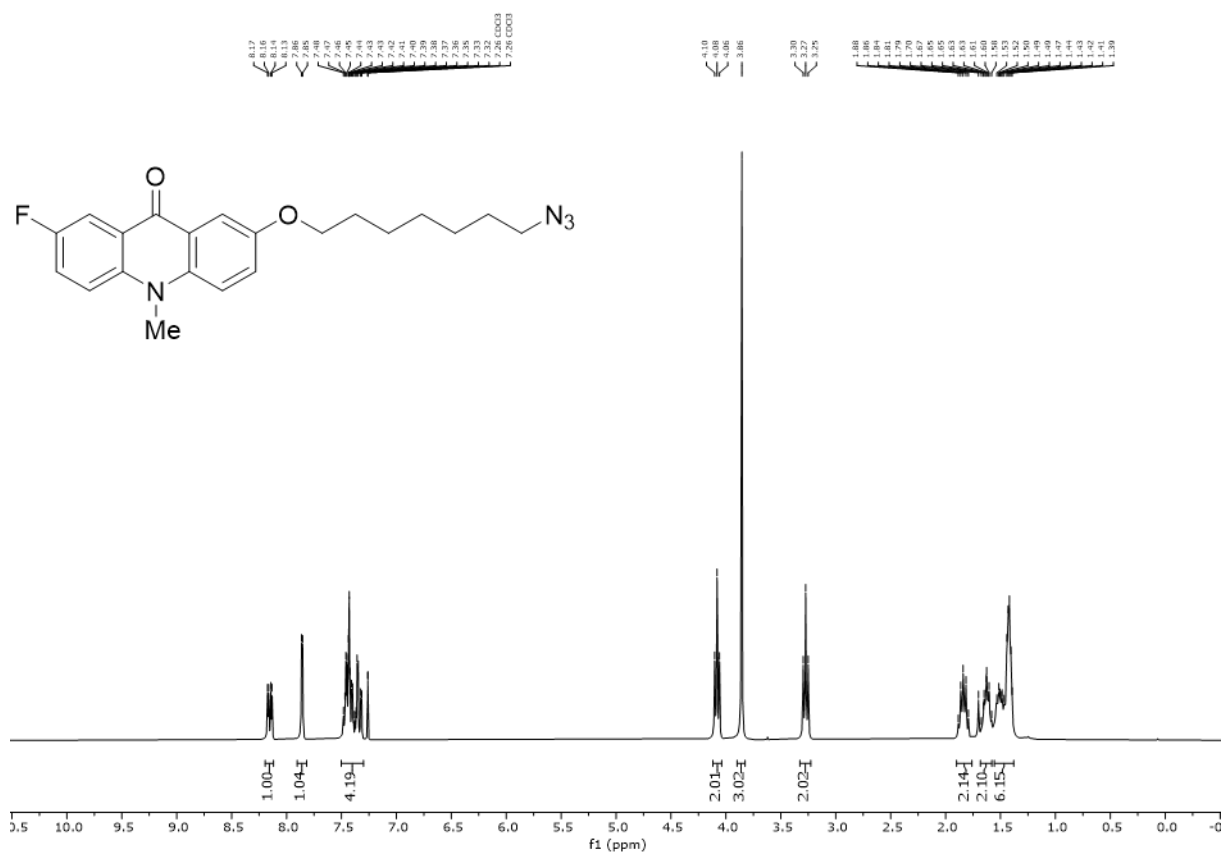
Spektrum 54: ¹³C NMR (151 MHz, DMSO) Spektrum von 7-Fluor-2-((6-(3-(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)ureido)hexanoyloxy)methyl)-10-methylacridin-9(10H)-on **V33**

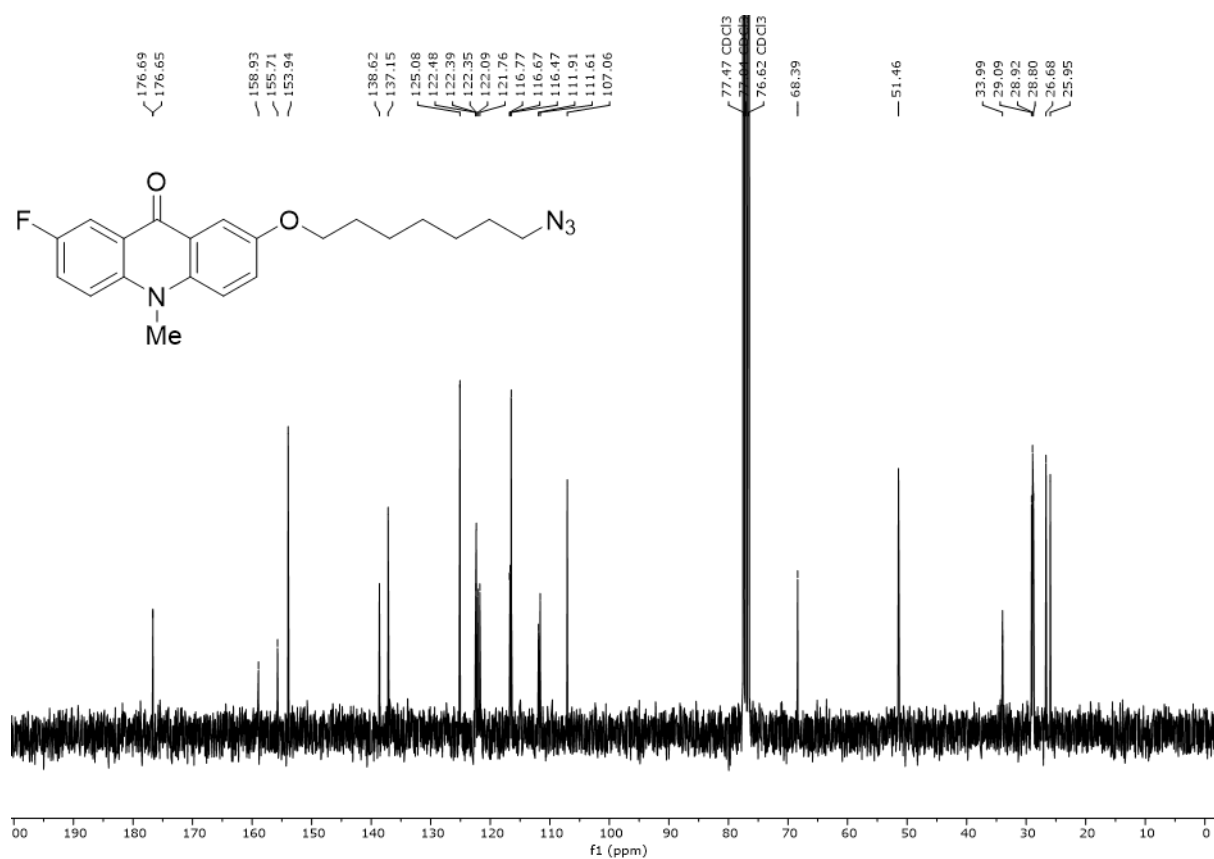


Spektrum 55: ¹⁹F NMR (565 MHz, DMSO) Spektrum von 7-Fluor-2-((6-(3-(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)ureido)hexanoyloxy)methyl)-10-methylacridin-9(10H)-on **V33**

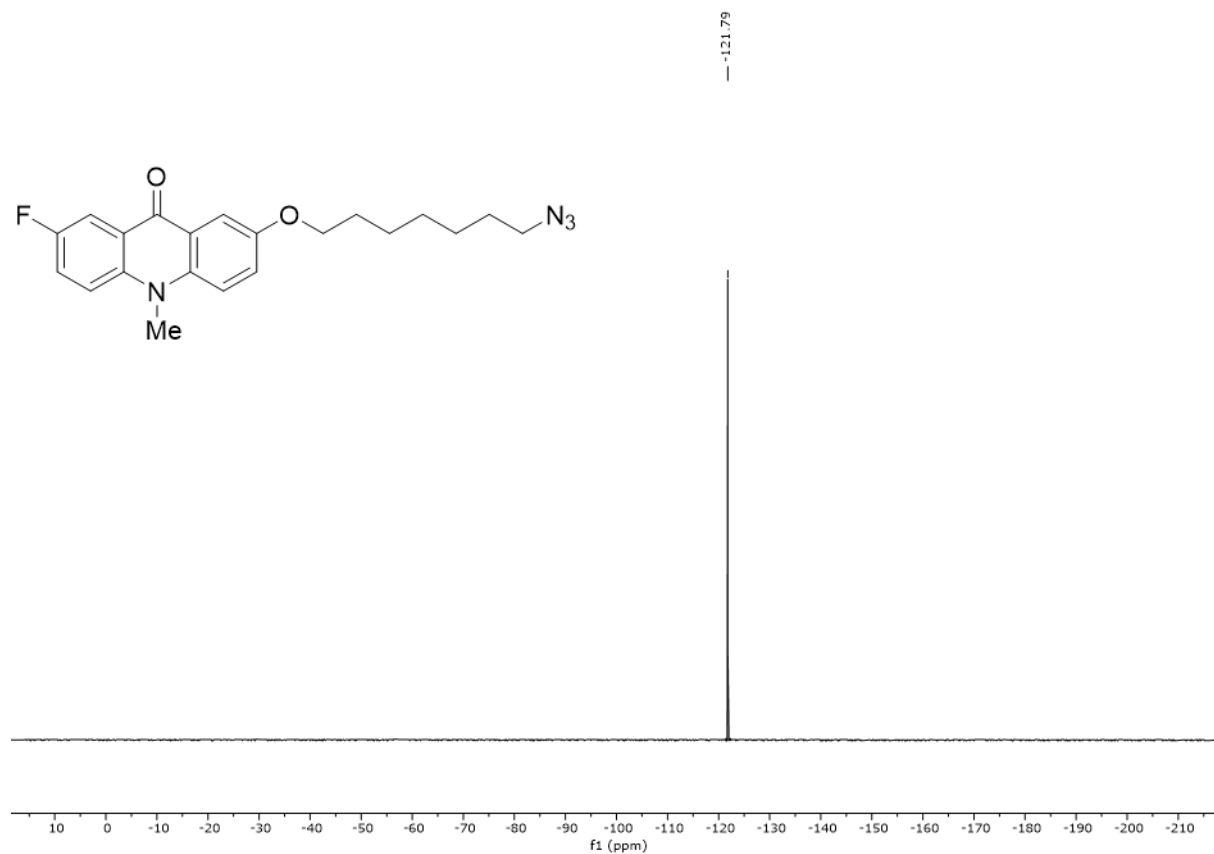
Spektrum 56: ¹H NMR (300 MHz, DMSO) Spektrum von 2-Fluor-7-hydroxy-10-methylacridin-9(10H)-on **V42**Spektrum 57: ¹⁹F NMR (282 MHz, DMSO) Spektrum von 2-Fluor-7-hydroxy-10-methylacridin-9(10H)-on **V42**

Spektrum 58: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) Spektrum von 7-Bromheptan-1-ol V75Spektrum 59: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) Spektrum von 7-Azidoheptan-1-ol V76

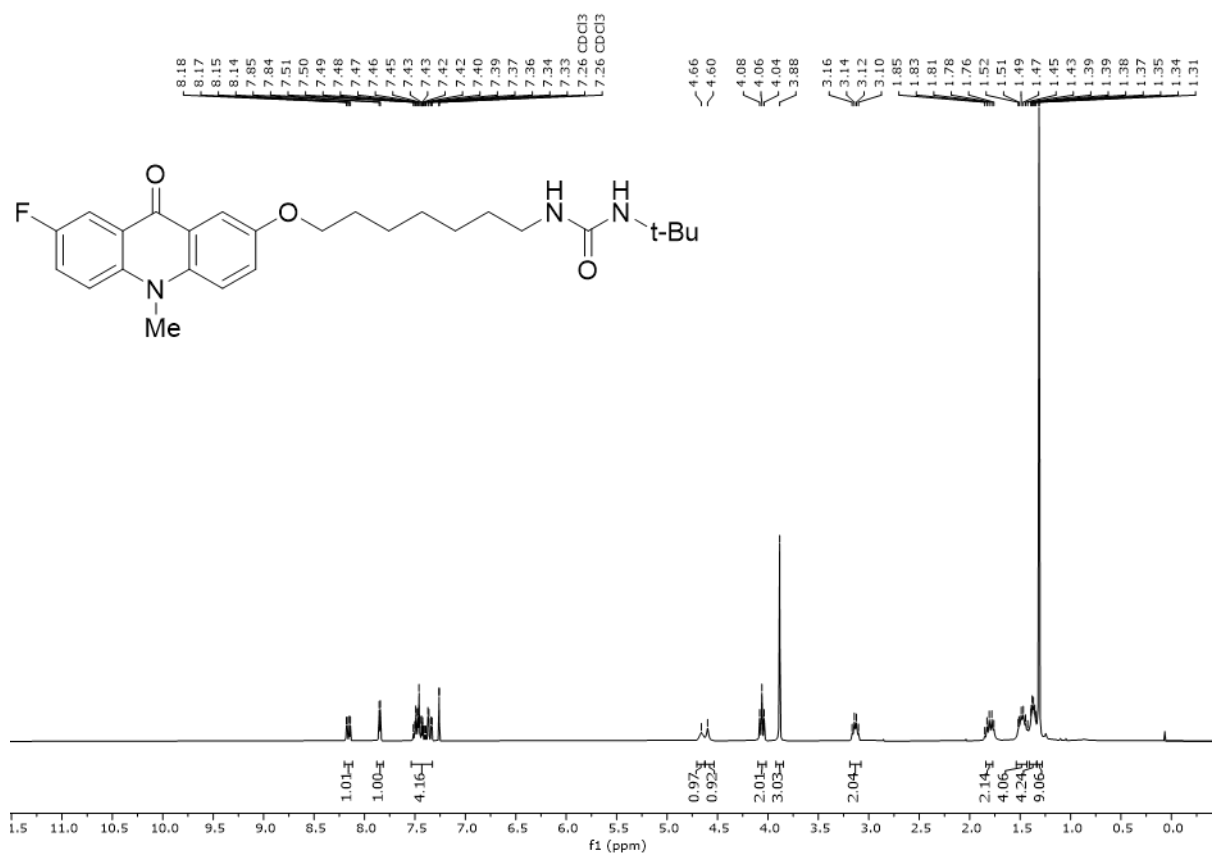
Spektrum 60: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) Spektrum von 7-Azidoheptyltosylat **V44**Spektrum 61: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) Spektrum von 2-((7-Azidoheptyl)oxy)-7-fluor-10-methylacridin-9(10H)-on **V43**



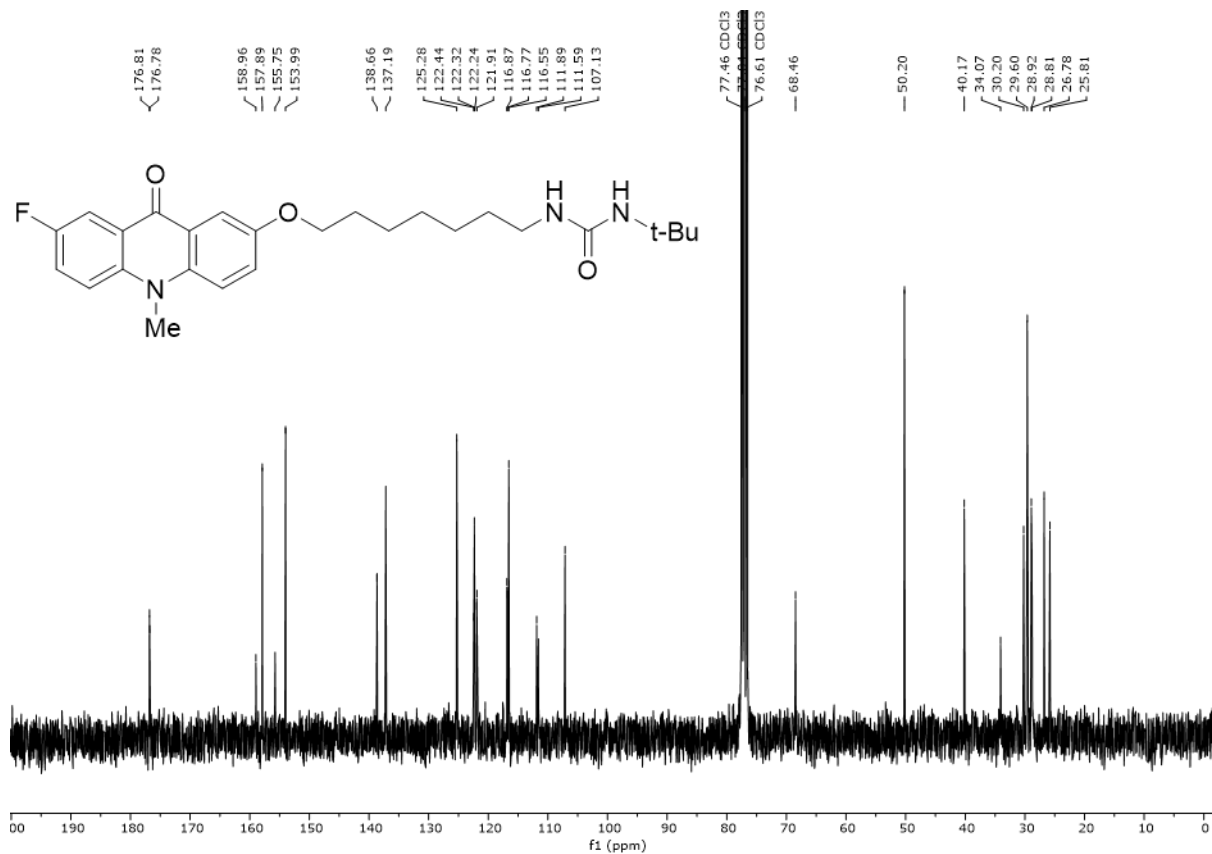
Spektrum 62: ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) Spektrum von 2-((7-Azidoheptyl)ox)7-fluor-10-methylacridin-9(10H)-on V43



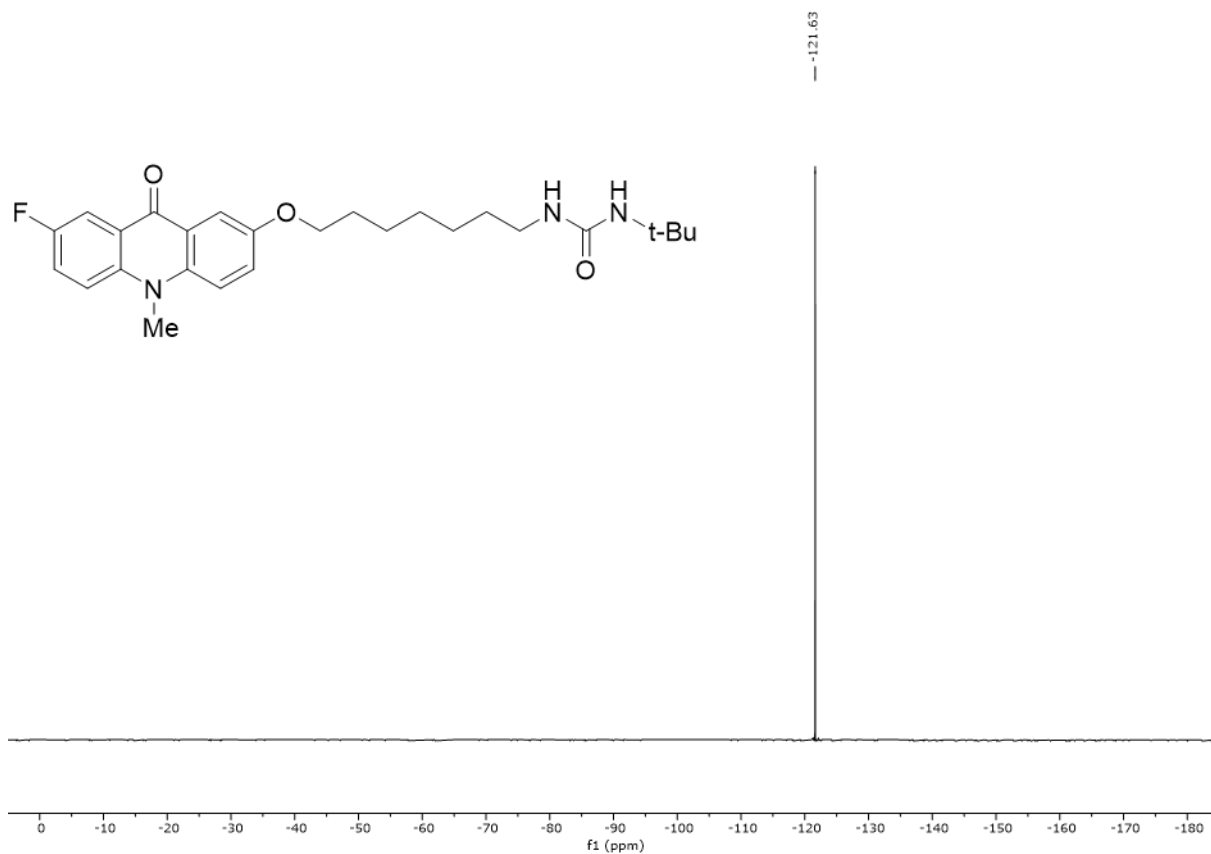
Spektrum 63: ¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃) Spektrum von 2-((7-Azidoheptyl)ox)7-fluor-10-methylacridin-9(10H)-on V43



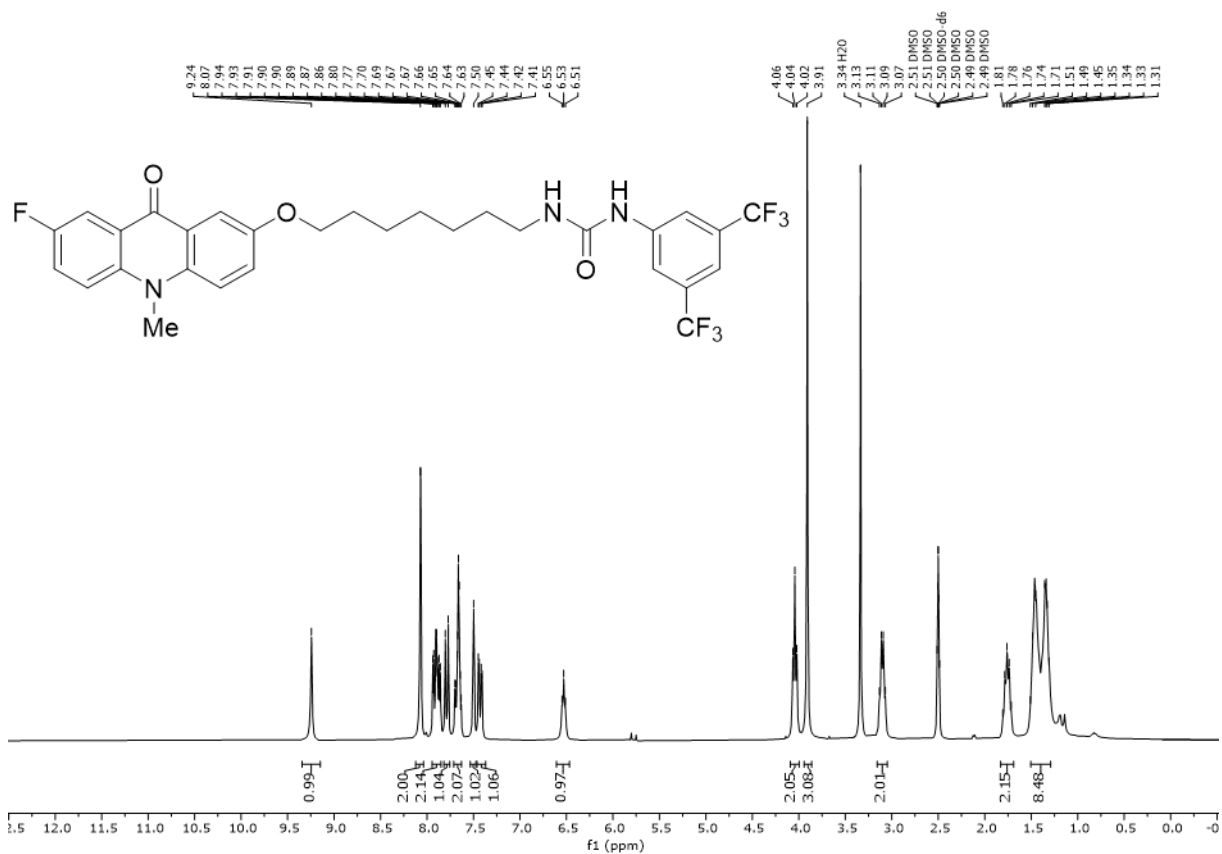
Spektrum 64: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) Spektrum von 7-Fluor-2-(7-(3-(*tert*-butyl)ureido)heptyloxy)-10-methylacridin-9(10*H*)-on **V34**



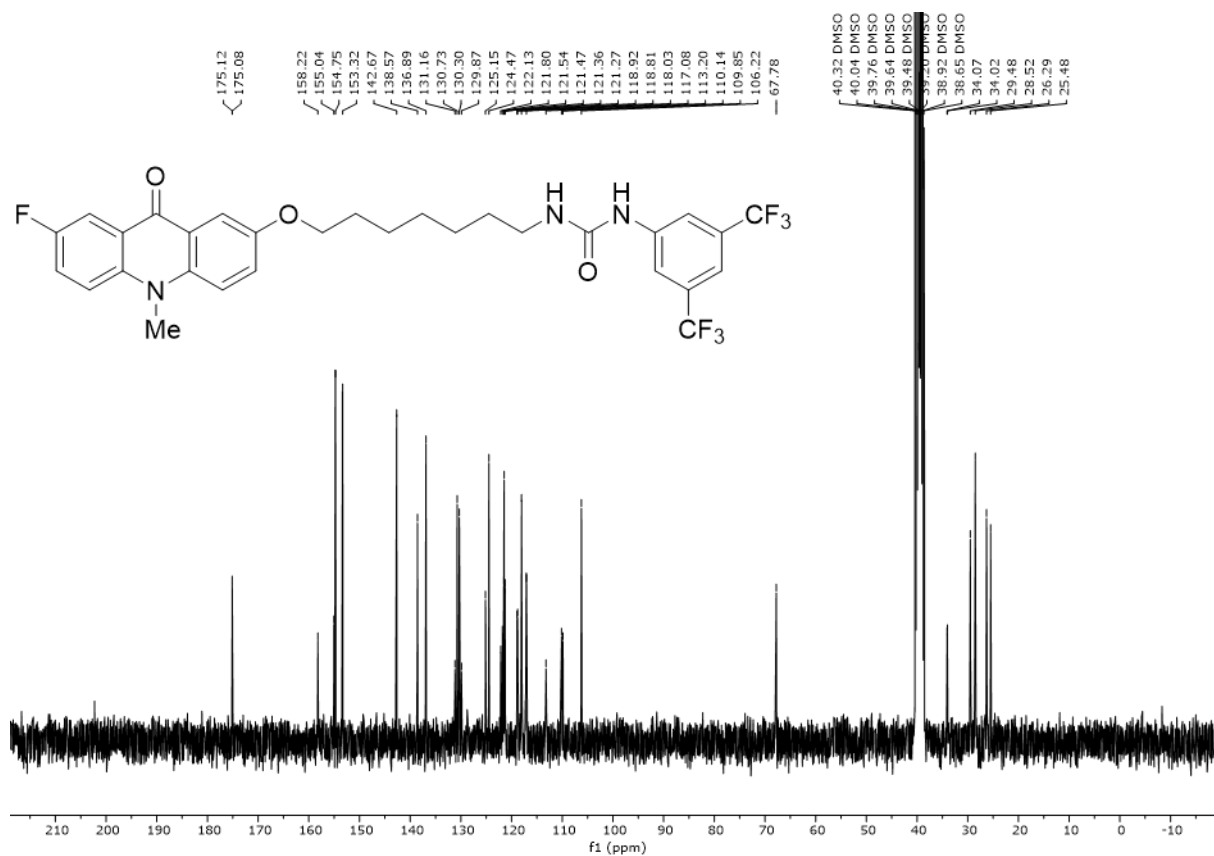
Spektrum 65: ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) Spektrum von 7-Fluor-2-(7-(3-(*tert*-butyl)ureido)heptyloxy)-10-methylacridin-9(10*H*)-on **V34**



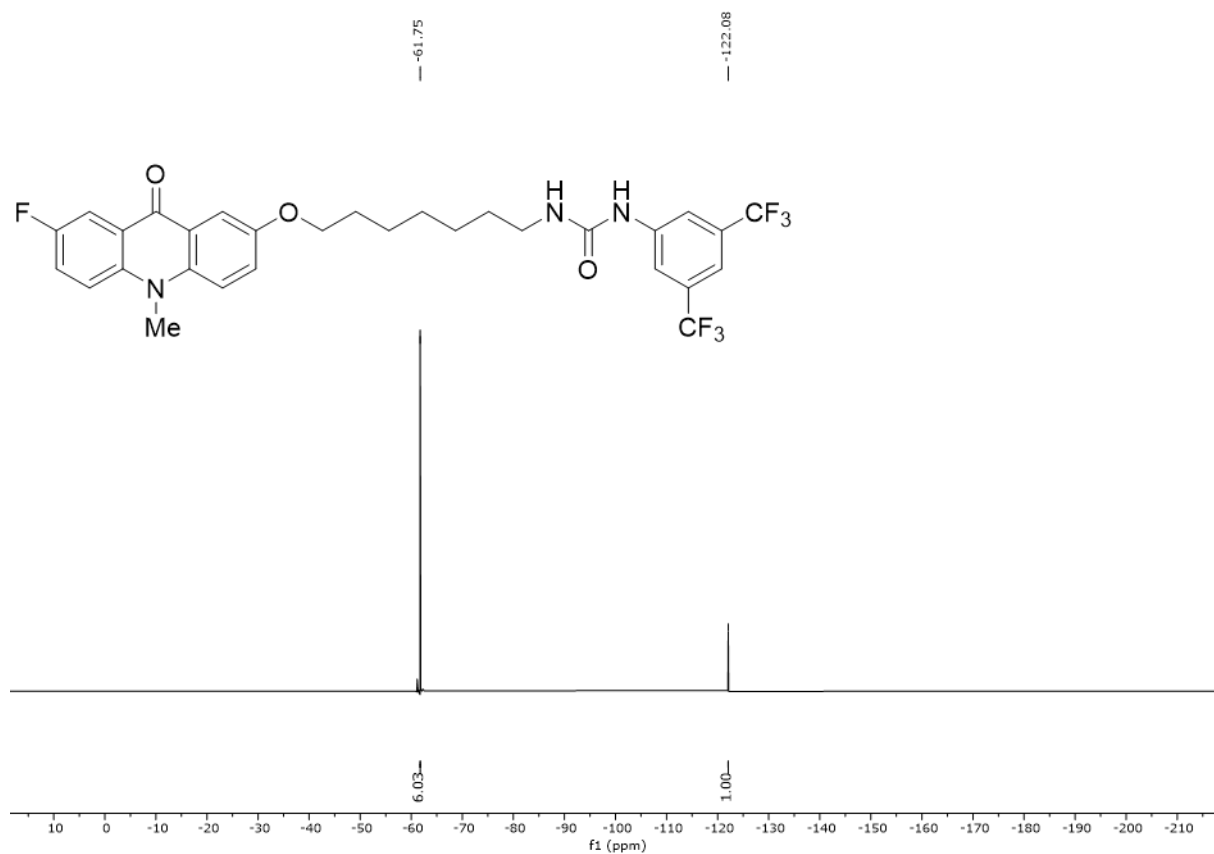
Spektrum 66: ^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3) Spektrum von 7-Fluor-2-(7-(3-(*tert*-butyl)ureido)heptyloxy)-10-methylacridin-9(10*H*)-on **V34**



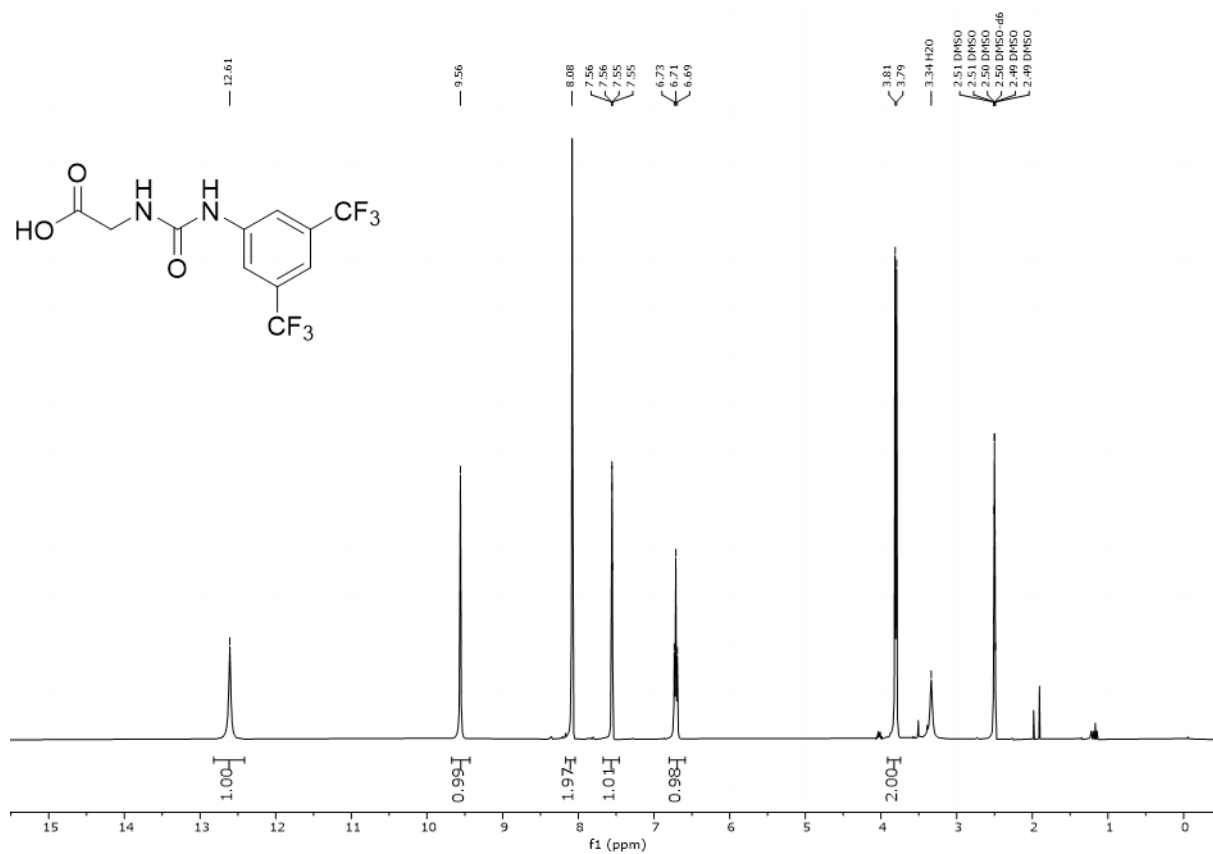
Spektrum 67: ^1H NMR (300 MHz, DMSO) Spektrum von 7-Fluor-2-(7-(3-(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)ureido)heptyloxy)-10-methylacridin-9(10*H*)-on **V35**



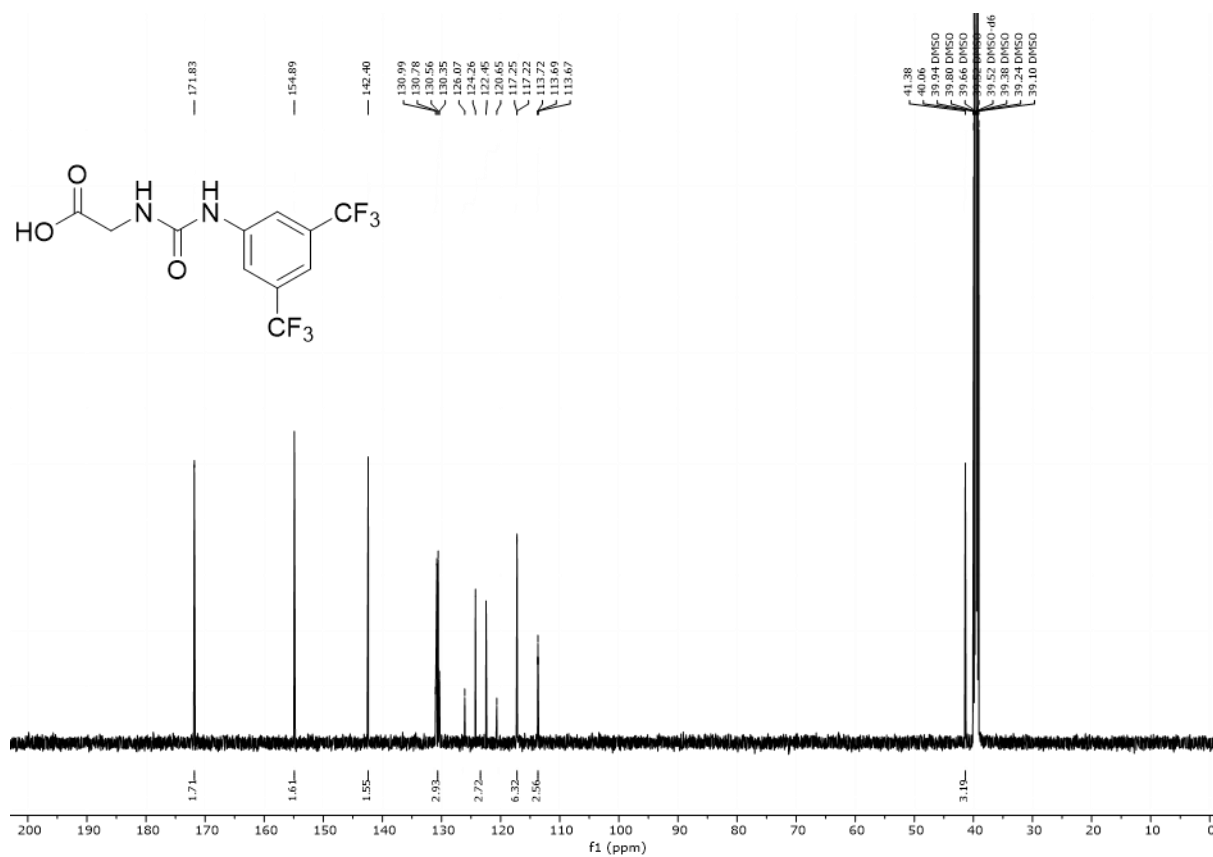
Spektrum 68: ¹³C NMR (75 MHz, DMSO) Spektrum von 7-Fluor-2-(7-(3-(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)ureido)heptyloxy)-10-methylacridin-9(10*H*)-on **V35**



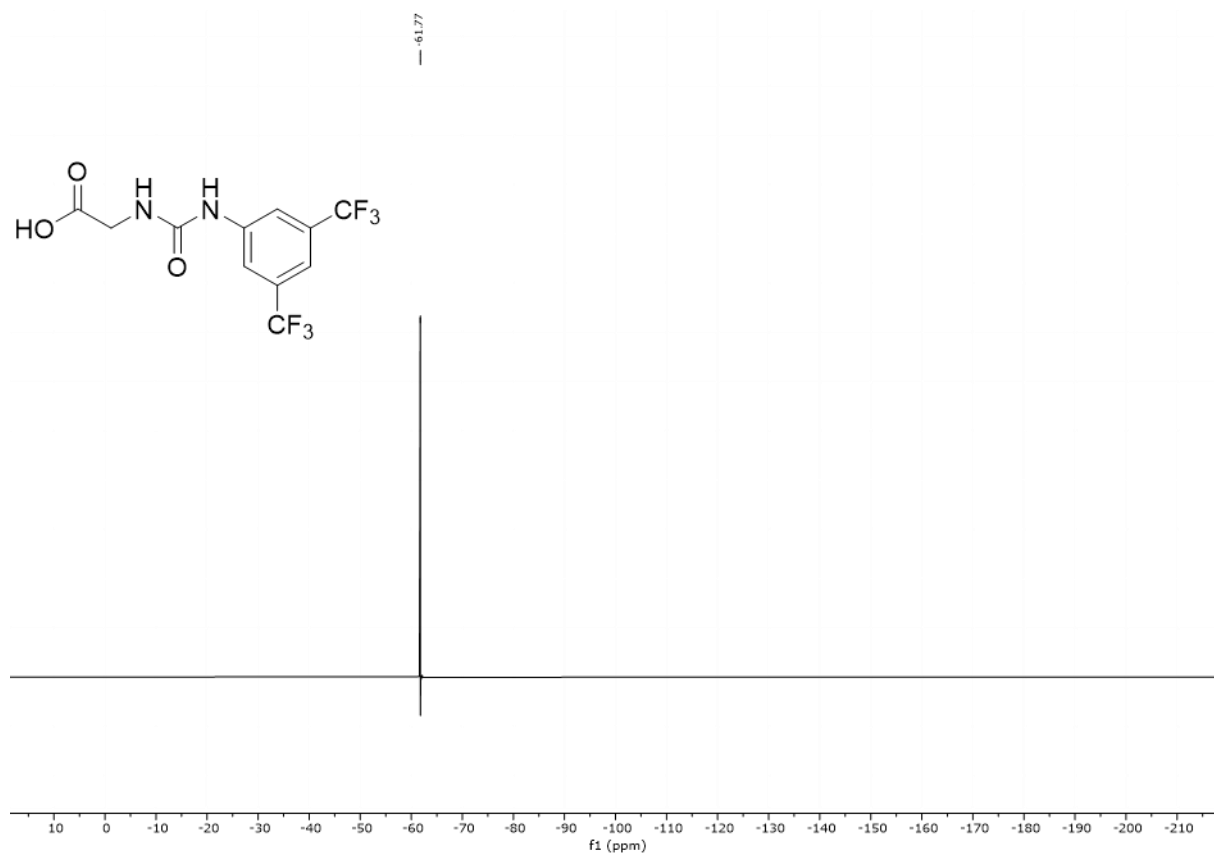
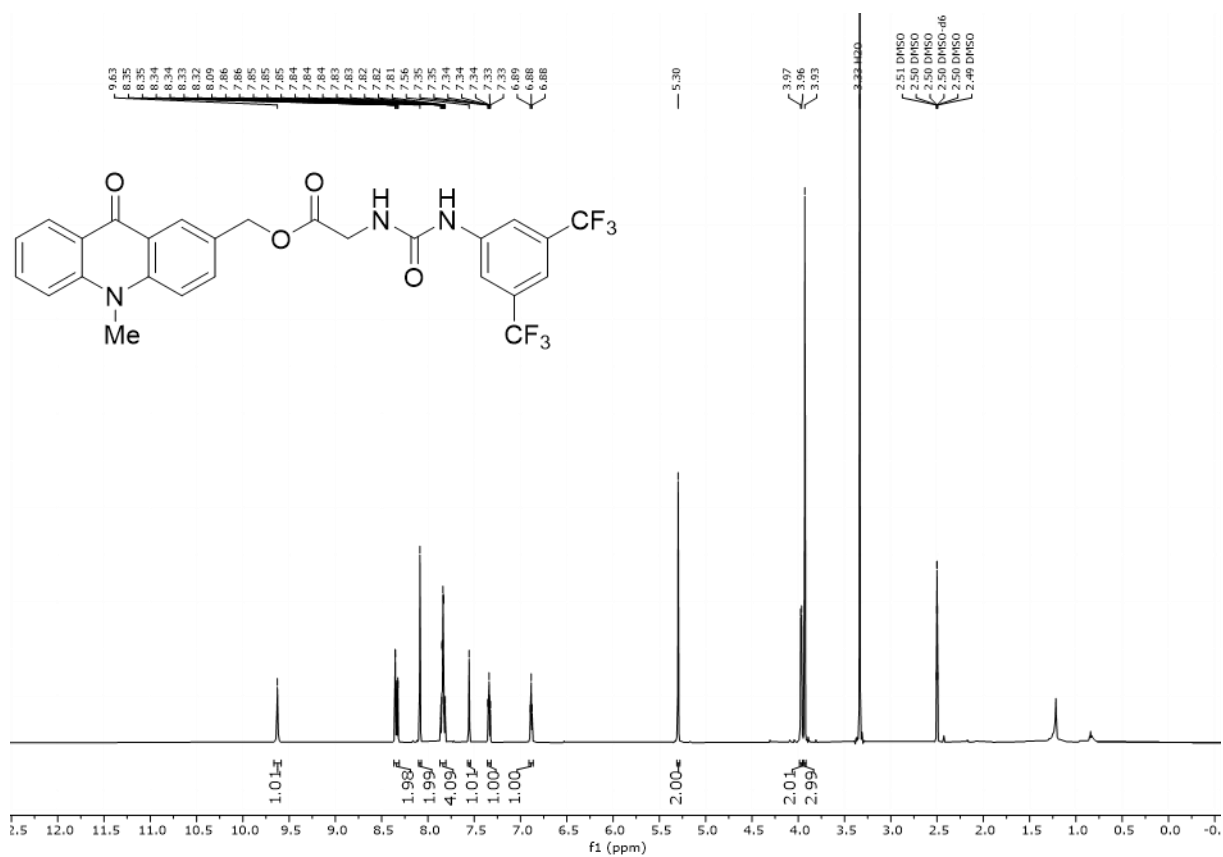
Spektrum 69: ¹⁹F NMR (282 MHz, DMSO) Spektrum von 7-Fluor-2-(7-(3-(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)ureido)heptyloxy)-10-methylacridin-9(10*H*)-on **V35**

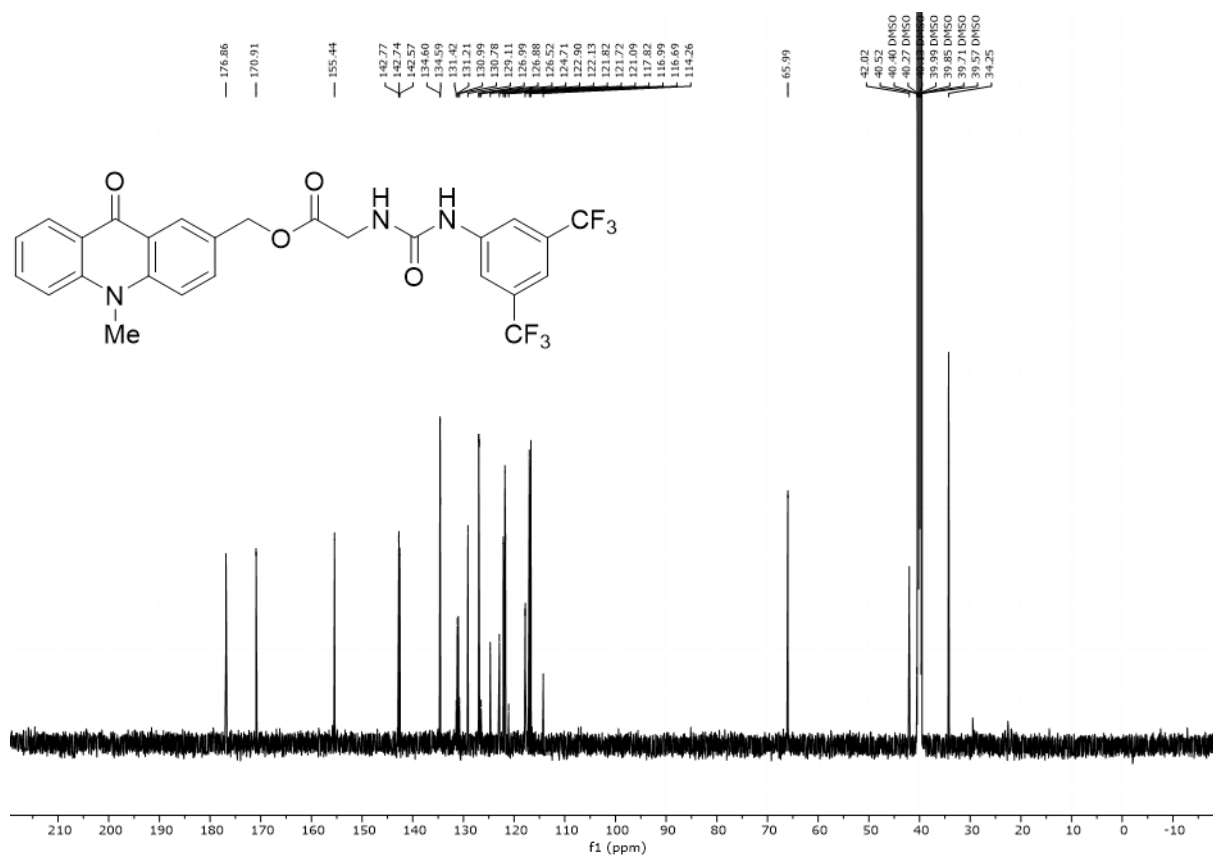


Spektrum 70: ¹H NMR (300 MHz, DMSO) Spektrum von ((3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)carbamoyl)glycin **V77**

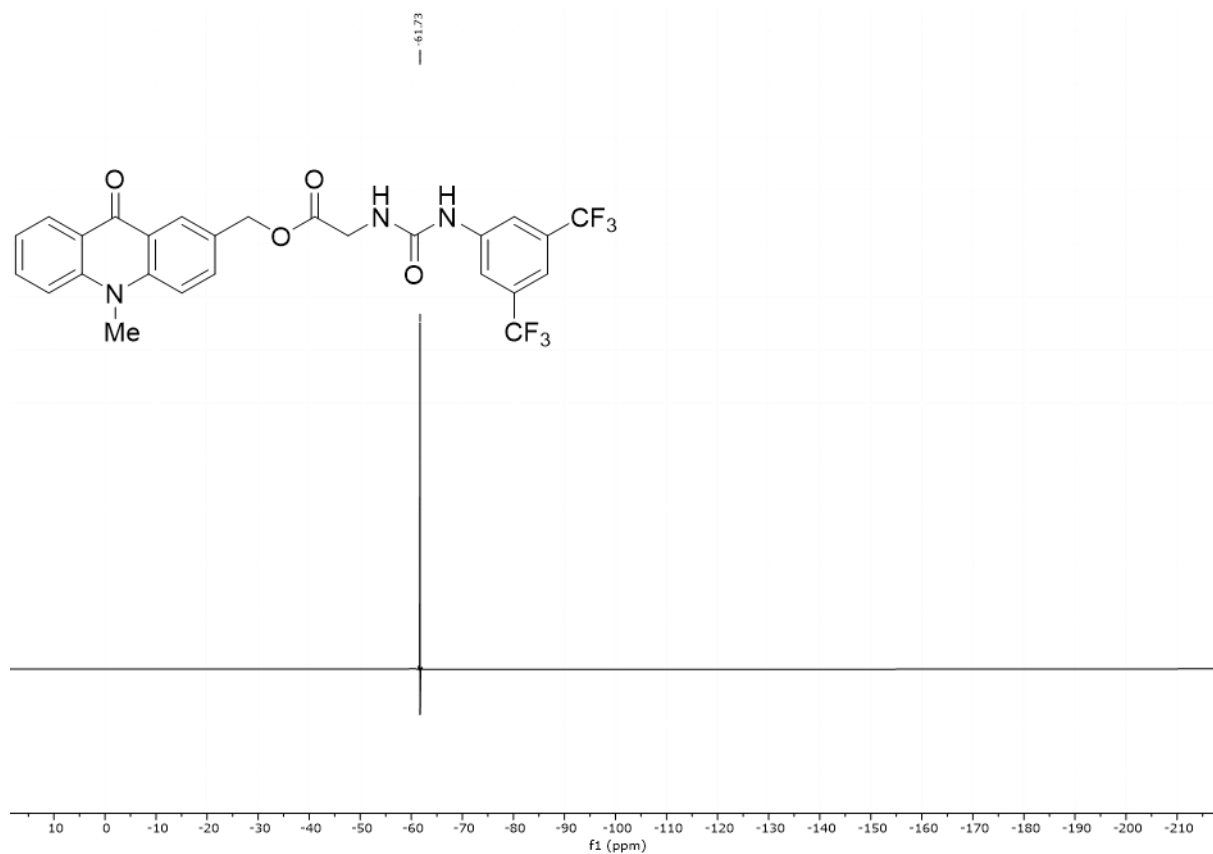


Spektrum 71: ¹³C NMR (151 MHz, DMSO) Spektrum von ((3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)carbamoyl)glycin **V77**

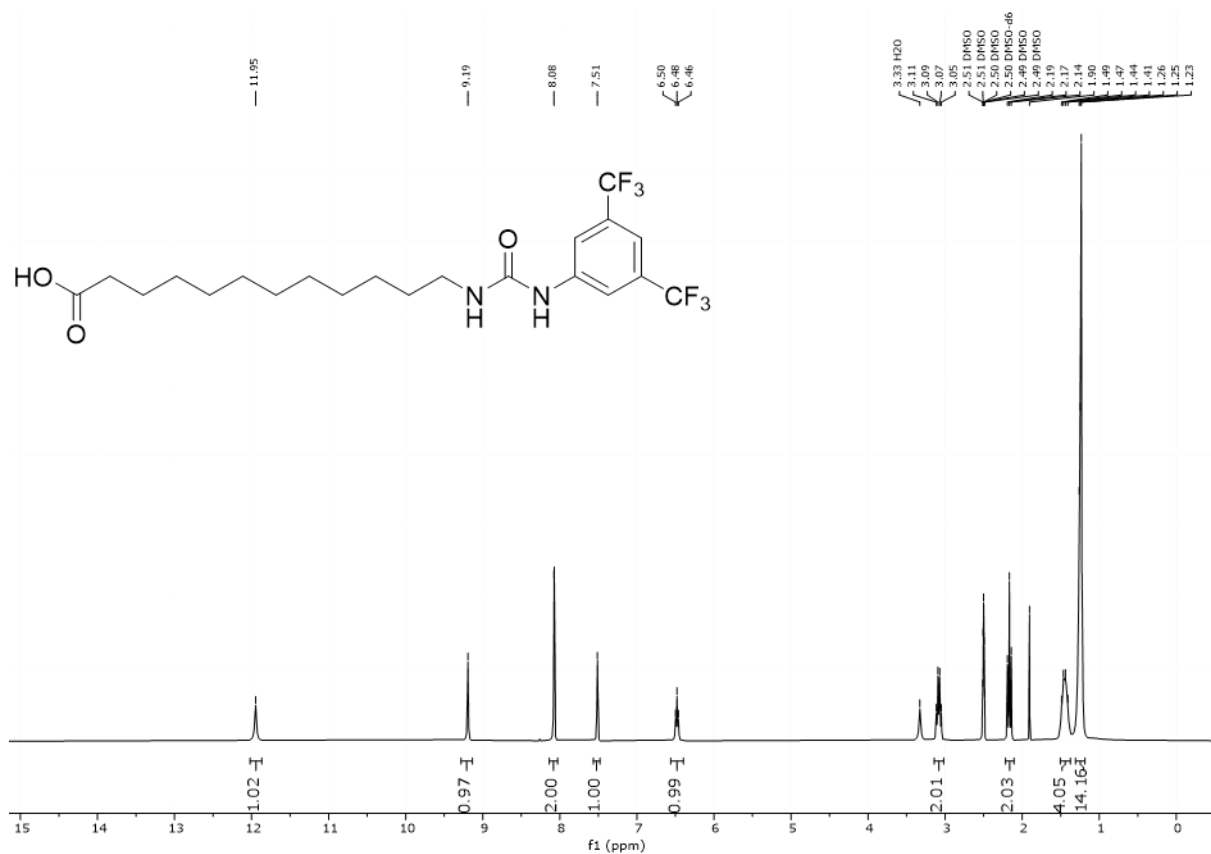
Spektrum 72: ¹⁹F NMR (282 MHz, DMSO) Spektrum von ((3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)carbamoyl)glycin **V77**Spektrum 73: ¹H NMR (600 MHz, DMSO) Spektrum von 2-((6-(3-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)ureido)ethanoyloxy)methyl)-10-methylacridin-9(10H)-on **V46**



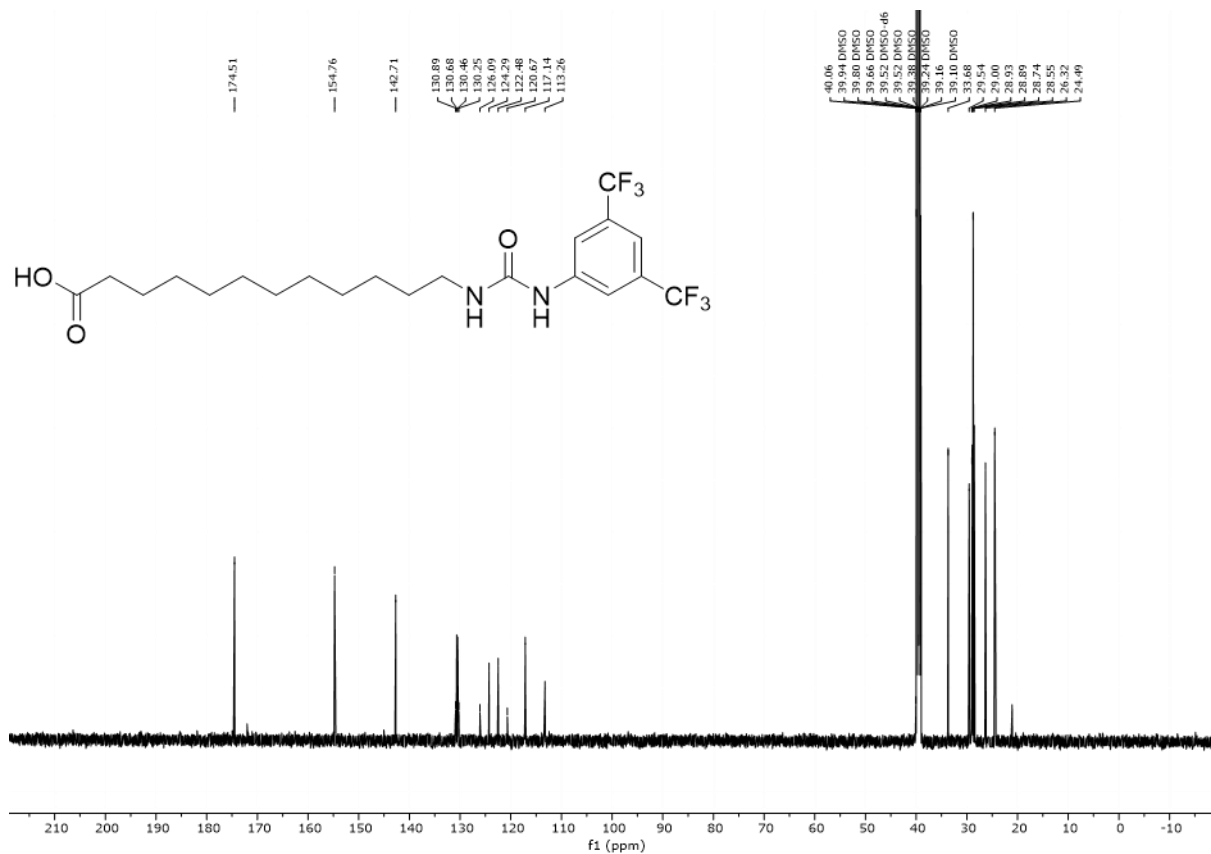
Spektrum 74: ¹³C NMR (151 MHz, DMSO) Spektrum von 2-((6-(3-(3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl)ureido)ethanoyloxy)methyl)-10-methylacridin-9(10H)-on **V46**



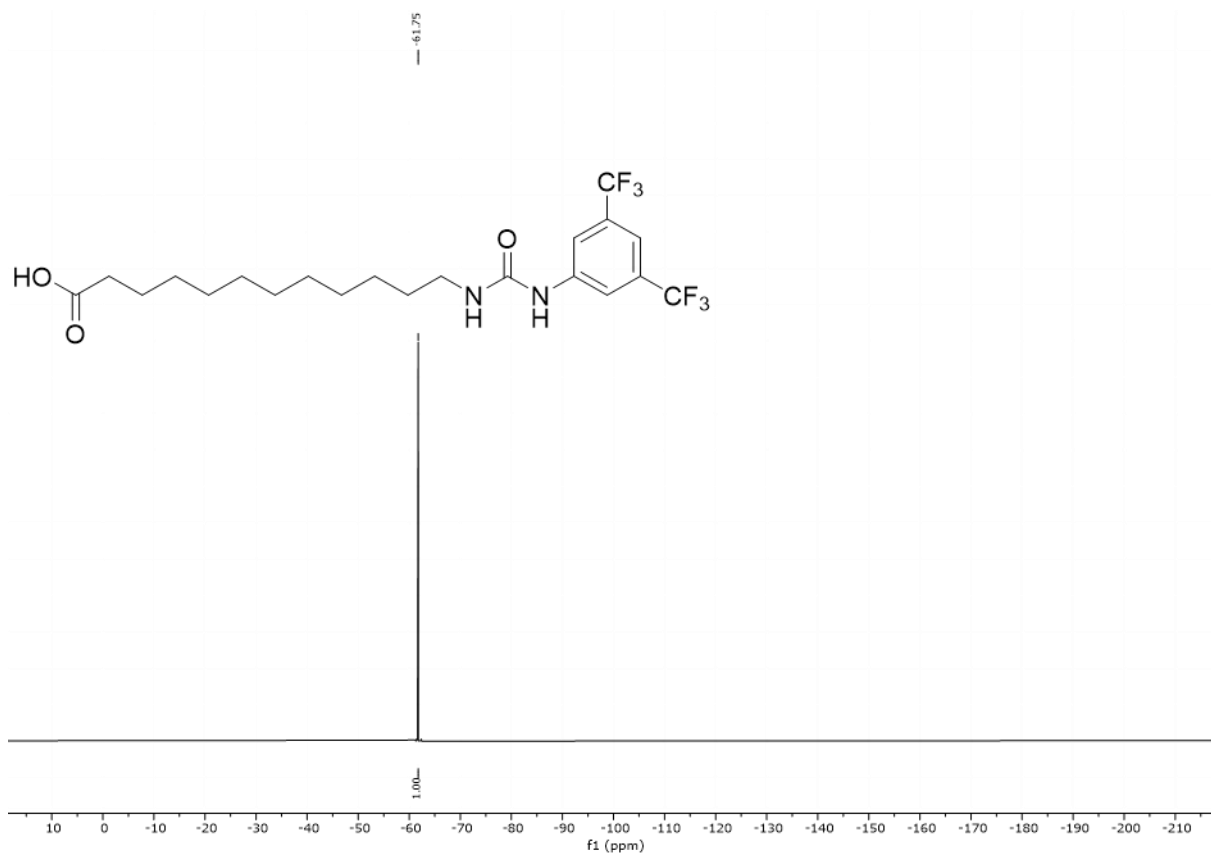
Spektrum 75: ¹⁹F NMR (565 MHz, DMSO) Spektrum von 2-((6-(3-(3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl)ureido)ethanoyloxy)methyl)-10-methylacridin-9(10H)-on **V46**



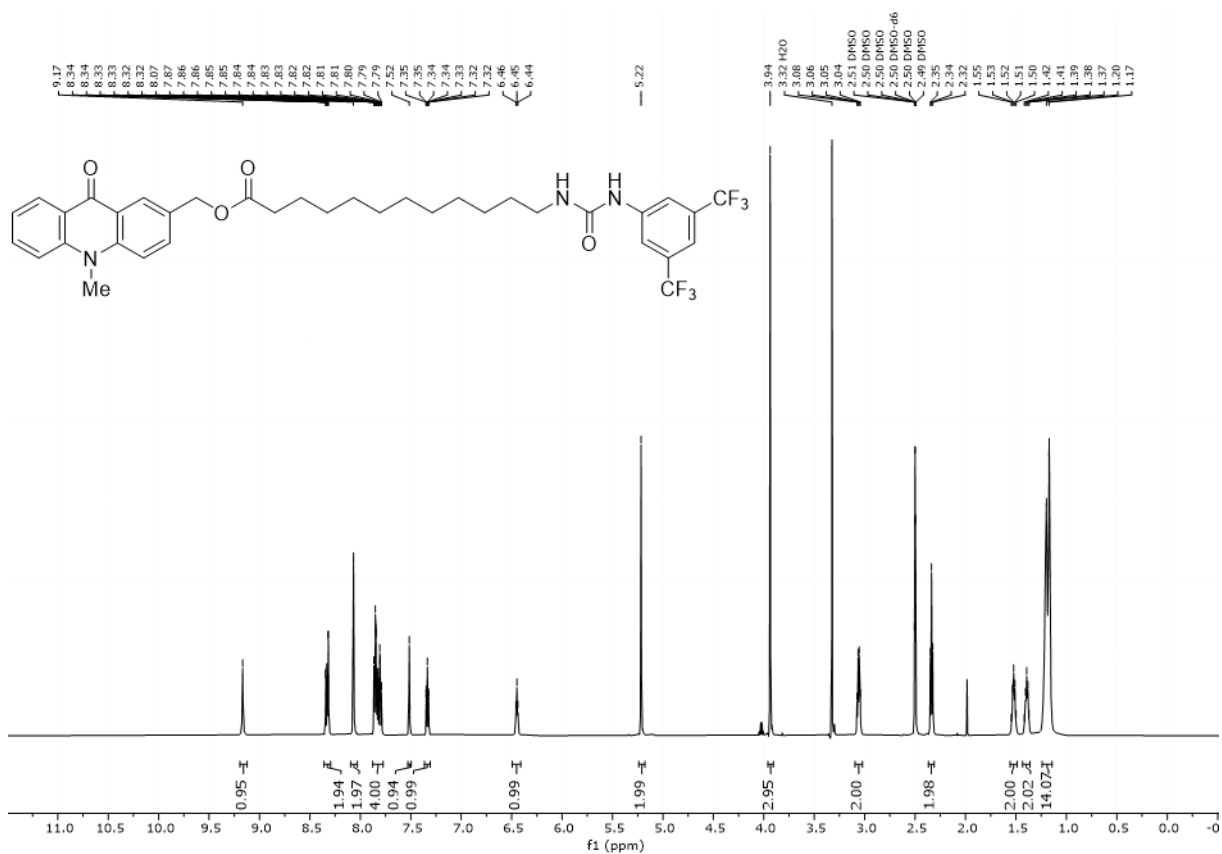
Spektrum 76: ¹H NMR (300 MHz, DMSO) Spektrum von 12-(3-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)ureido)dodecansäure V78



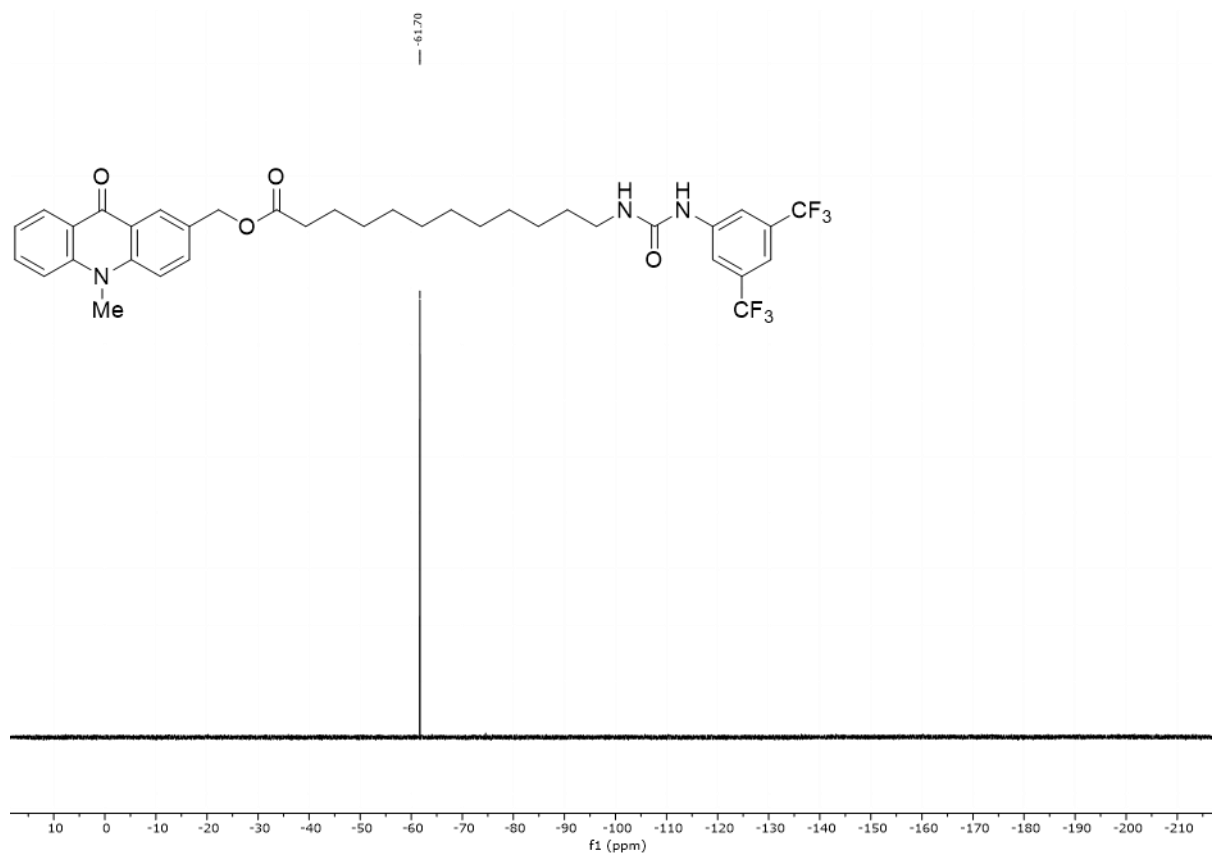
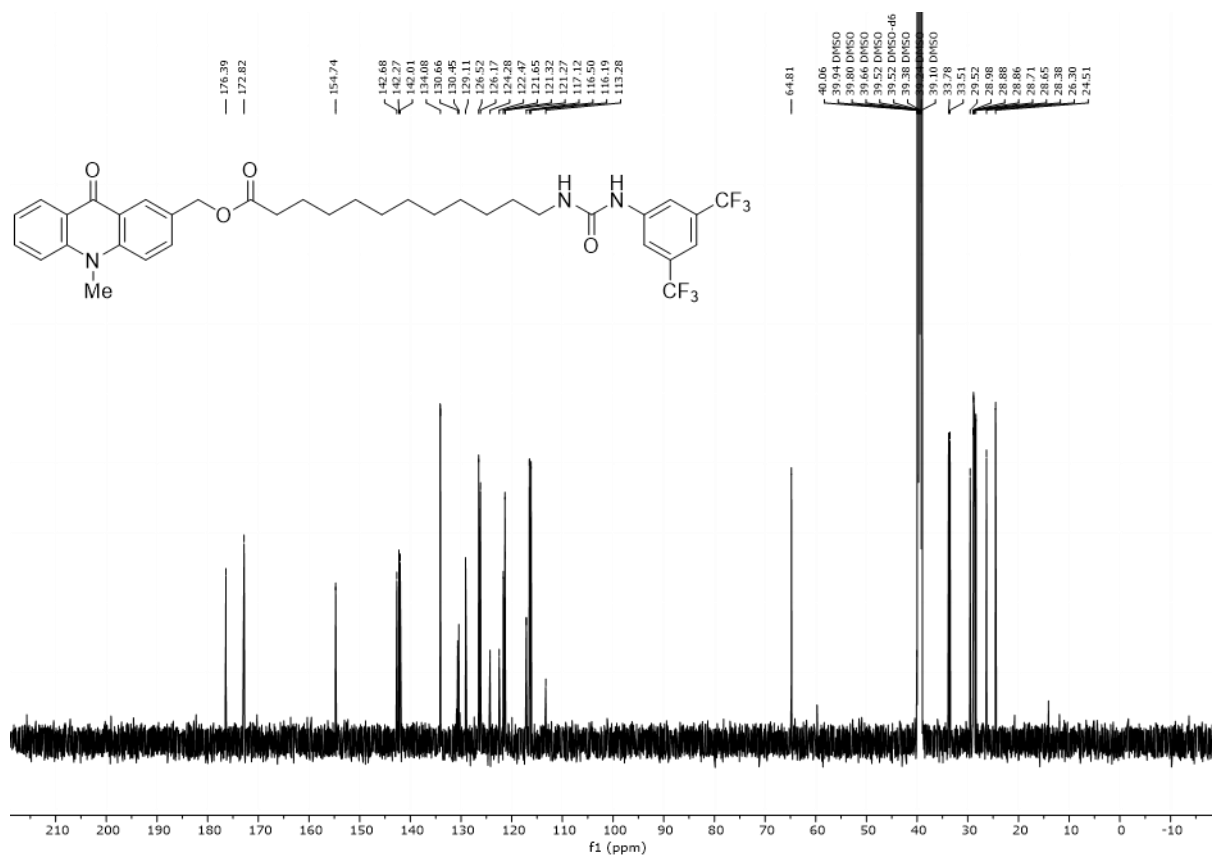
Spektrum 77: ¹³C NMR (151 MHz, DMSO) Spektrum von 12-(3-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)ureido)dodecansäure V78



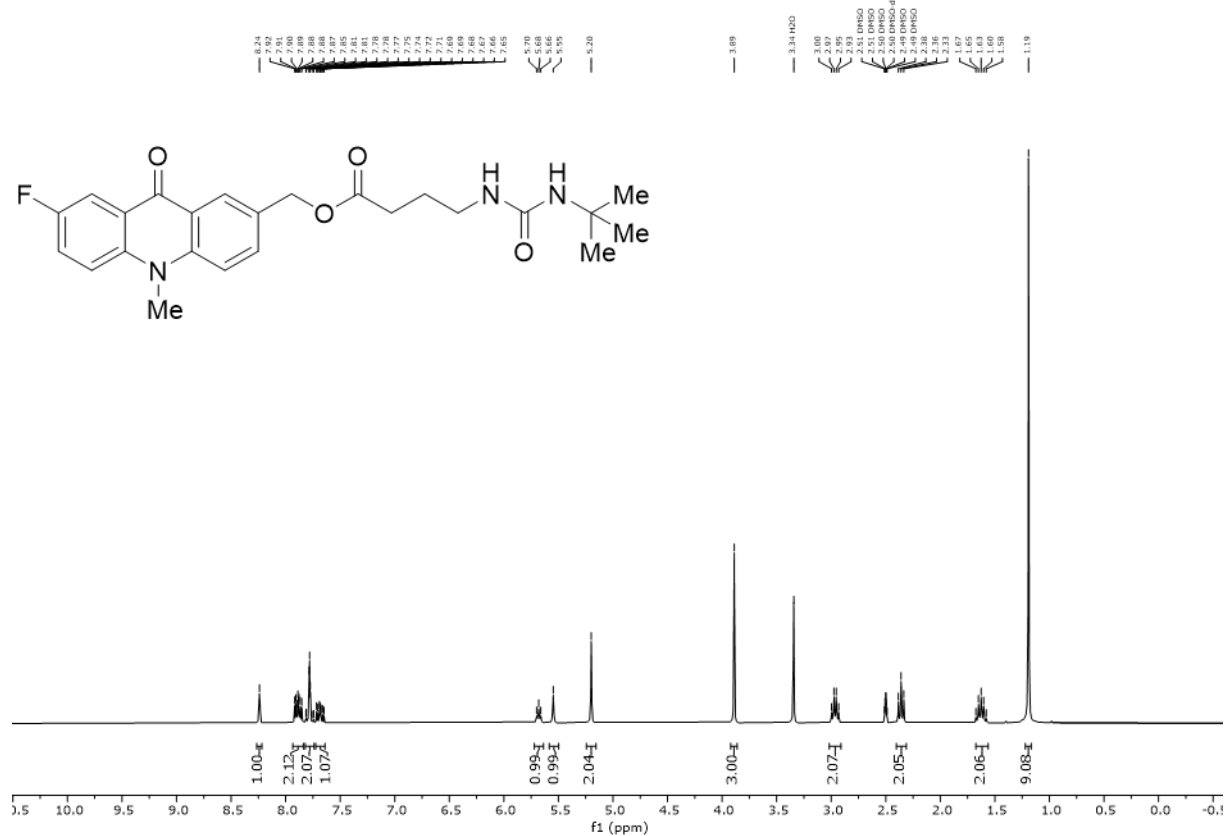
Spektrum 78: ¹⁹F NMR (151 MHz, DMSO) Spektrum von 12-(3-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)ureido)dodecansäure **V78**



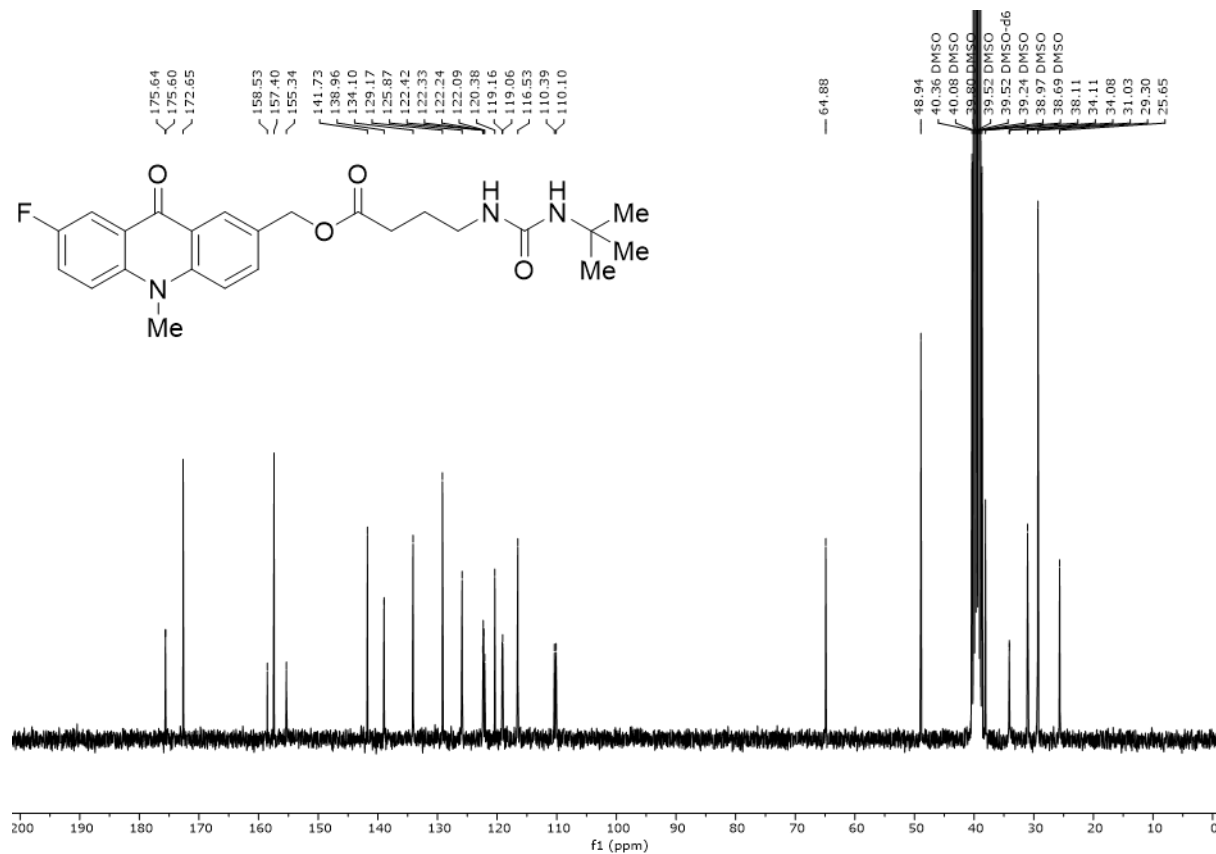
Spektrum 79: ¹H NMR (600 MHz, DMSO) Spektrum von 2-((6-(3-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)ureido)dodecanoyloxy)methyl)-10-methylacridin-9(10H)-on **V47**



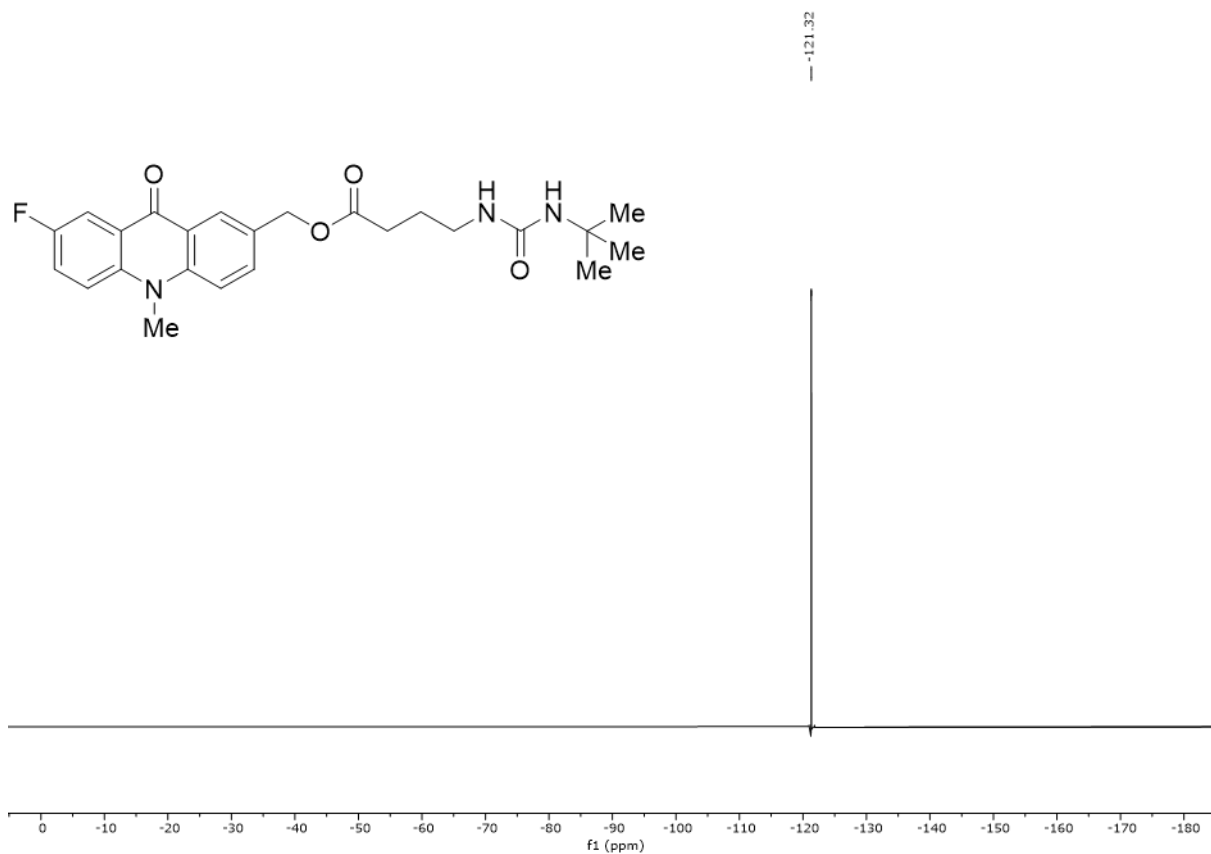




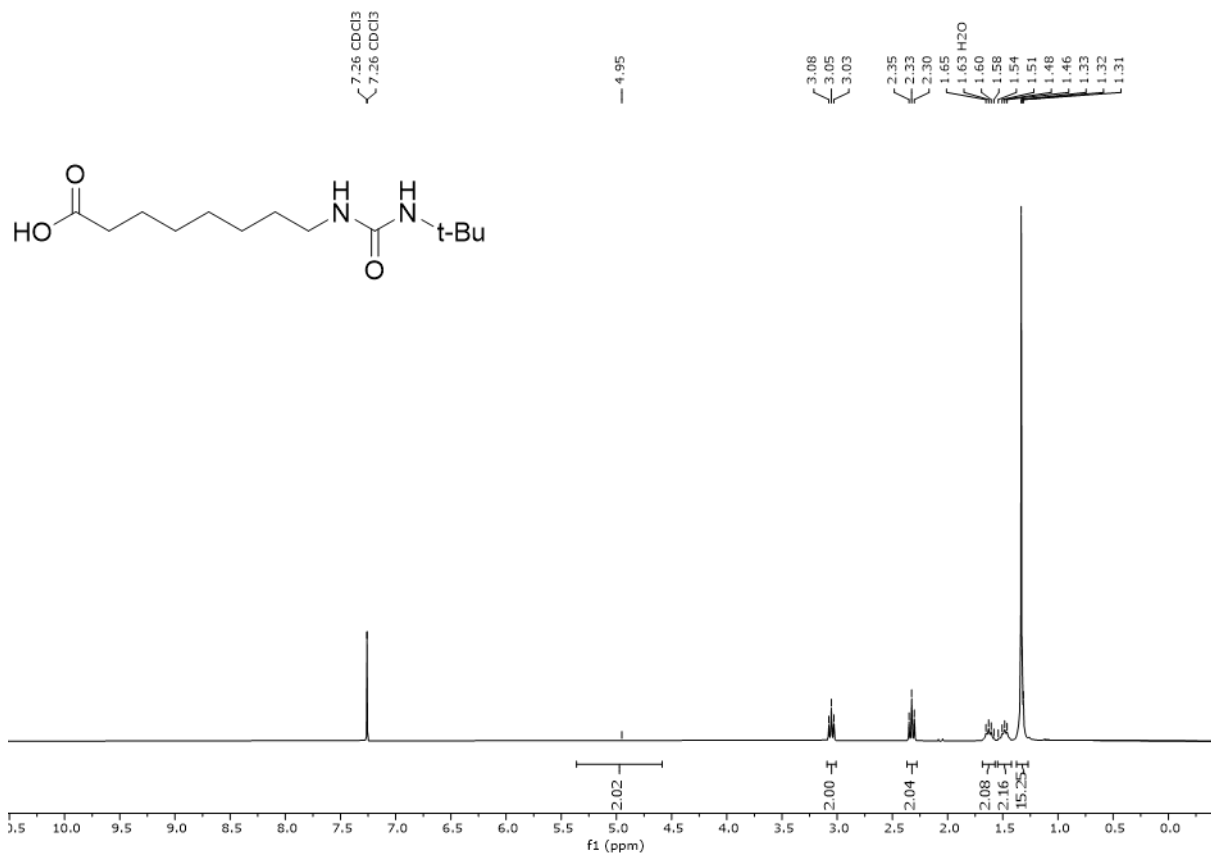
Spektrum 84: ¹H NMR (300 MHz, DMSO) Spektrum von 7-Fluor-2-((6-(3-(*tert*-butyl)ureido)butanoyloxy)methyl)-10-methylacridin-9(10*H*)-on **V48**



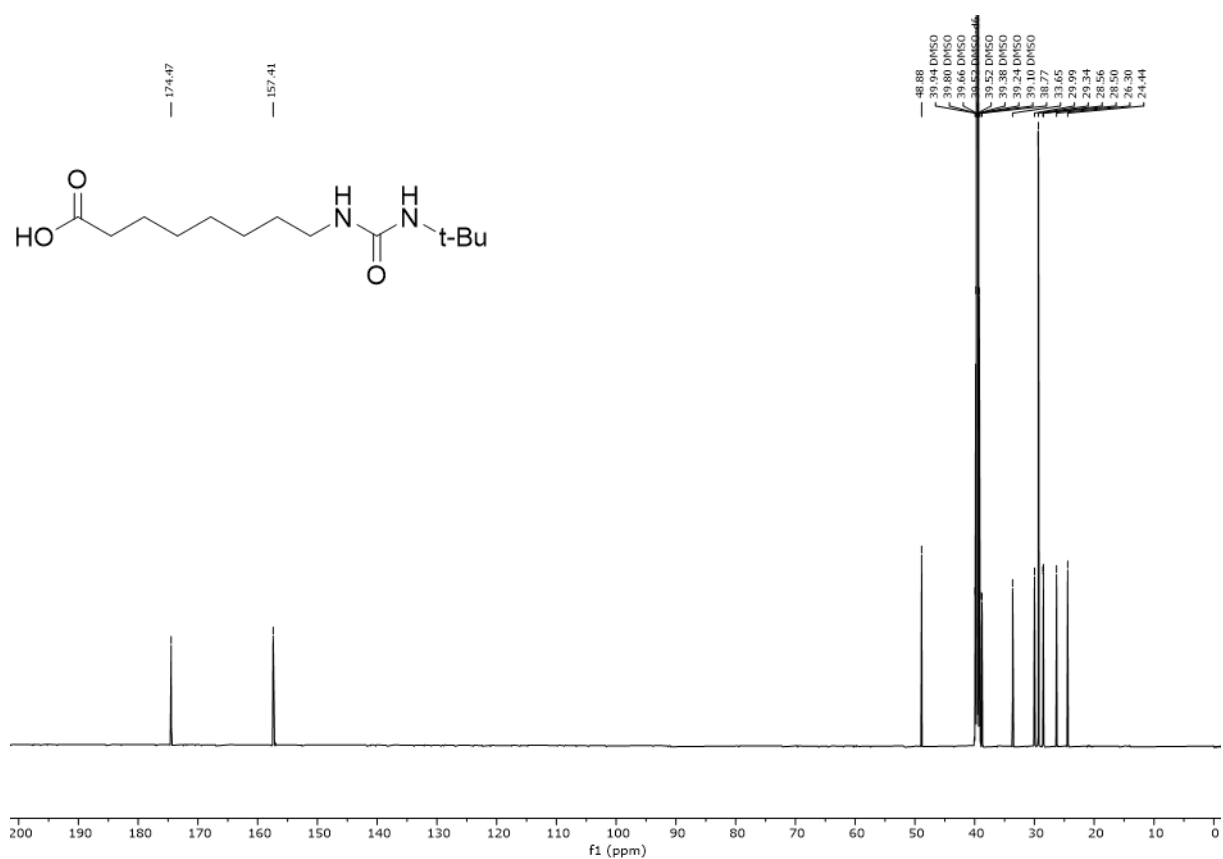
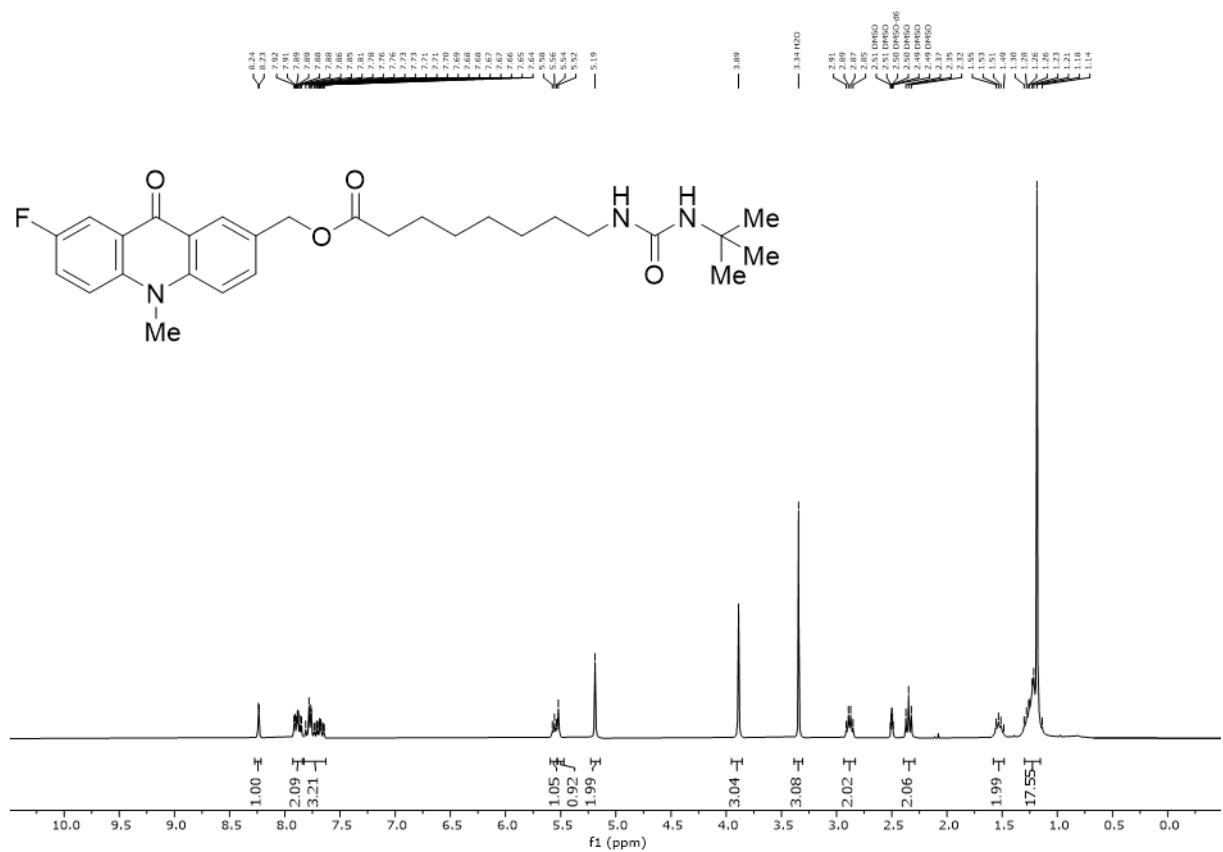
Spektrum 85: ¹³C NMR (75 MHz, DMSO) Spektrum von 7-Fluor-2-((6-(3-(*tert*-butyl)ureido)butanoyloxy)methyl)-10-methylacridin-9(10*H*)-on **V48**

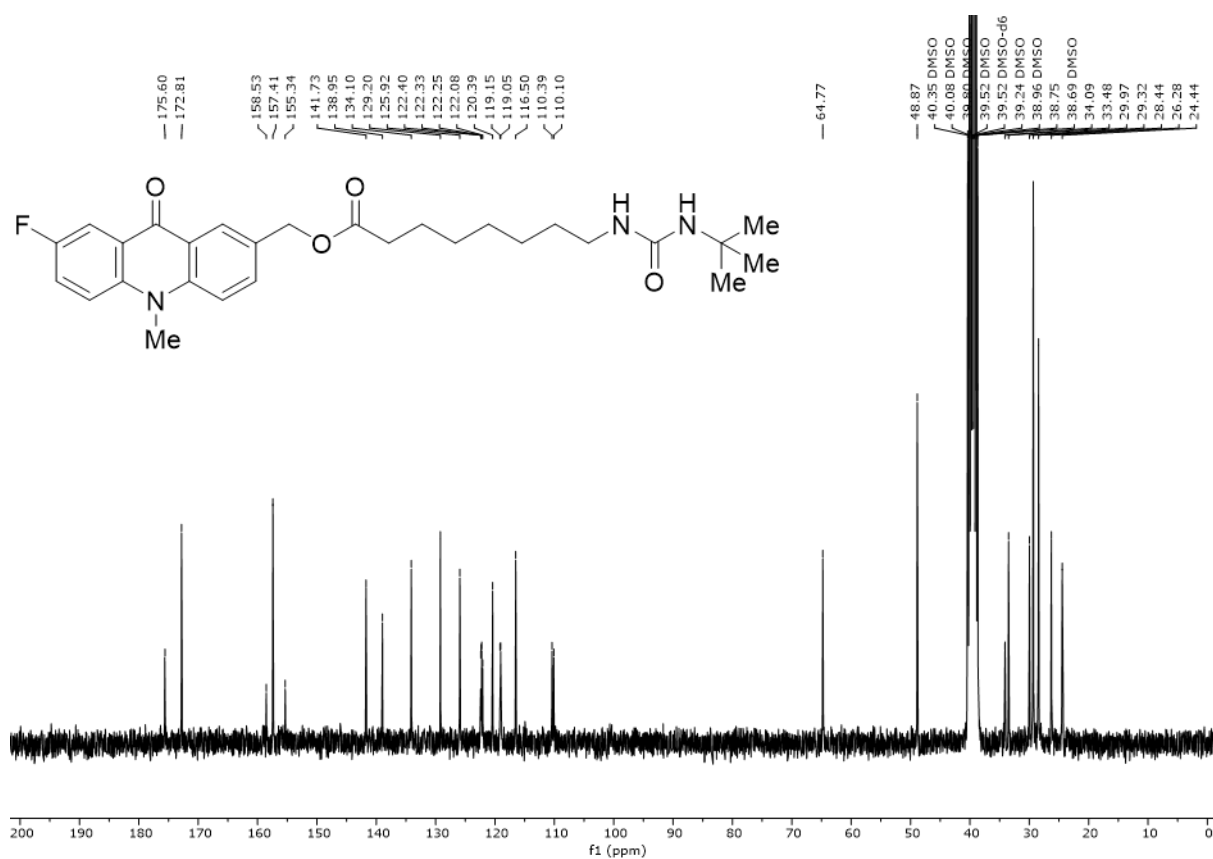


Spektrum 86: ^{19}F NMR (75 MHz, DMSO) Spektrum von 7-Fluor-2-((6-(3-(*tert*-butyl)ureido)butanoyloxy)methyl)-10-methylacridin-9(10*H*)-on **V48**

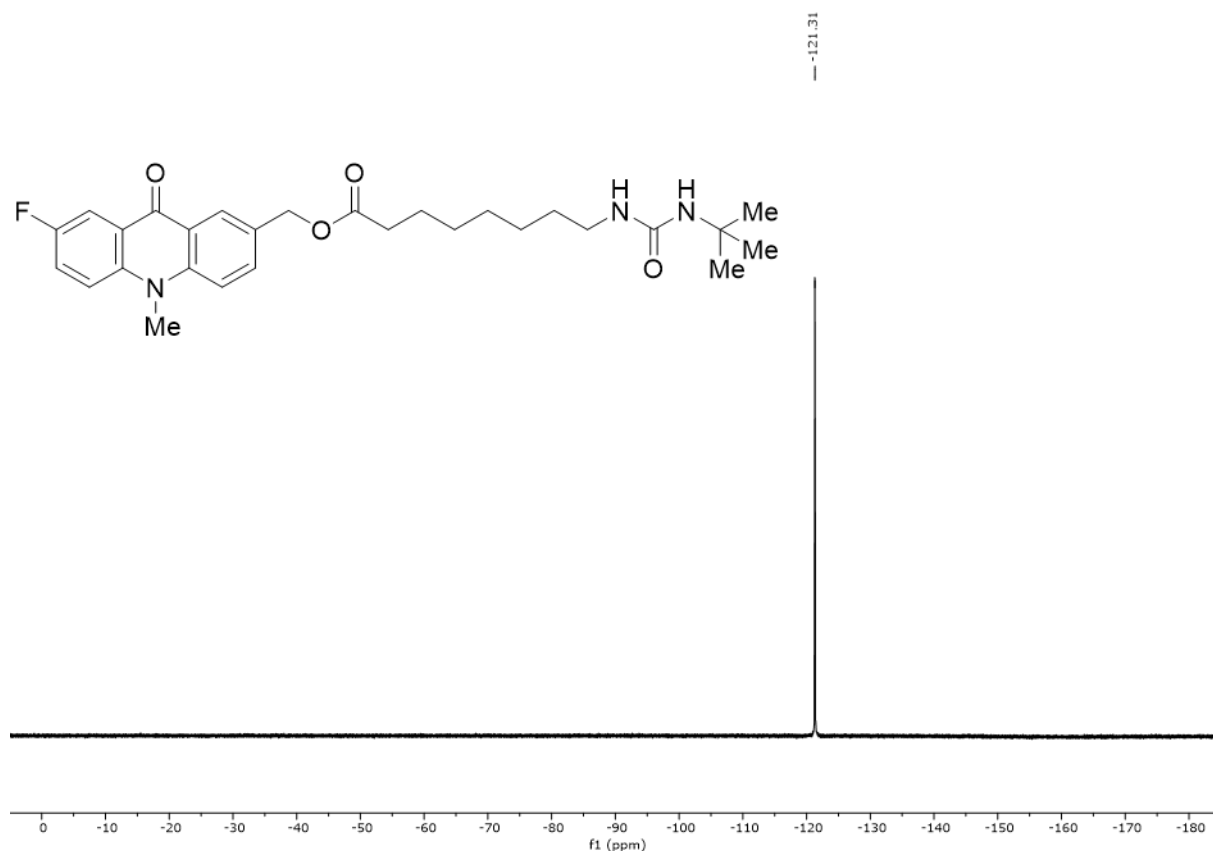


Spektrum 87: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) Spektrum von 8-(3-(*tert*-Butyl)urea)octansäure **V80**

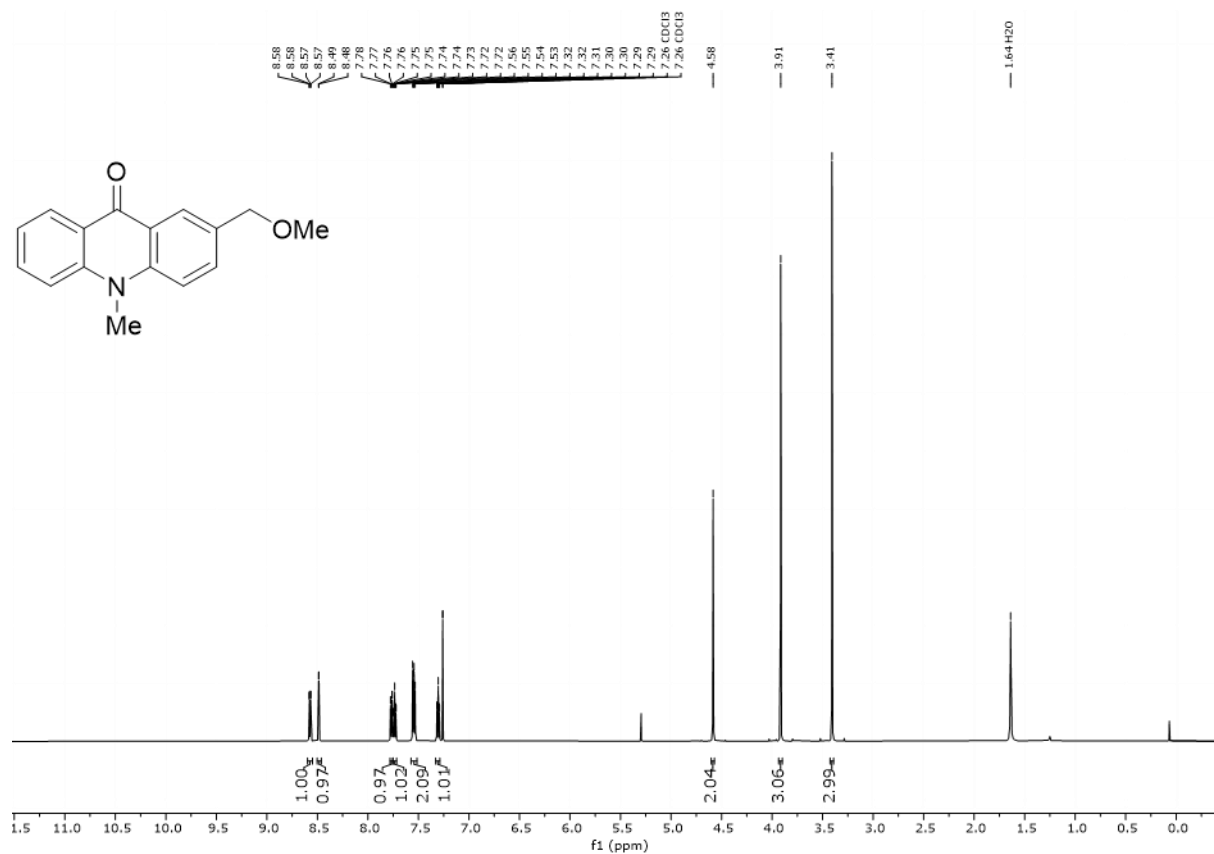
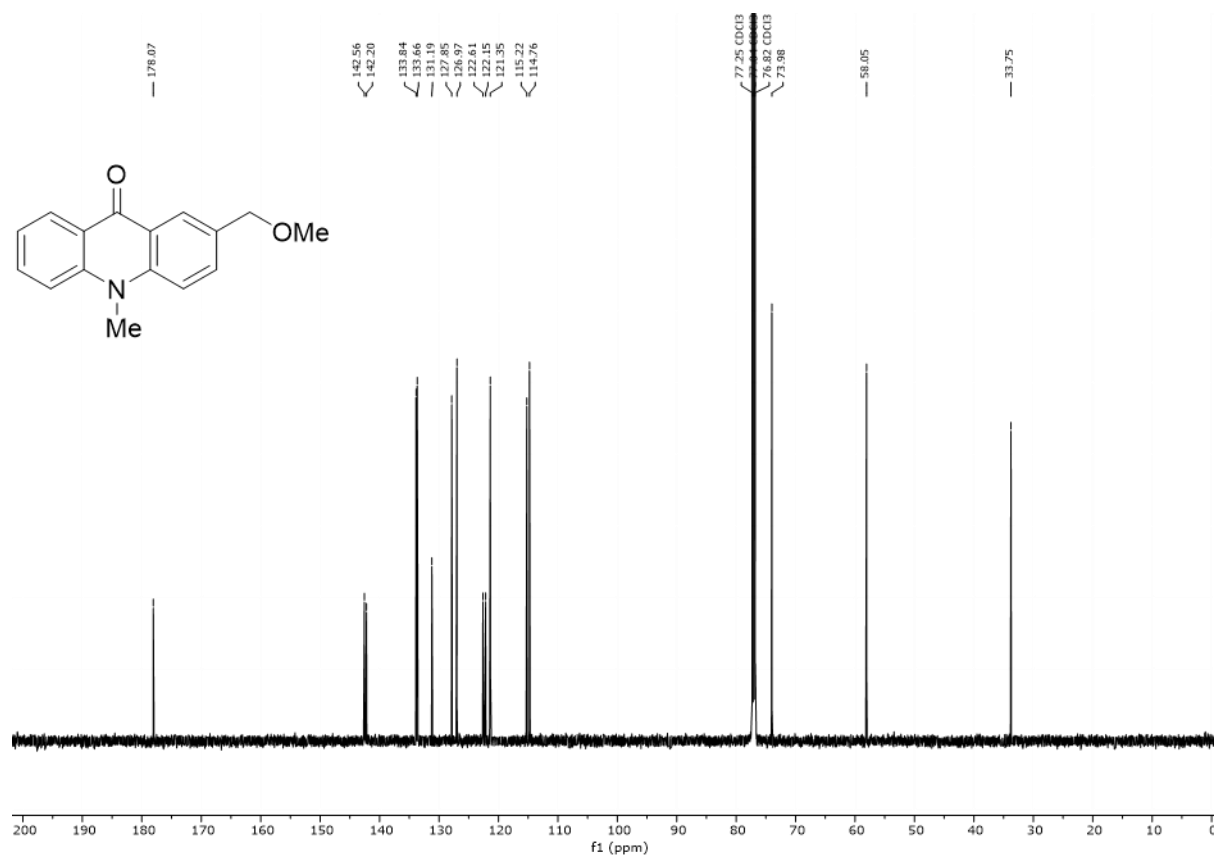
Spektrum 88: ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃) Spektrum von 8-(3-(tert-Butyl)urea)octansäure **V80**Spektrum 89: ¹H NMR (300 MHz, DMSO) Spektrum von 7-Fluor-2-(((6-(3-(tert-butyl)ureido)octanoyloxy)methyl)-10-methylacridin-9(10H)-on **V49**

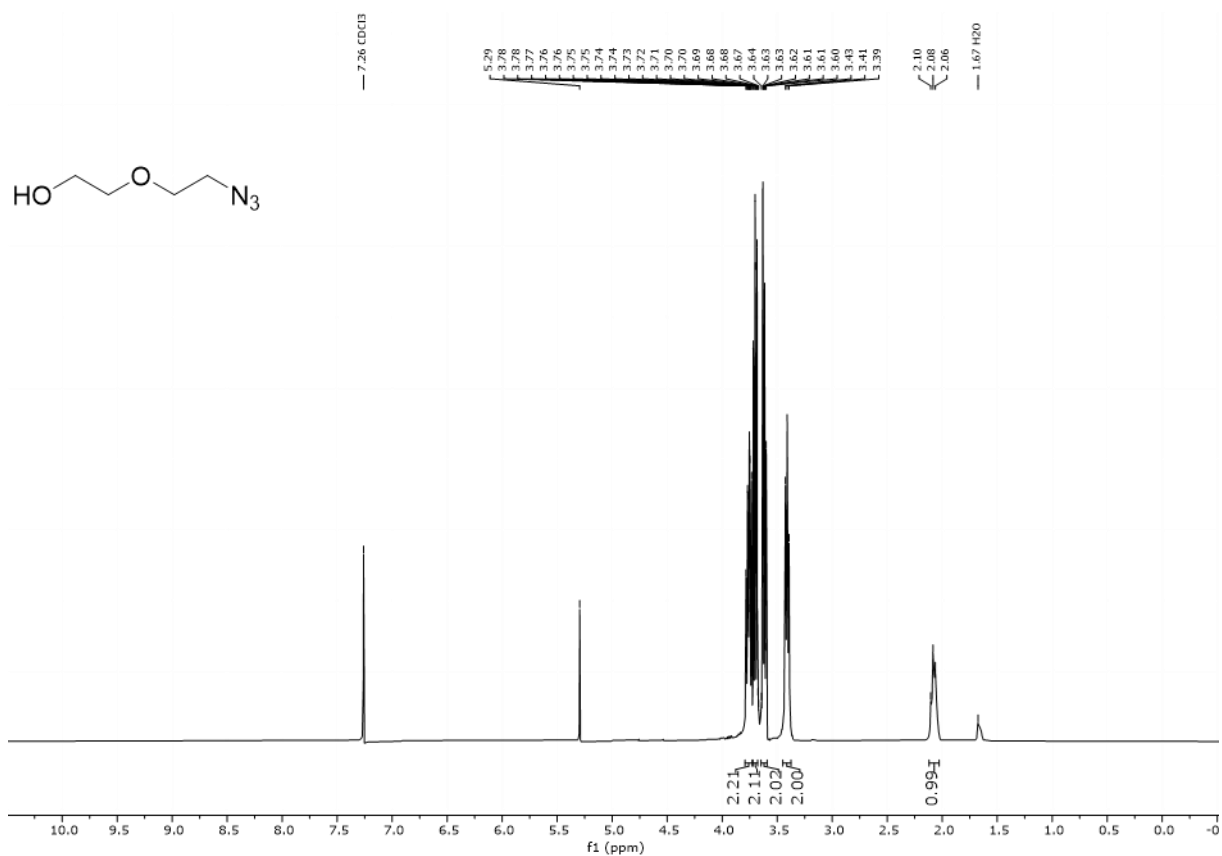
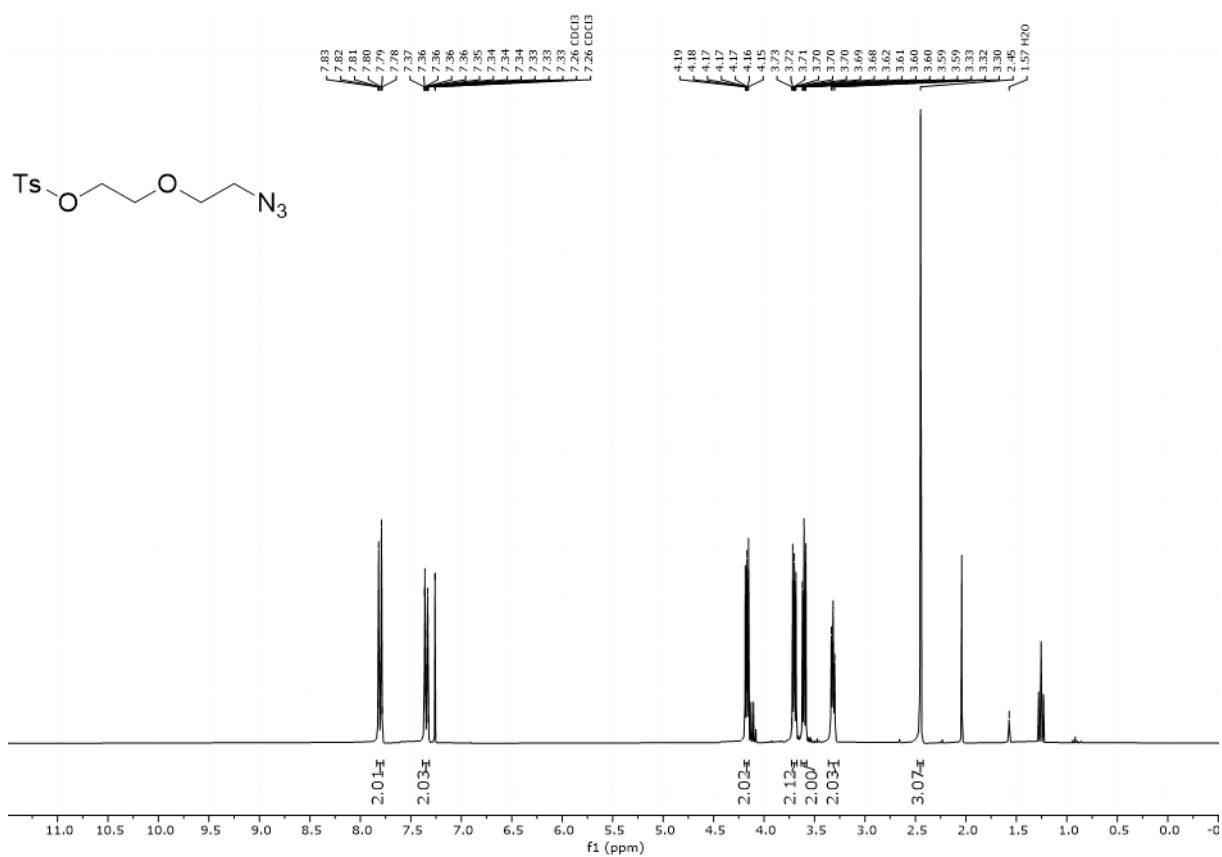


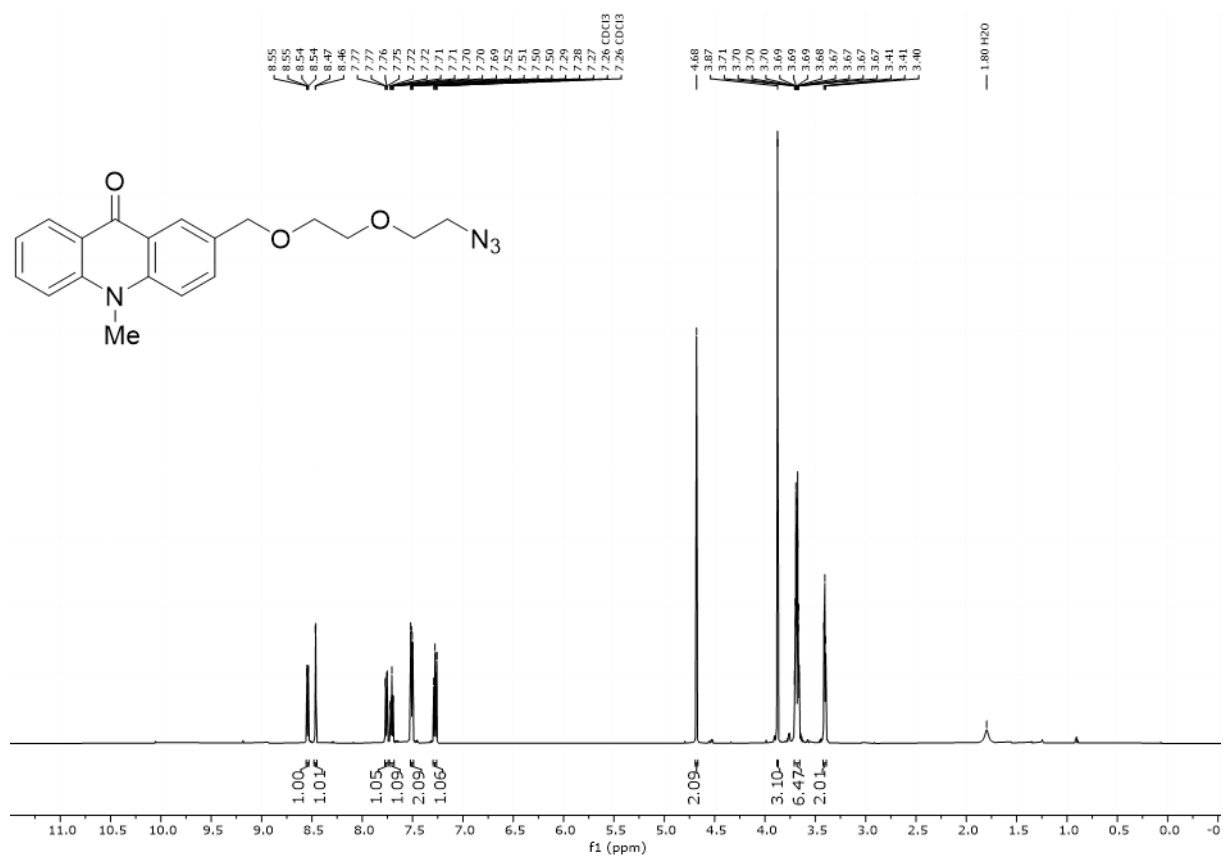
Spektrum 90: ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) Spektrum von 7-Fluor-2-((6-(3-(*tert*-butyl)ureido)octanoyloxy)methyl)-10-methylacridin-9(10*H*)-on **V49**



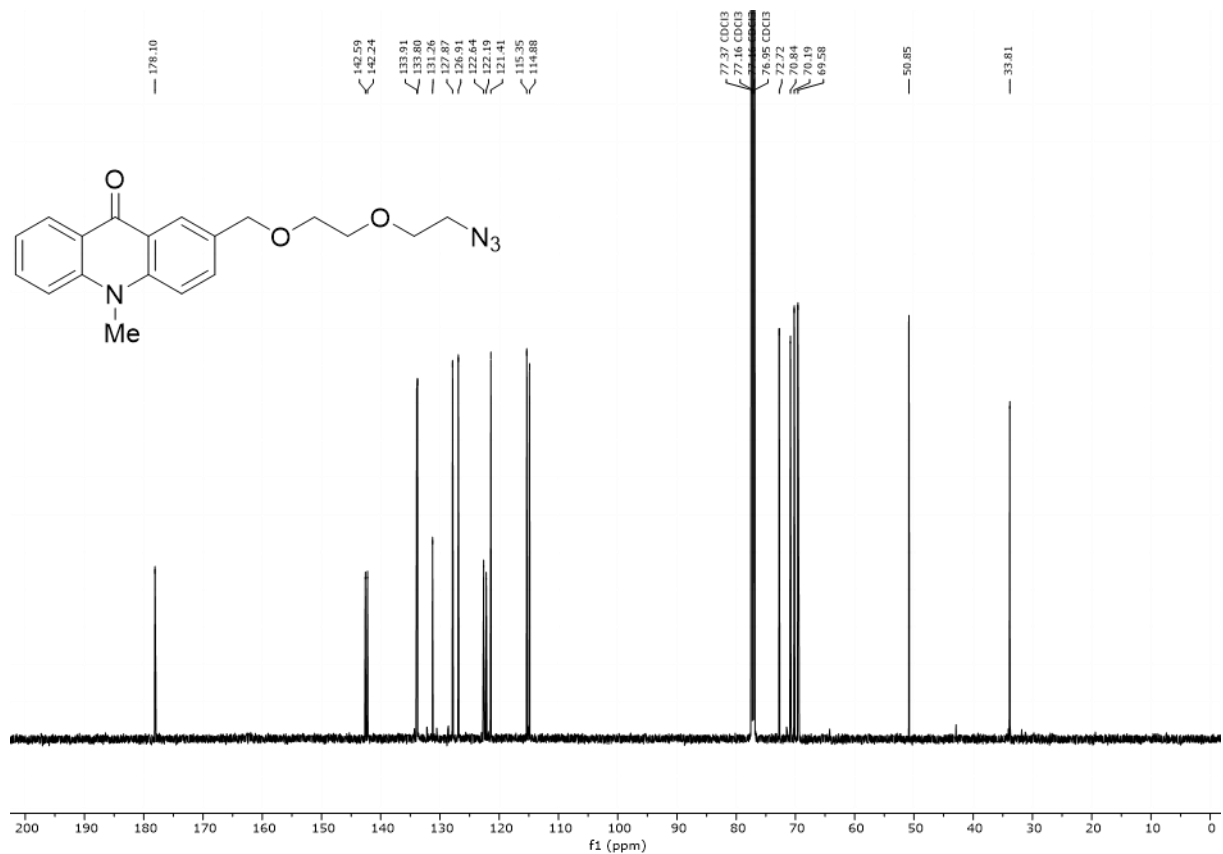
Spektrum 91: ^{19}F NMR (282 MHz, DMSO) Spektrum von 7-Fluor-2-((6-(3-(*tert*-butyl)ureido)octanoyloxy)methyl)-10-methylacridin-9(10*H*)-on **V49**

Spektrum 92: ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) Spektrum von 2-(Methoxymethyl)-10-methylacridin-9(10H)-on **V51**Spektrum 93: ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) Spektrum von 2-(Methoxymethyl)-10-methylacridin-9(10H)-on **V51**

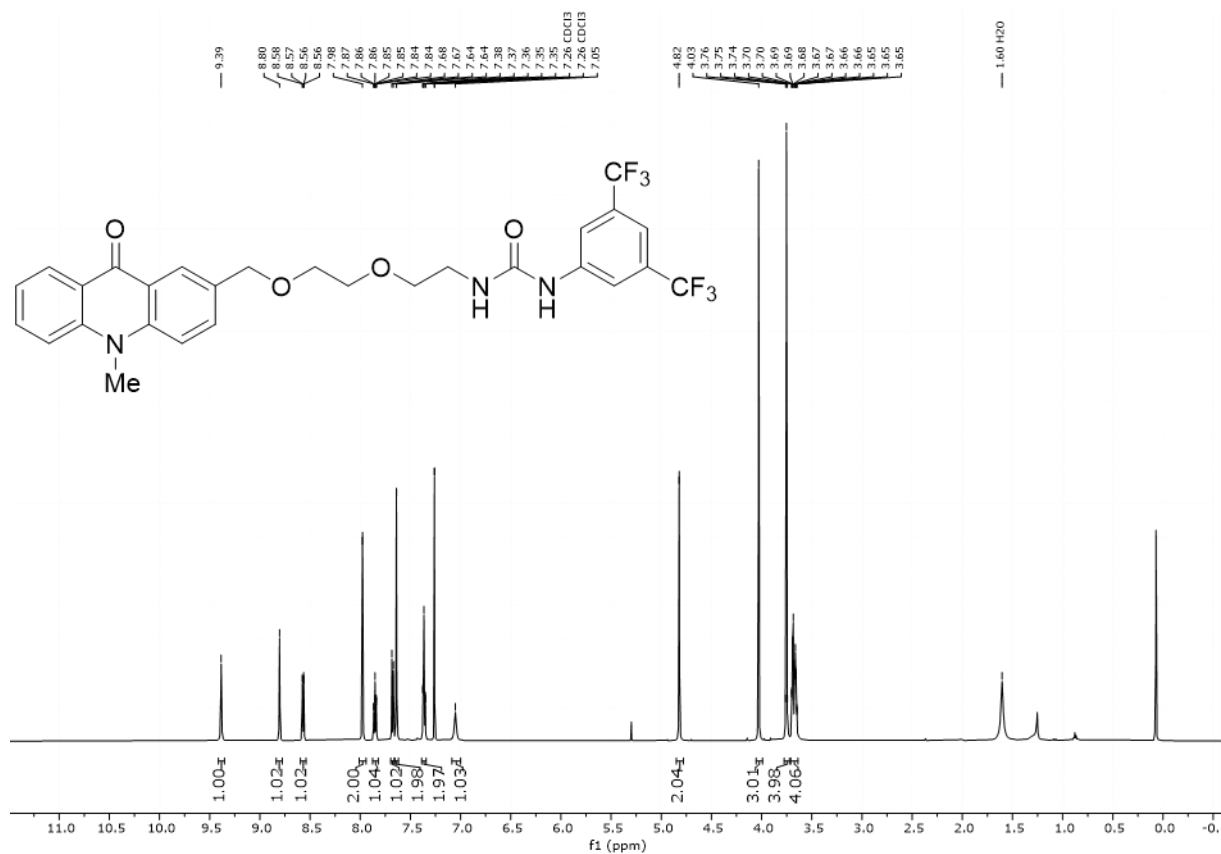
Spektrum 94: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) Spektrum von 2-(2-azidoethoxy)ethan-1-ol **V81**Spektrum 95: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) Spektrum von 2-(2-Azidoethoxy)ethyltosylat **V52**



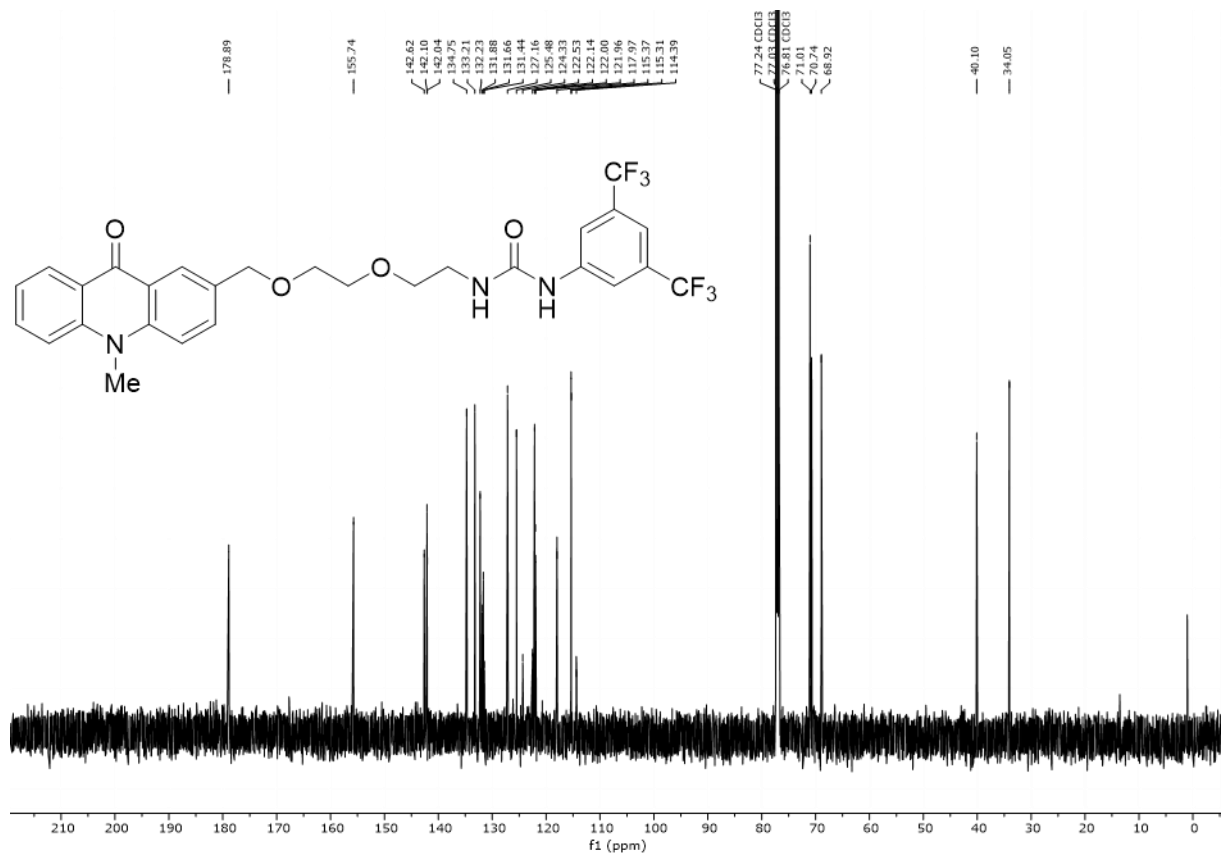
Spektrum 96: ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) Spektrum von 2-((2-(2-azidoethoxy)ethoxy)methyl)-10-methylacridin-9(10H)-on **V53**



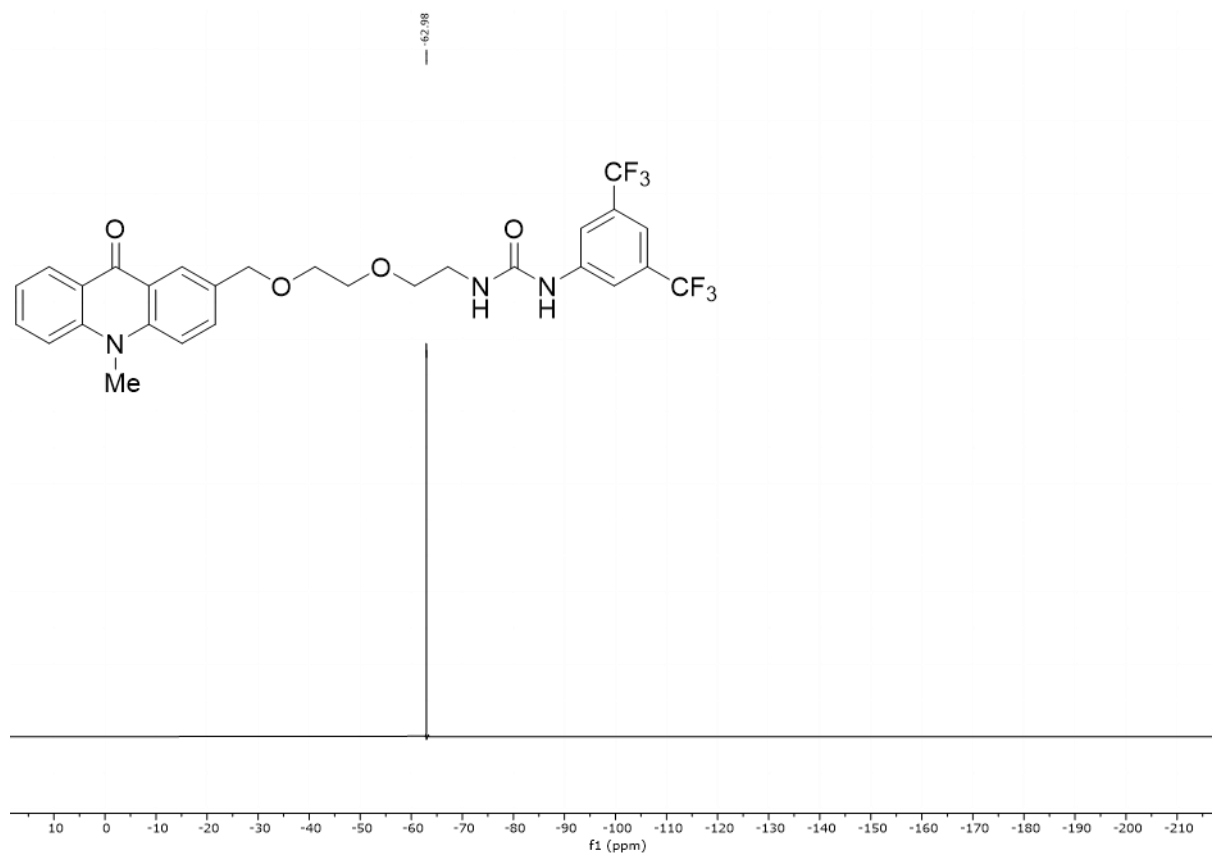
Spektrum 97: ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) Spektrum von 2-((2-(2-azidoethoxy)ethoxy)methyl)-10-methylacridin-9(10H)-on **V53**



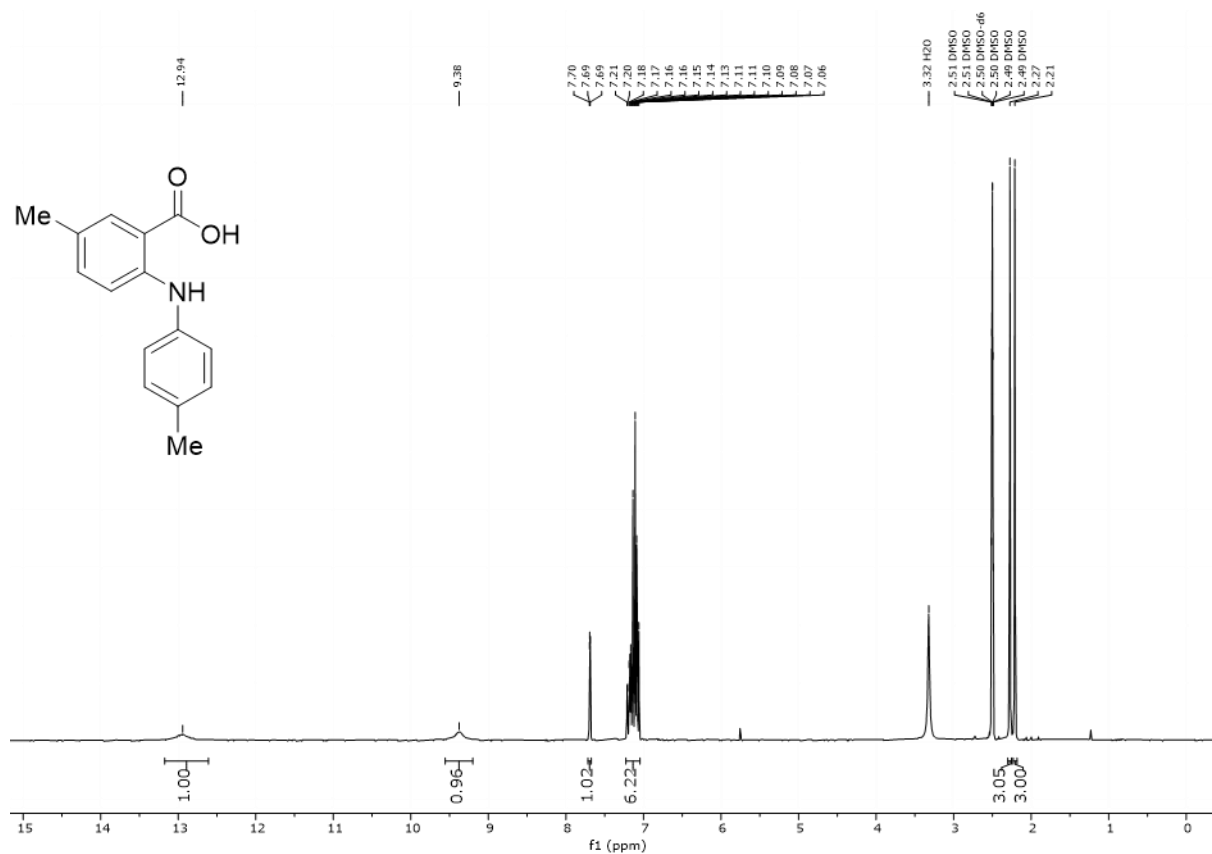
Spektrum 98: ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) Spektrum von 2-((2-(3-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)urido)ethoxy)ethoxy)methyl)-10-methylacridin-9(10H)-on **V50**



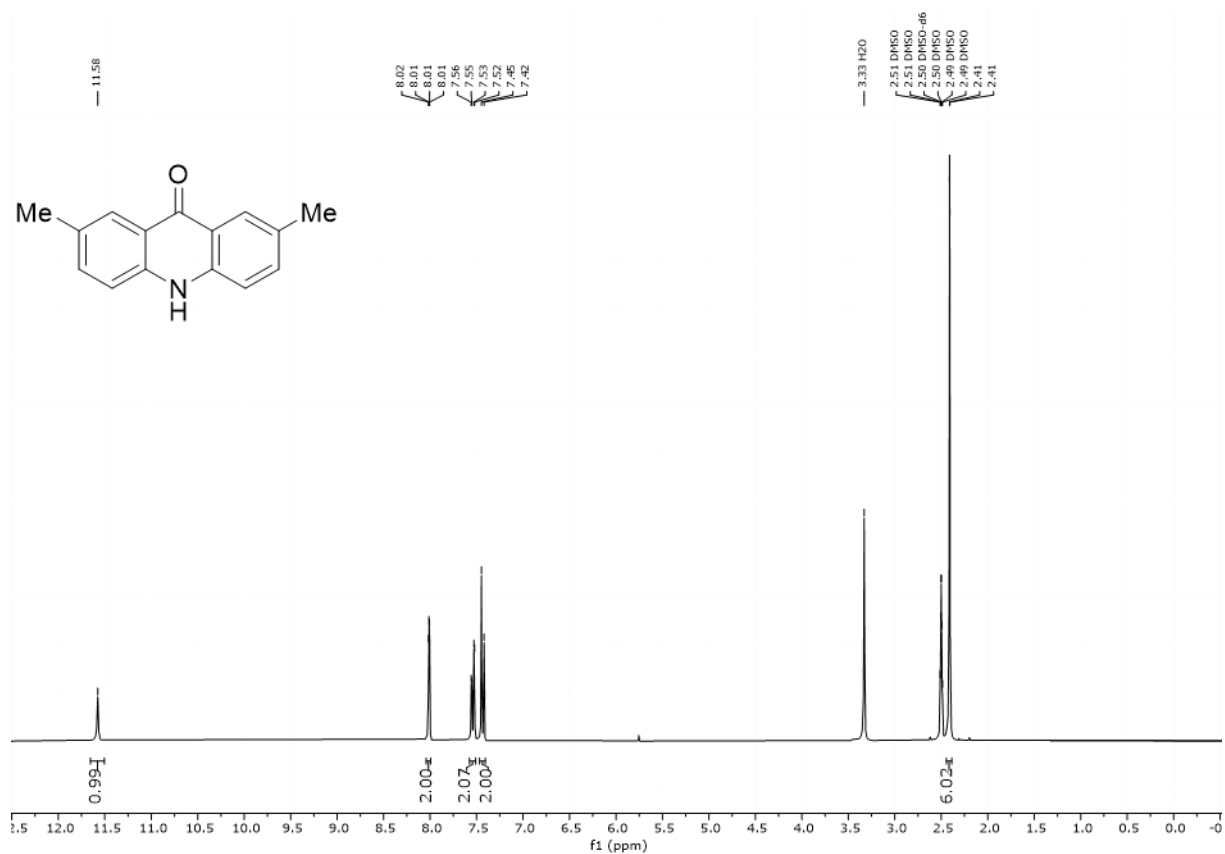
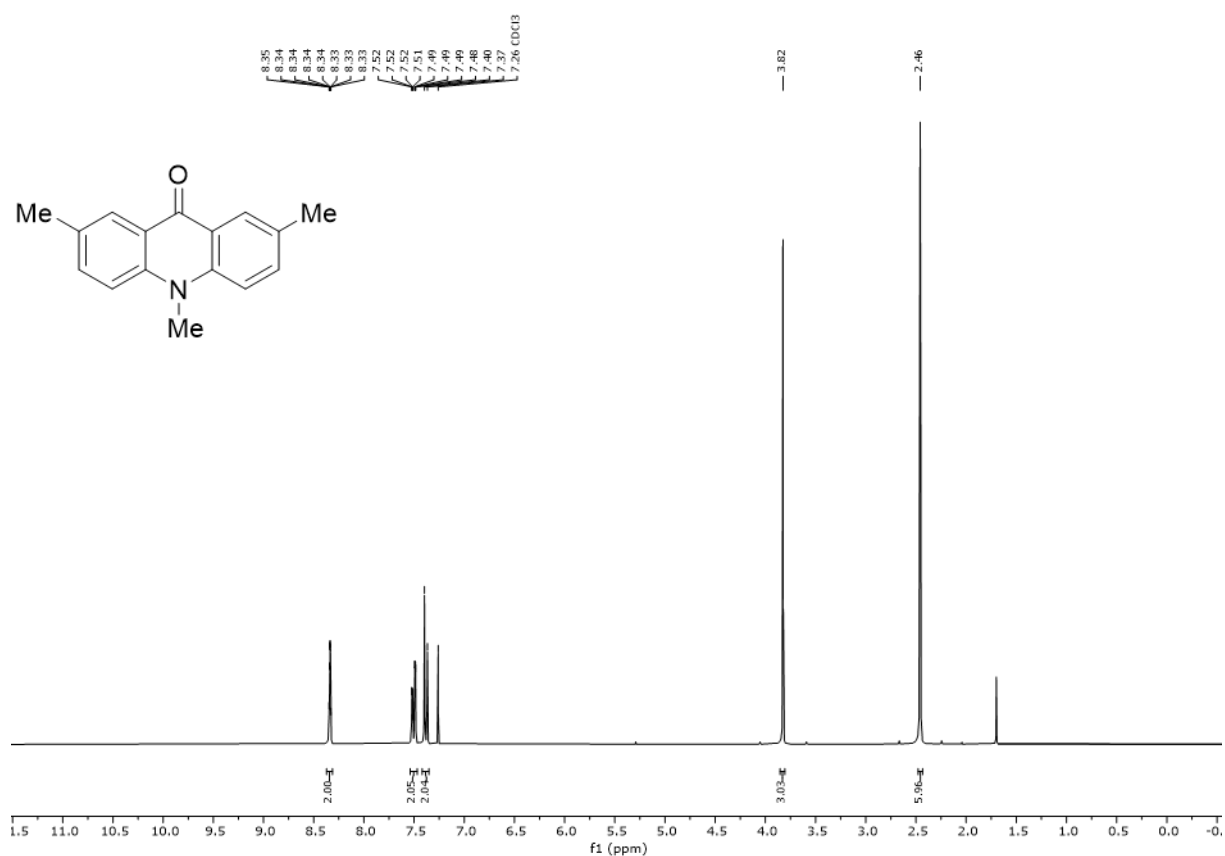
Spektrum 99: ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) Spektrum von 2-((2-(3-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)urido)ethoxy)ethoxy)methyl)-10-methylacridin-9(10H)-on **V50**

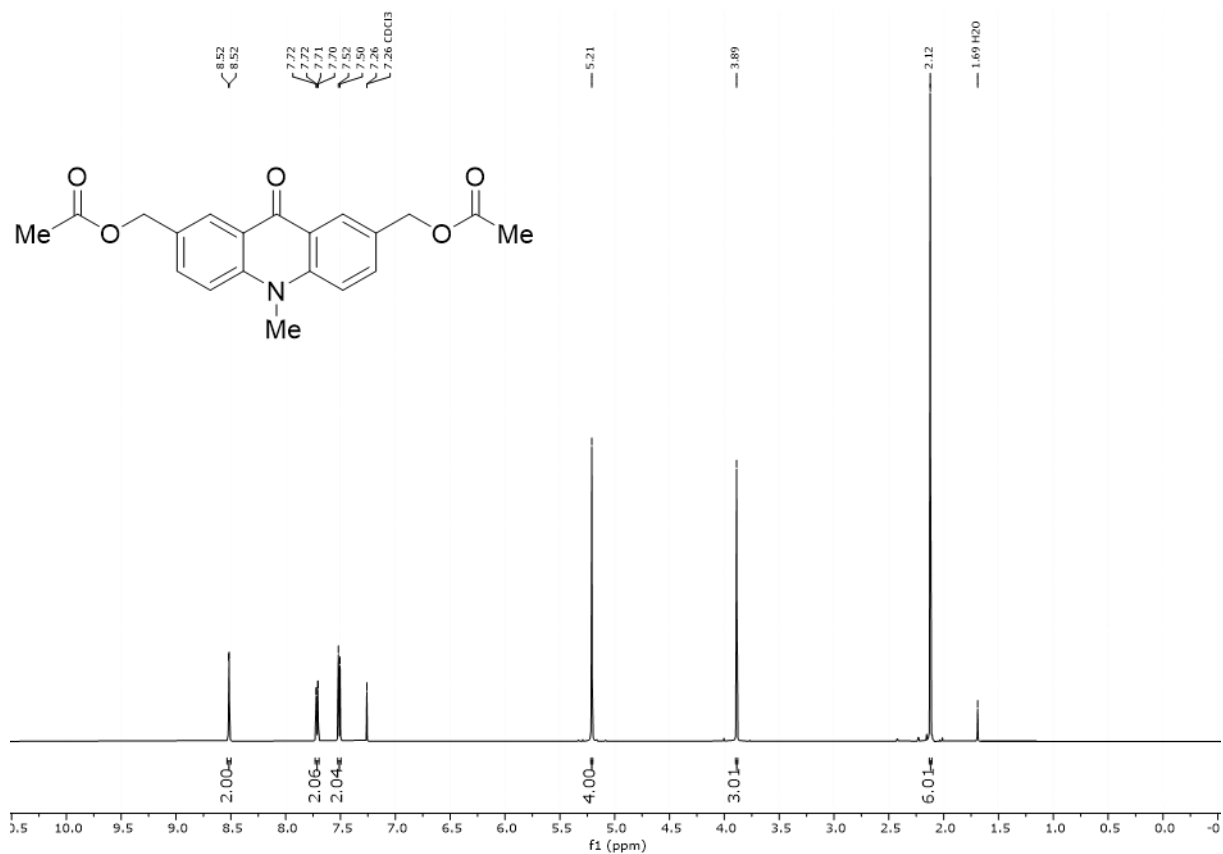
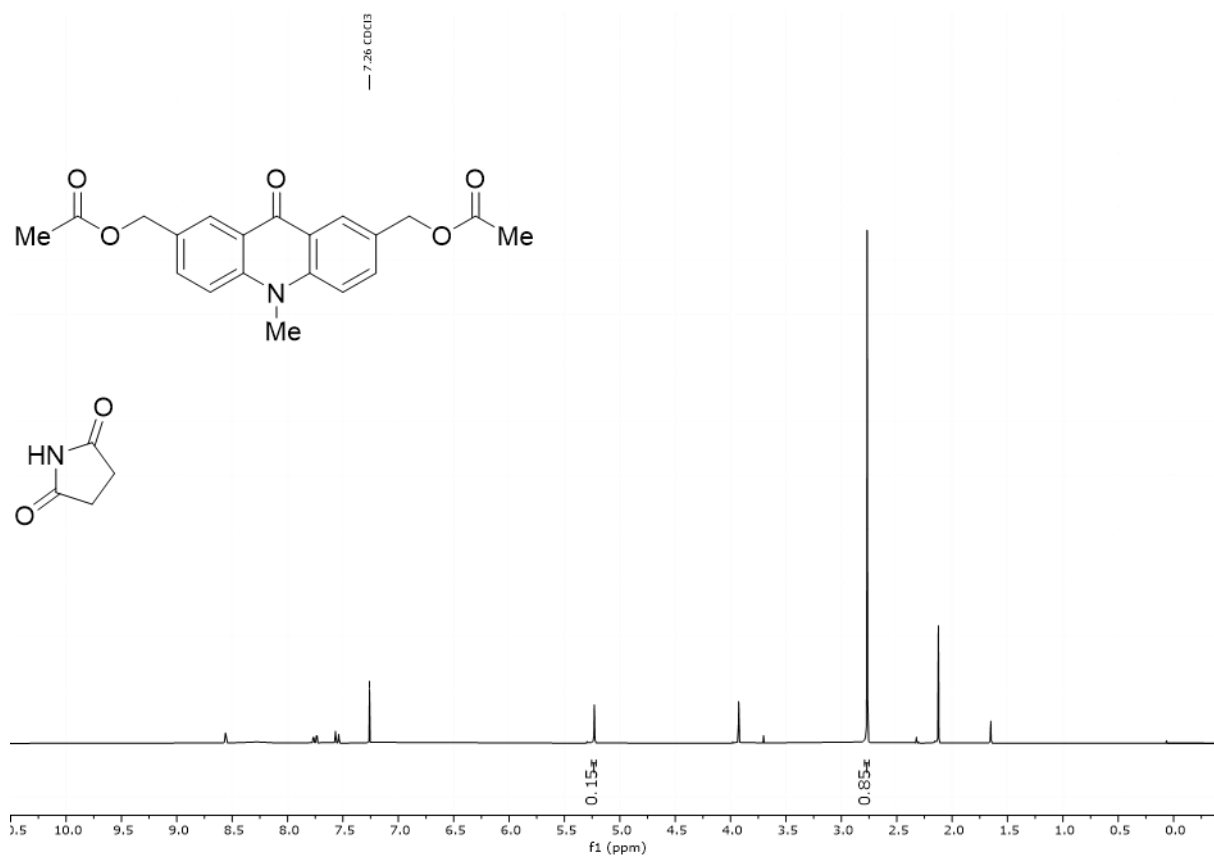


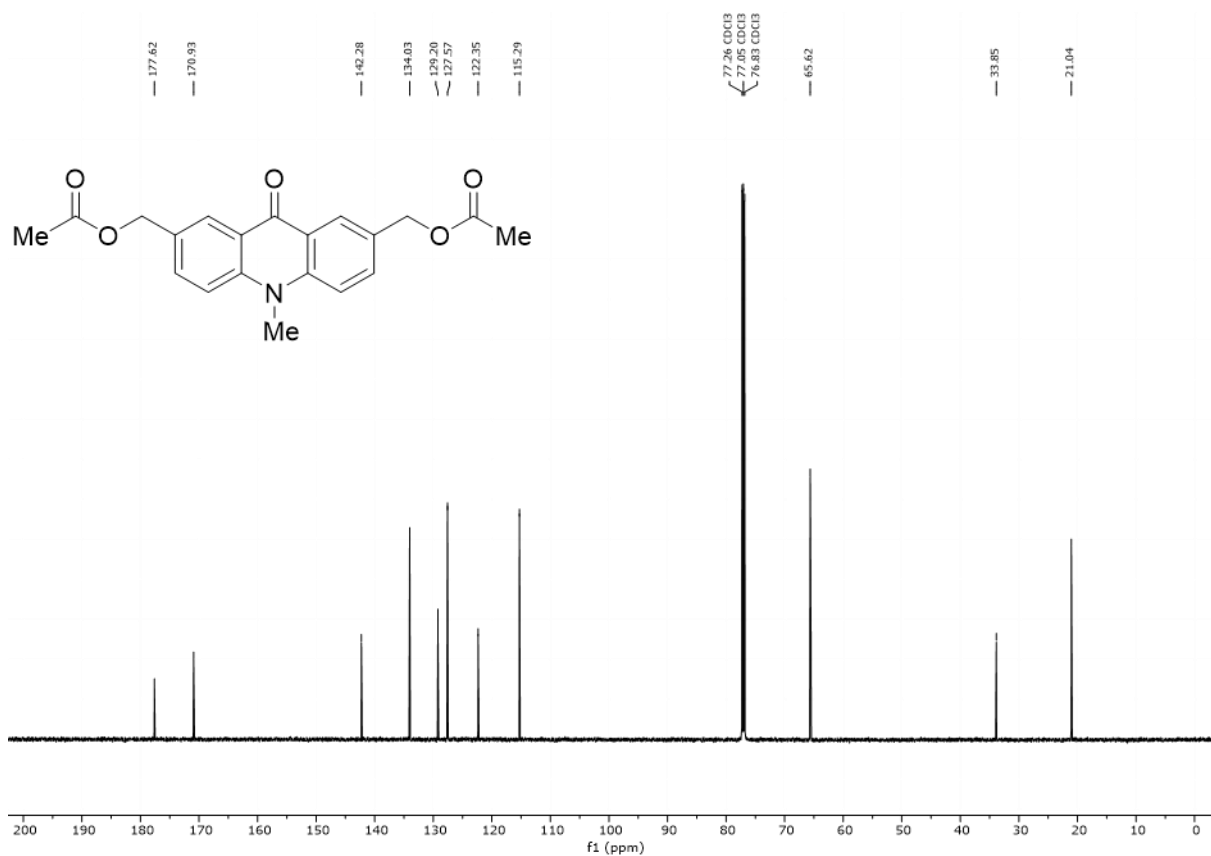
Spektrum 100: ¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃) Spektrum von 2-((2-(3-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)urido)ethoxy)ethoxy)methyl)-10-methylacridin-9(10H)-on **V50**



Spektrum 101: ¹H NMR (300 MHz, DMSO) Spektrum von 5-Methyl-2-(p-tolylamino)benzoesäure **V60**

Spektrum 102: ¹H NMR (300 MHz, DMSO) Spektrum von 2,7-Dimethylacridin-9(10H)-on **V61**Spektrum 103: ¹H NMR (300 MHz, DMSO) Spektrum von 2,7,10-Trimethylacridin-9(10H)-on **V57**

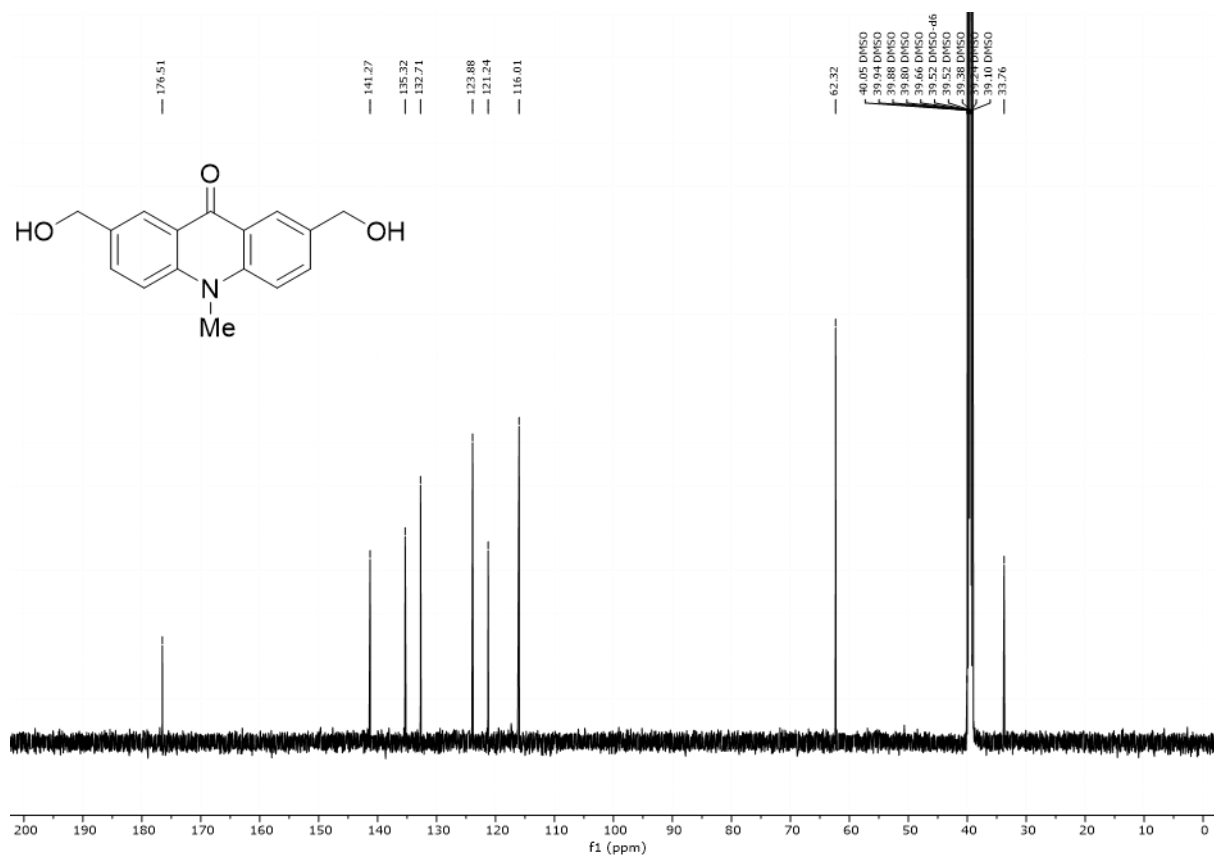


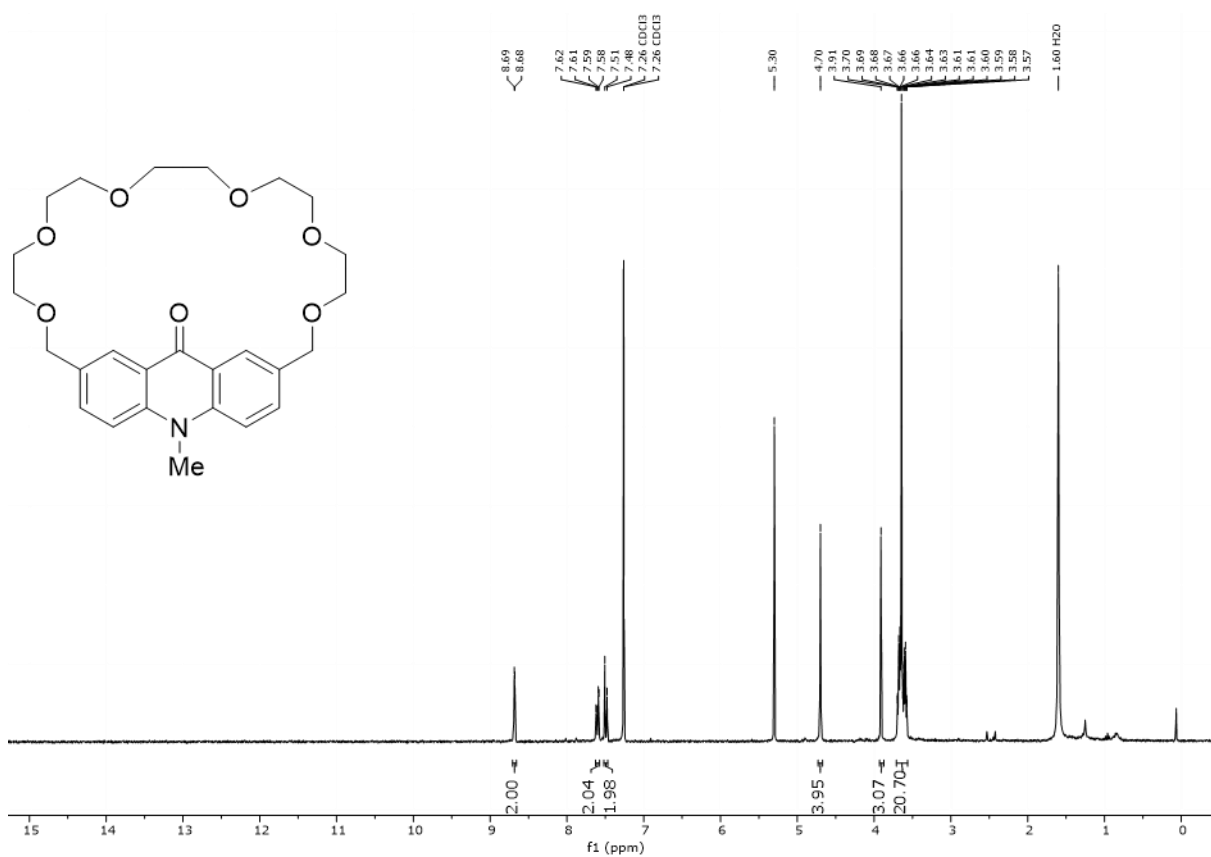
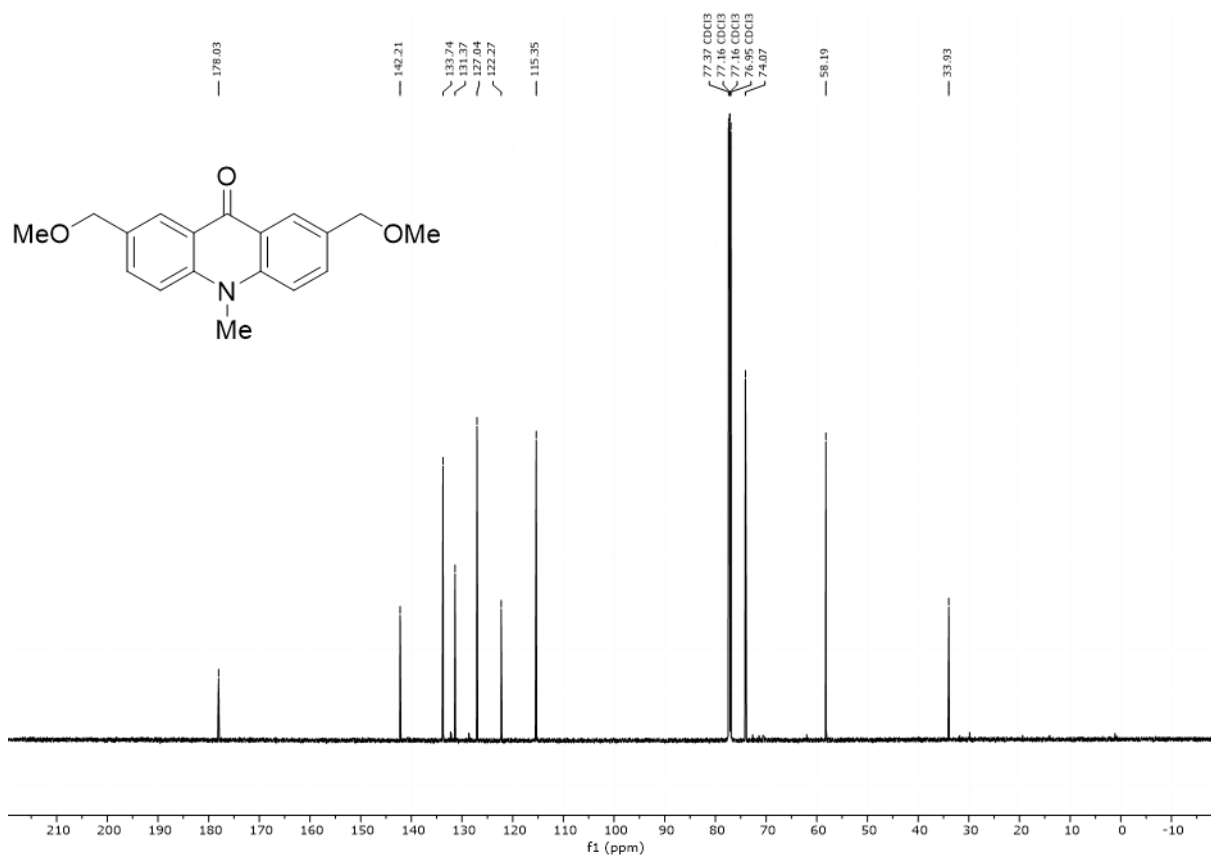


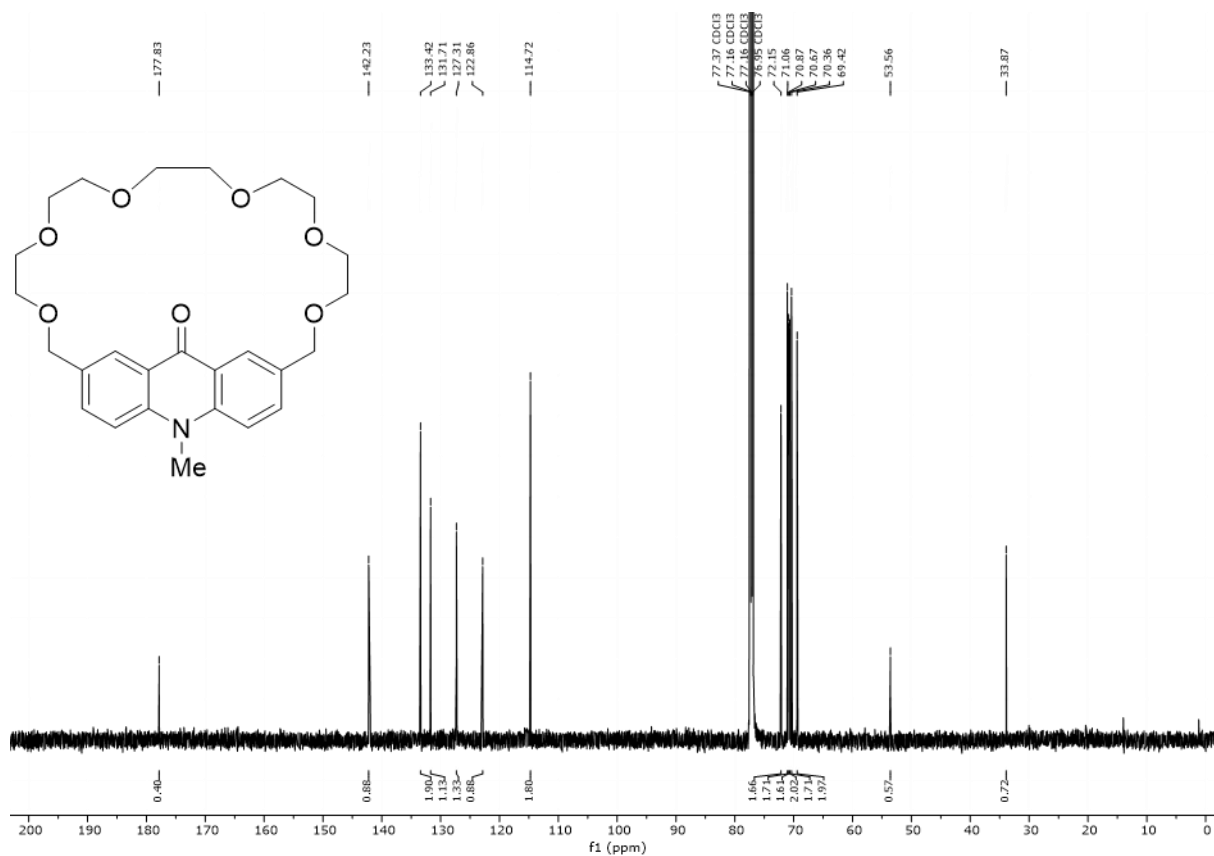
Spektrum 106: ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) Spektrum von 2,7-Bis((acetoxymethyl)-10-methylacridin-9(10H)-on **V58**



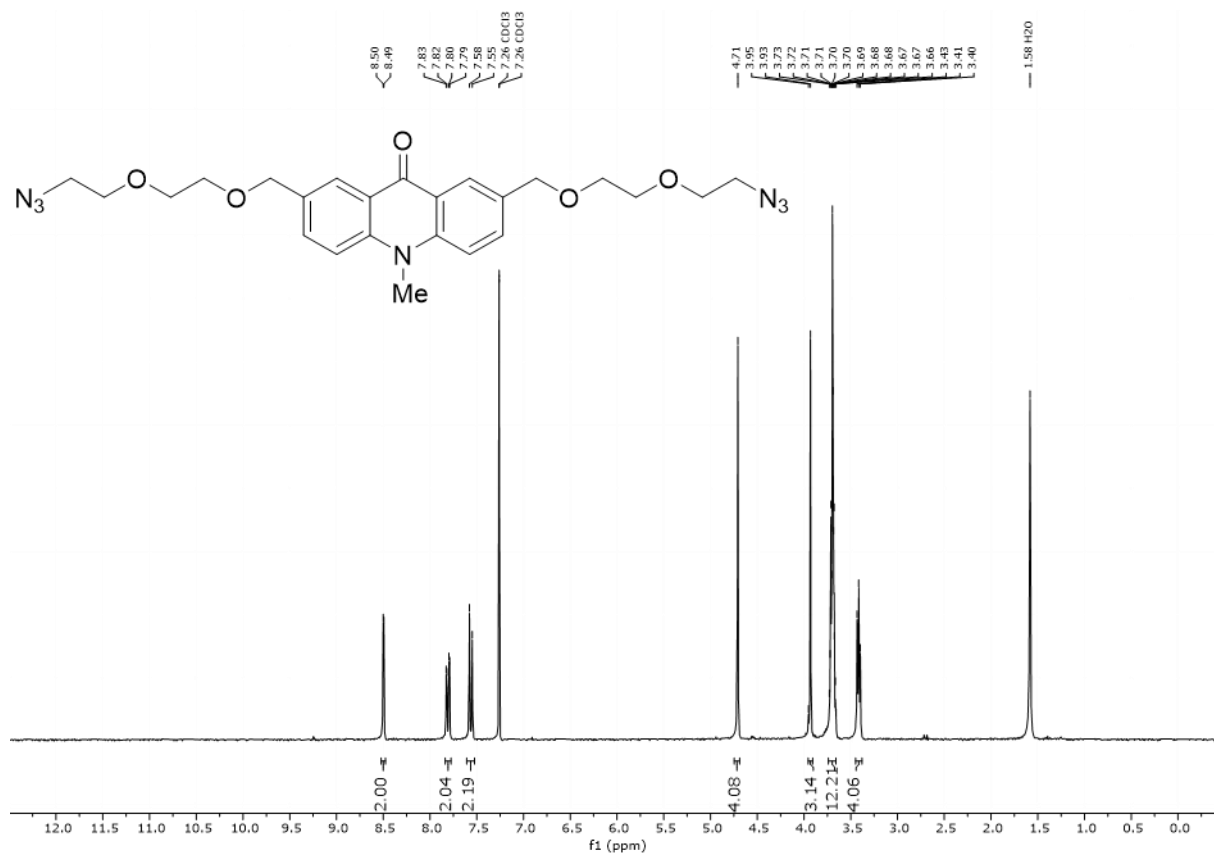
Spektrum 107: ¹H NMR (300 MHz, DMSO) Spektrum von 2,7-Bis(hydroxymethyl)-10-methylacridin-9(10H)-on **V56**

Spektrum 108: ¹³C NMR (151 MHz, DMSO) Spektrum von 2,7-Bis(hydroxymethyl)-10-methylacridin-9(10H)-on **V56**Spektrum 109: ¹H NMR (600 MHz, DMSO) Spektrum von 2,7-Bis(methoxymethyl)-10-methylacridin-9(10H)-on **V66**

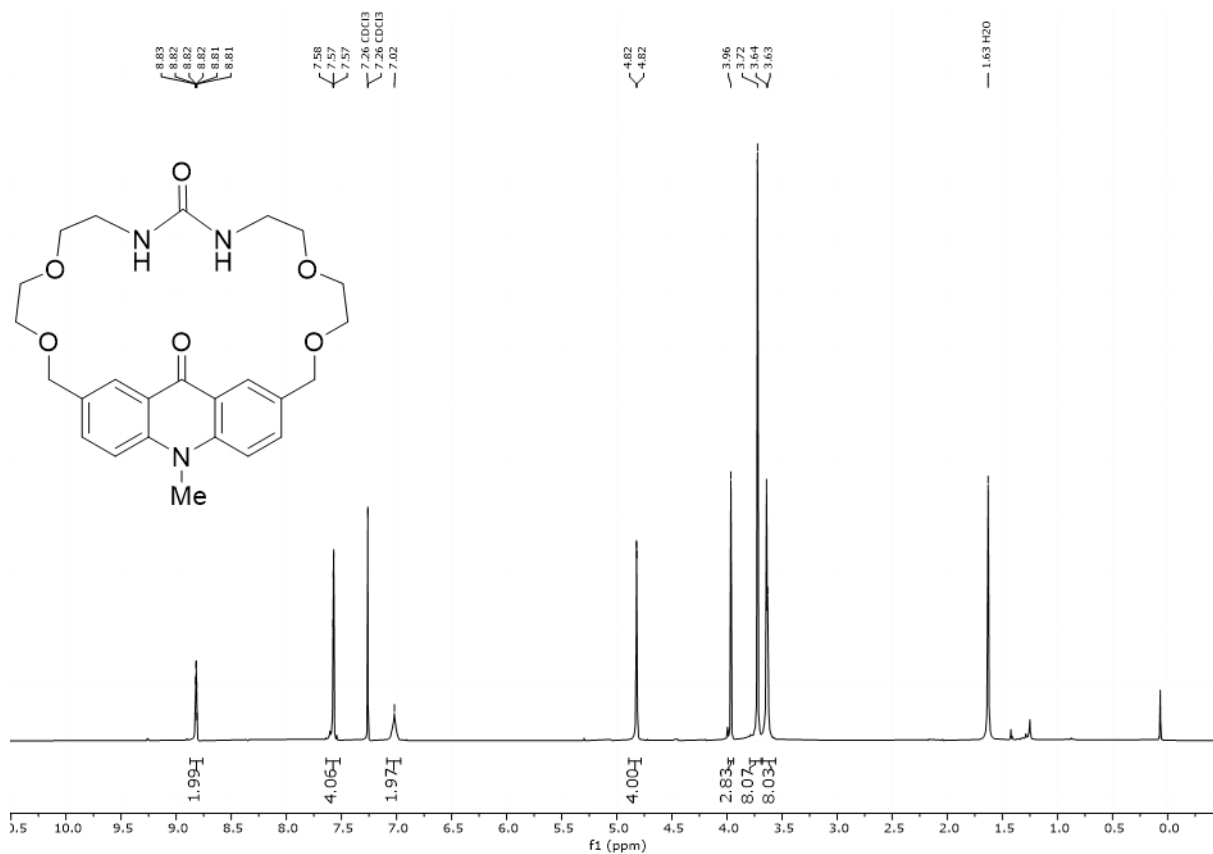
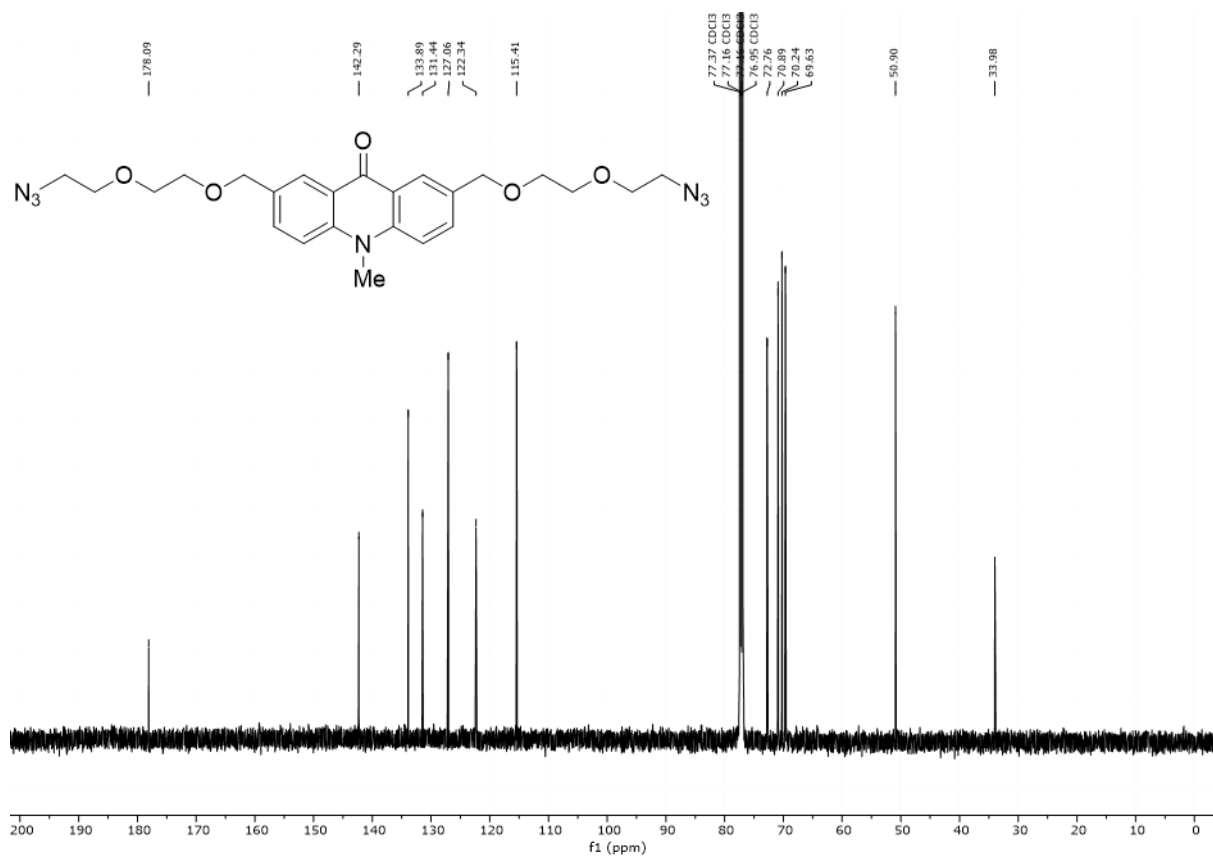


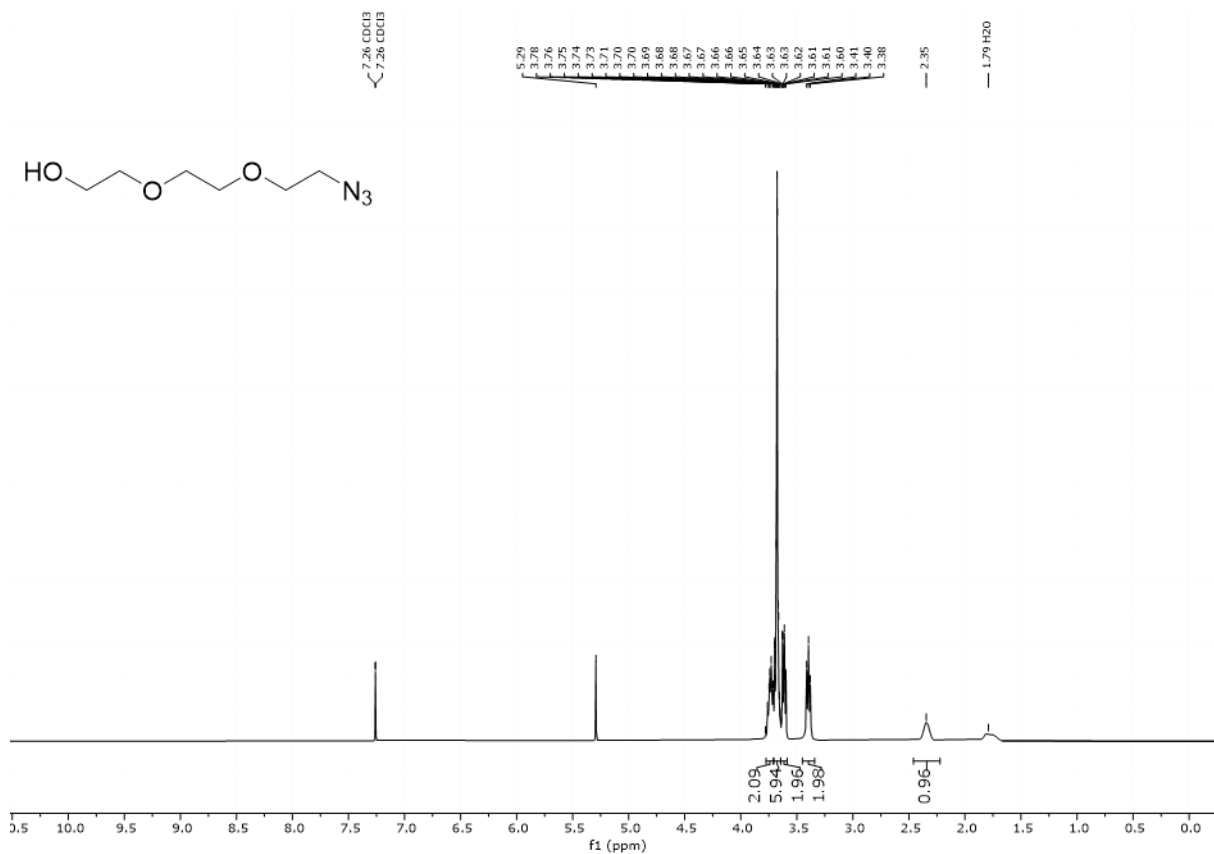
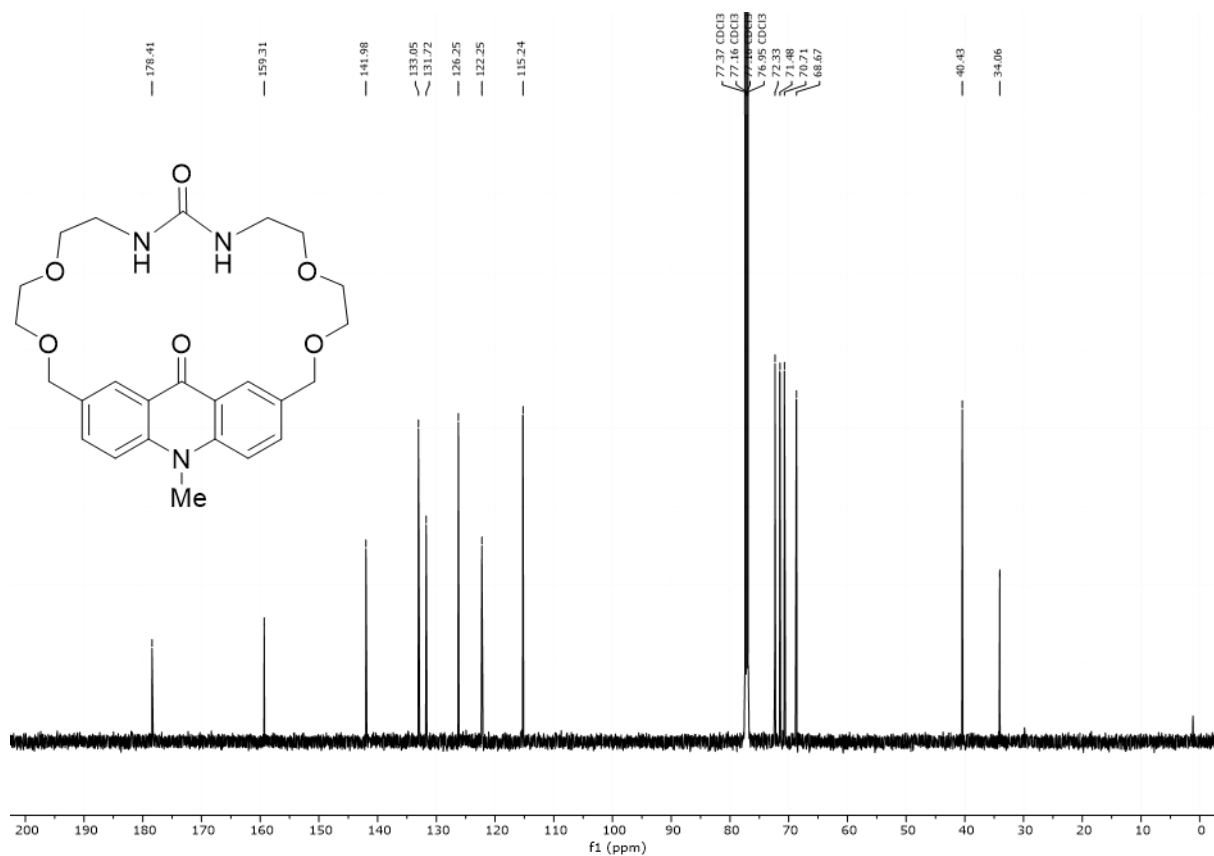


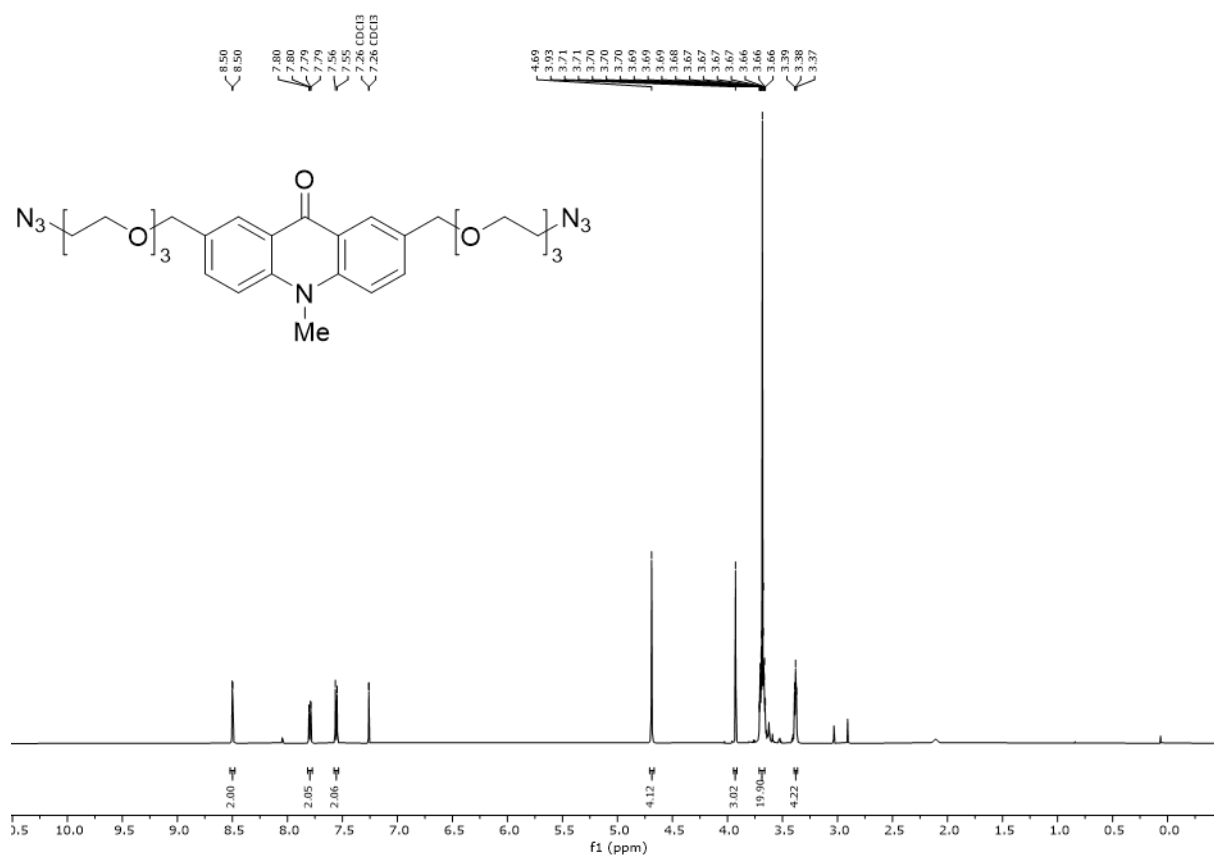
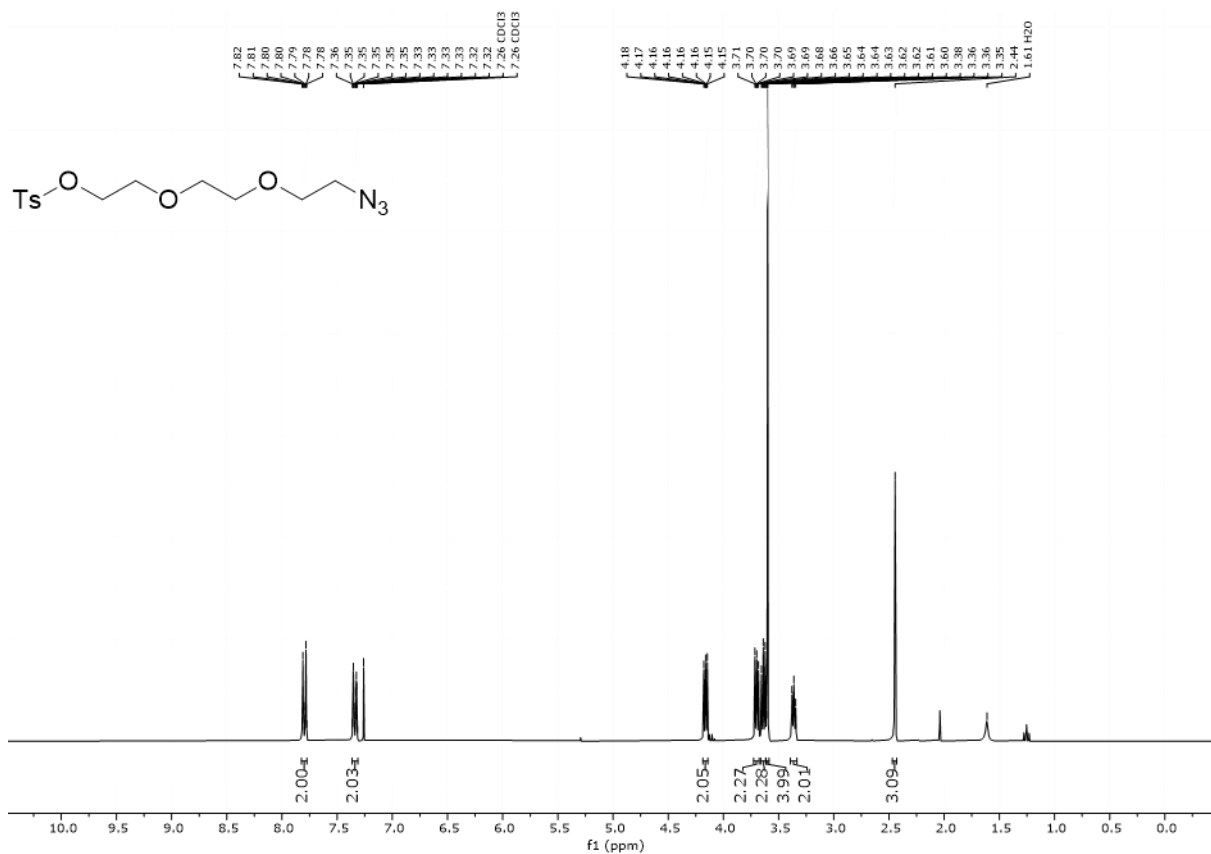
Spektrum 112: ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) Spektrum von [2,7-Bis(methylen)-10-methylacridin-(9(10H)-on)]-25-krone-6 **V67**

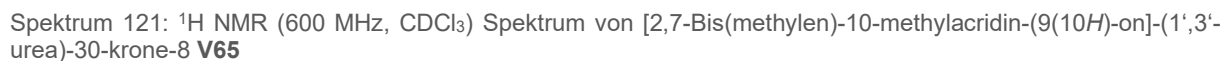
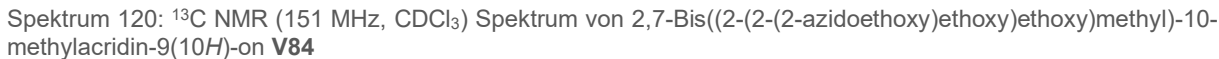


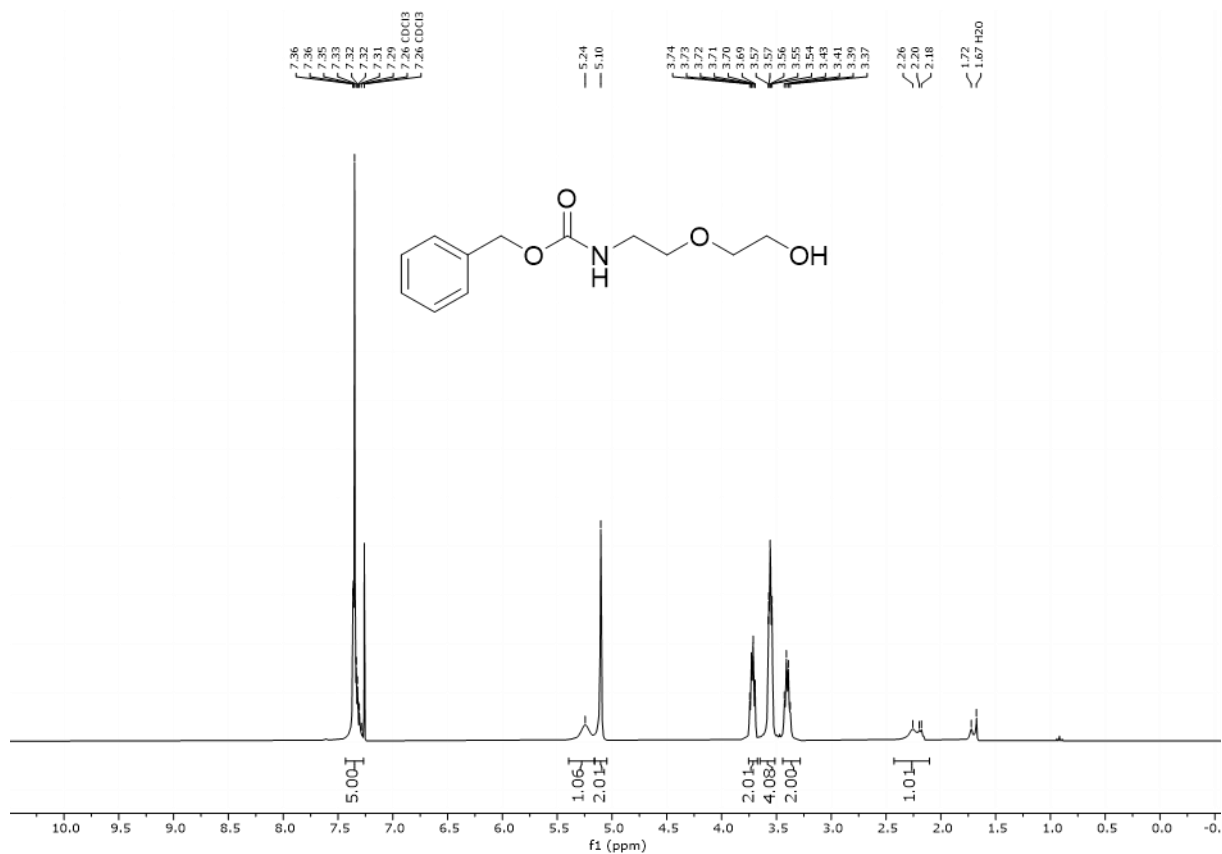
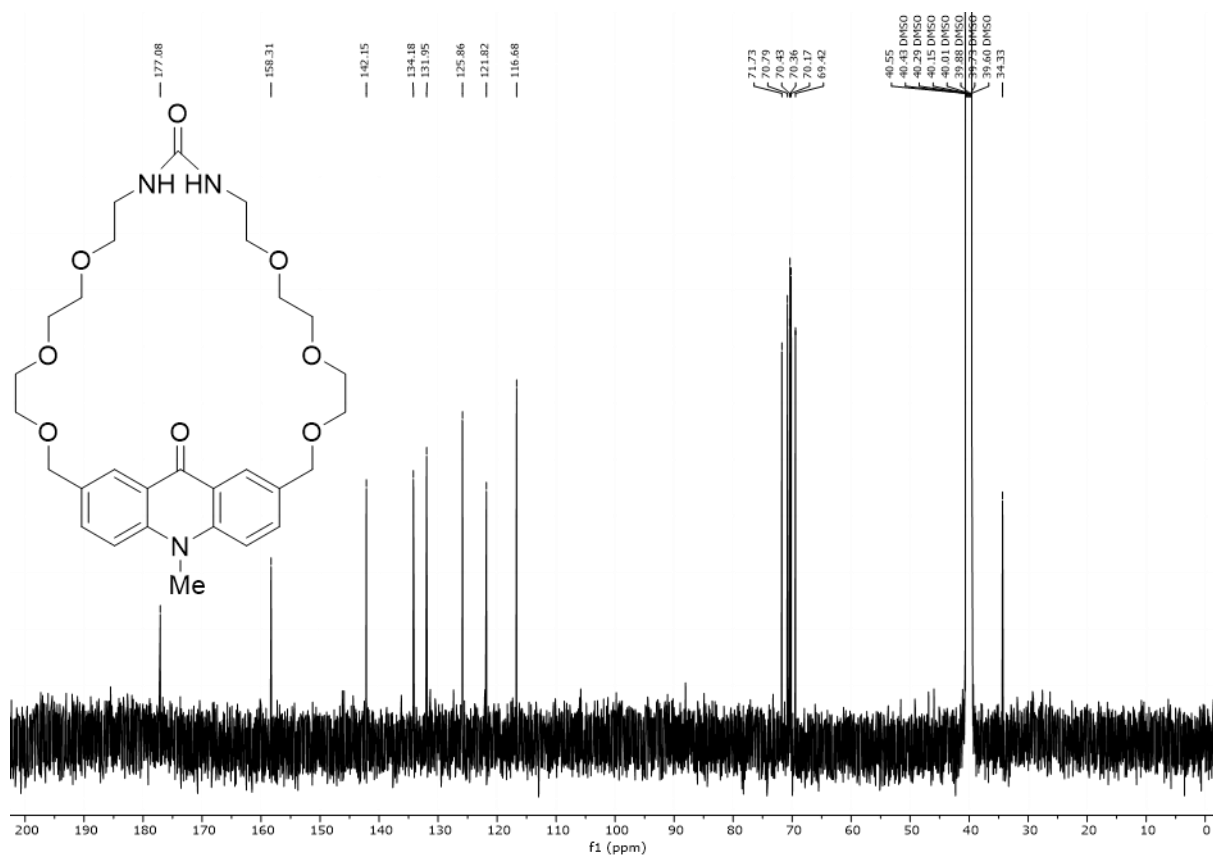
Spektrum 113: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) Spektrum von 2,7-Bis((2-(2-azidoethoxy)ethoxy)methyl)-10-methylacridin-9(10H)-on **V62**

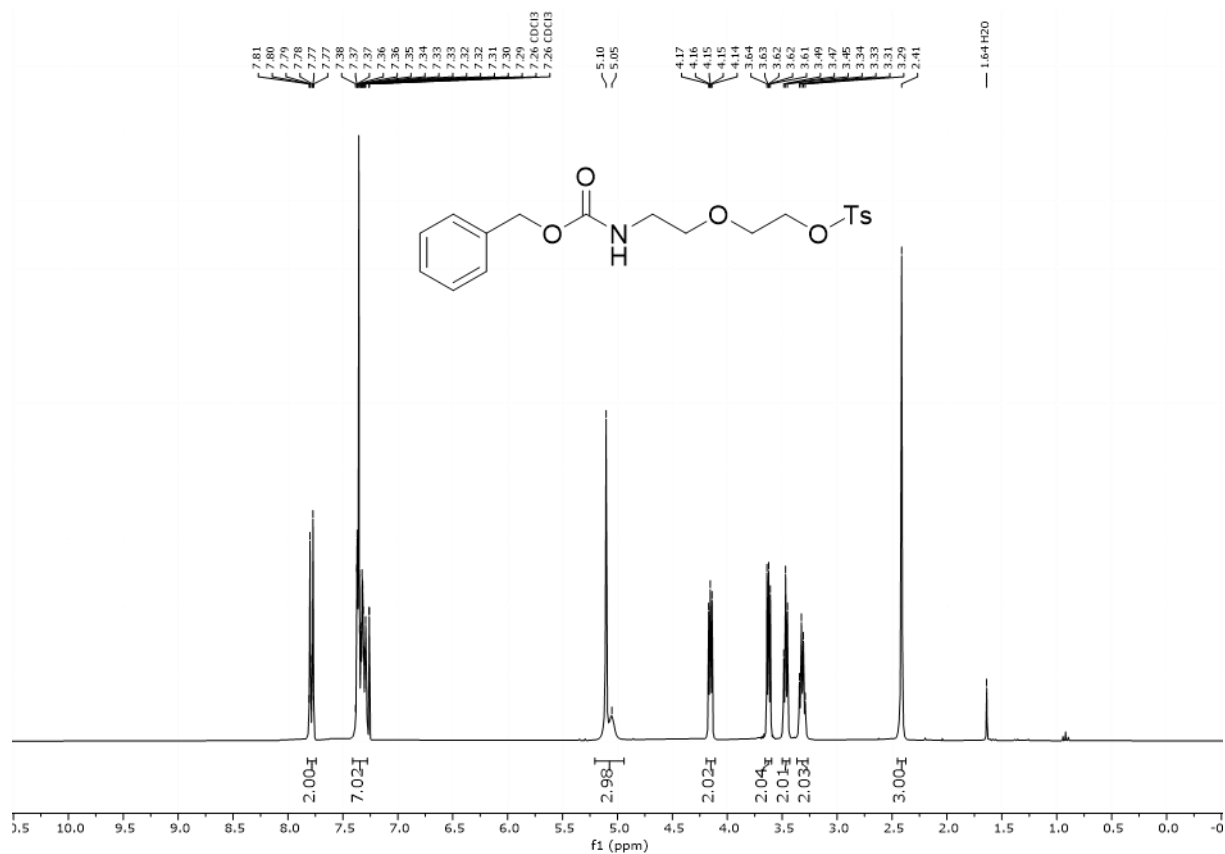




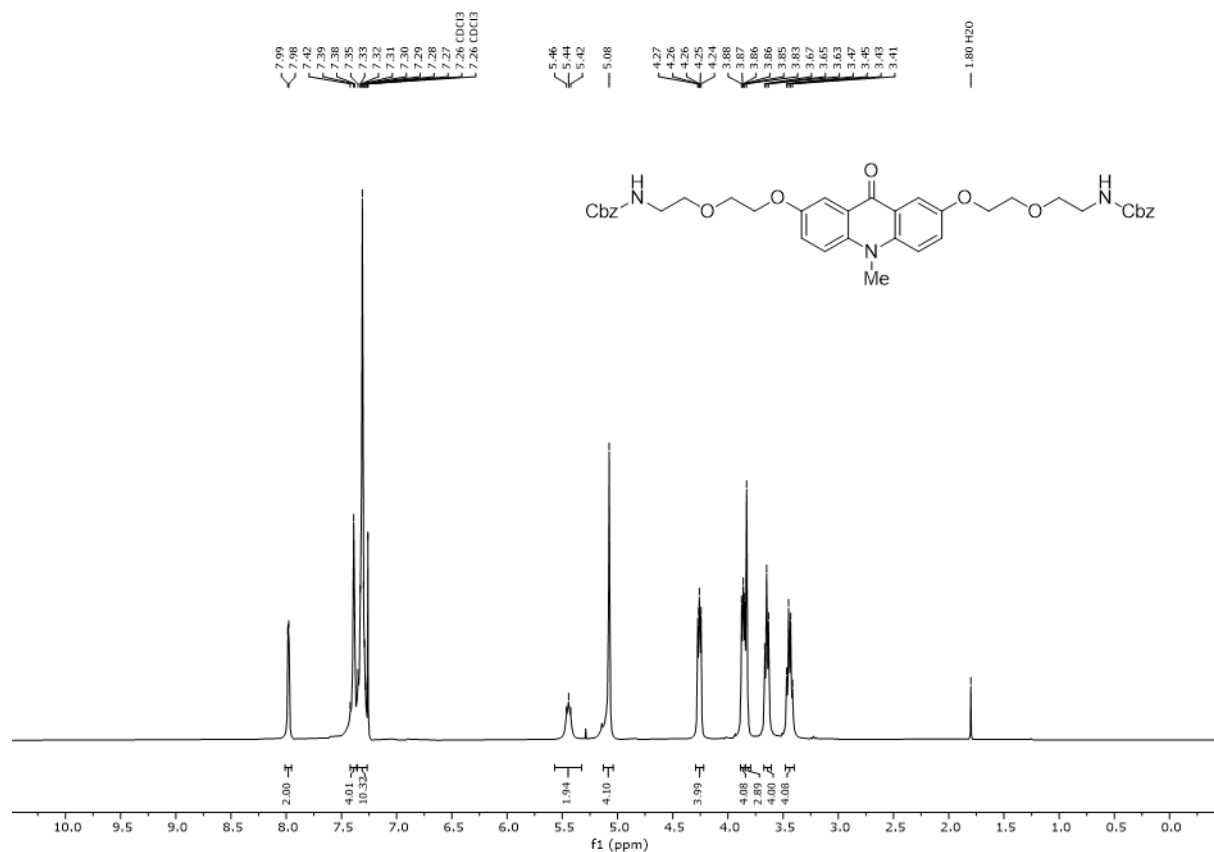




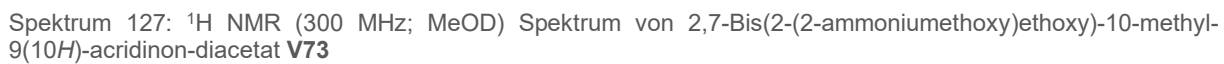
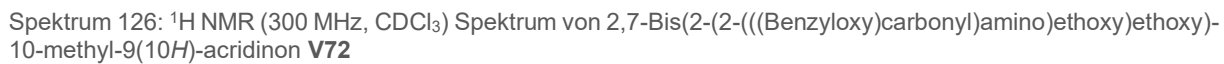


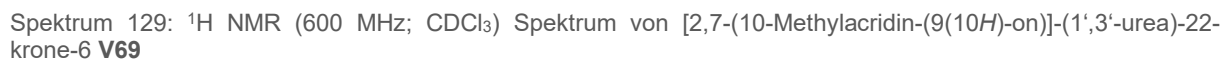
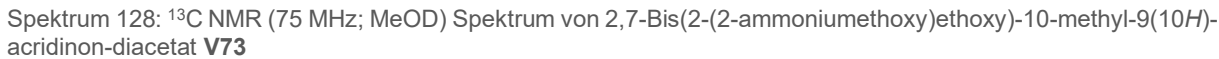


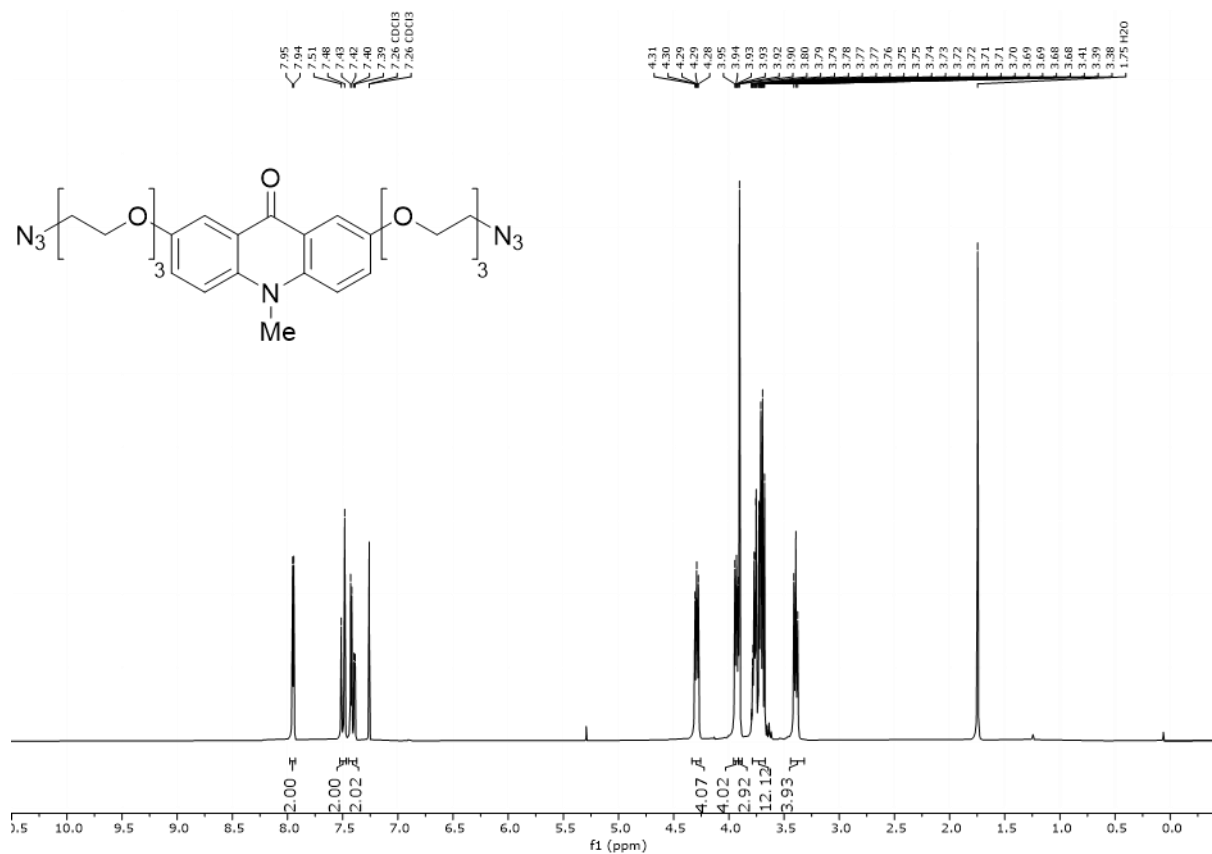
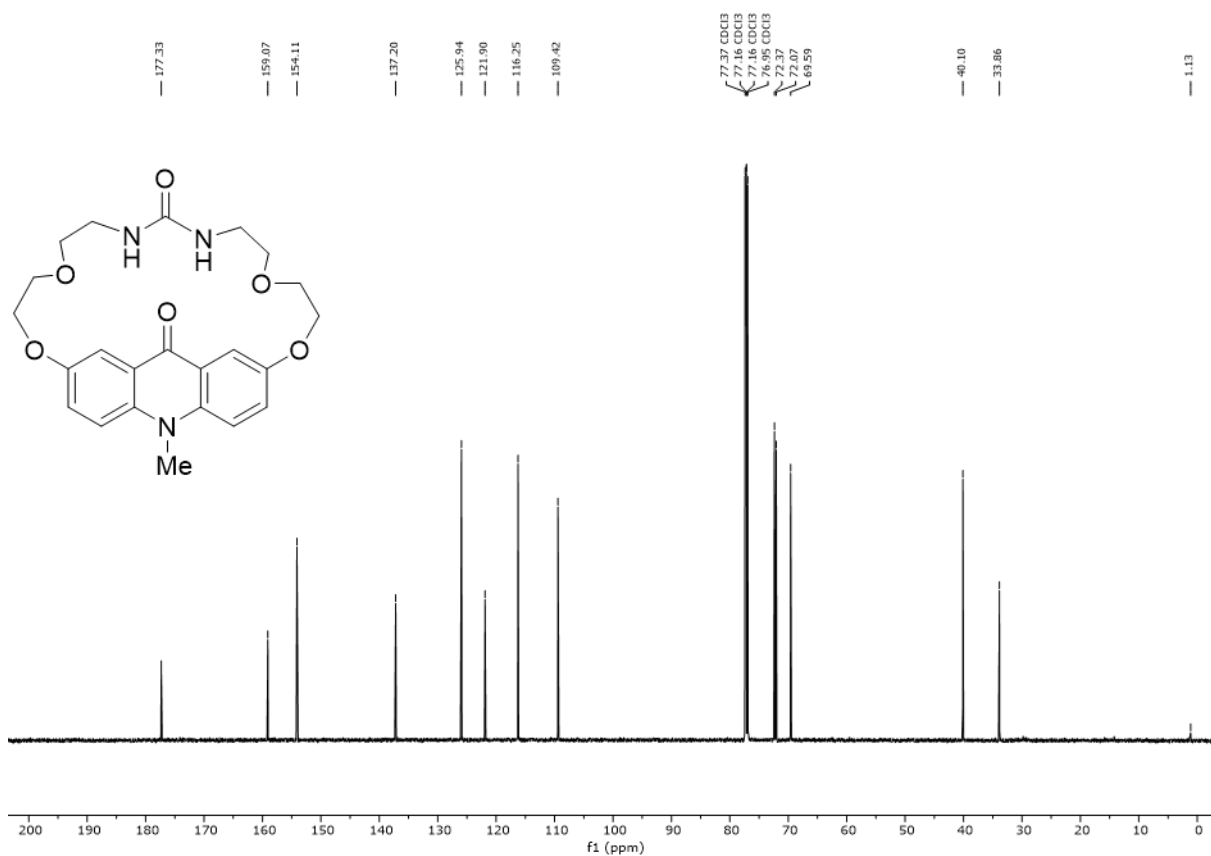
Spektrum 124: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) Spektrum von 2-(2-(((benzyloxy)carbonyl)amino)ethoxy)ethyltosylat **V70**

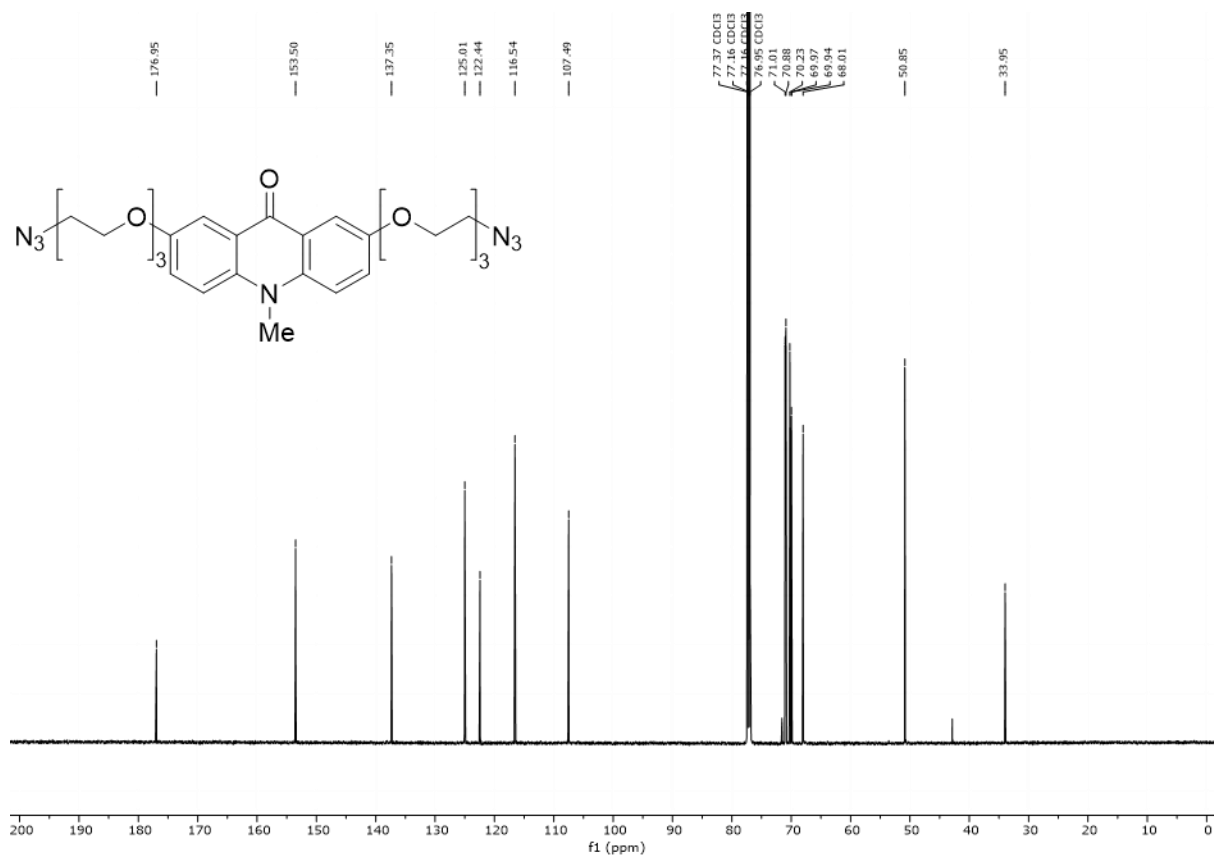


Spektrum 125: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) Spektrum von 2,7-Bis(2-(((Benzyloxy)carbonyl)amino)ethoxy)ethoxy)-10-methyl-9(10H)-acridinon **V72**

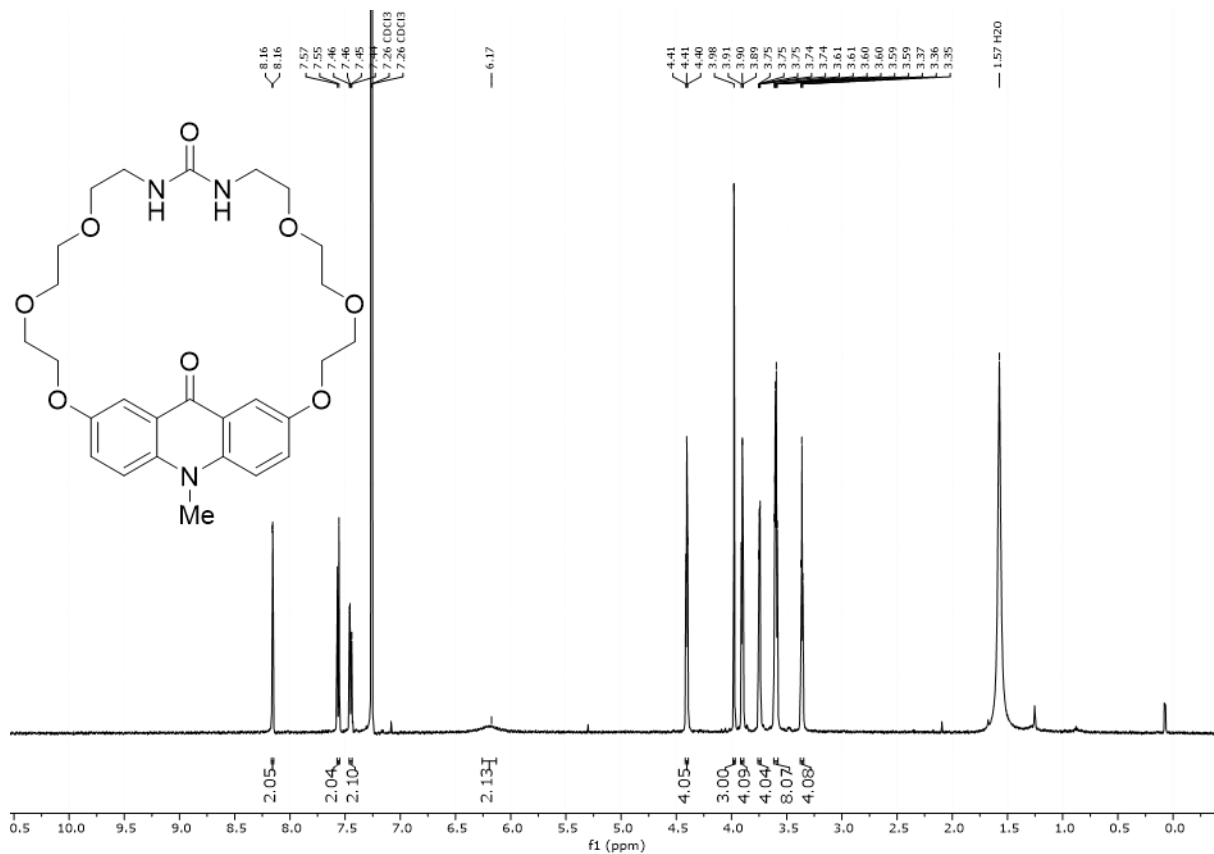




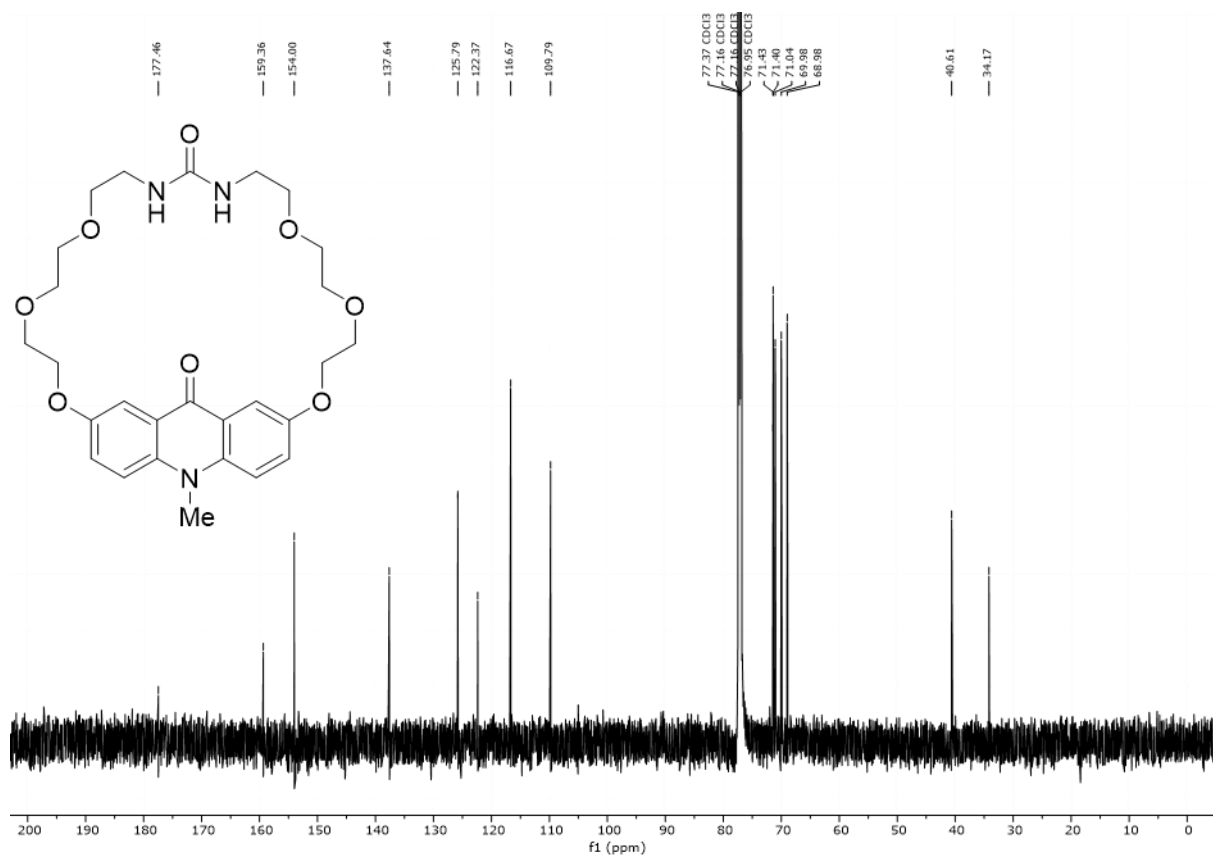




Spektrum 132: ¹³C NMR (151 MHz; CDCl₃) Spektrum von 2,7-Bis(2-(2-(2-azidoethoxy)ethoxy)ethoxy)-10-methylacridin-9(10H)-on **V86**



Spektrum 133: ¹H NMR (600 MHz; CDCl₃) Spektrum von [2,7-(10-Methylacridin-9(10H)-on)]-(1',3'-urea)-28-krone-8 **V74**

Spektrum 134: ^{13}C NMR (151 MHz; CDCl_3) Spektrum von Ansa 4 V6-1

9 Publikationsmanuskripte

Substituted Acridones: Simple Deep Blue HIGHrISC Emitters in an Aprotic Environment

Matthias Jantz^{1‡}, David Klaverkamp^{1‡}, Lennart Bunnemann^{2‡}, Martin Kleinschmidt³,
Constantin Czekelius², and Peter Gilch^{1*}

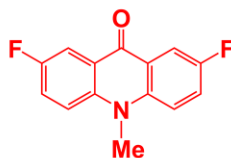
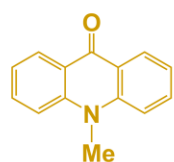
¹Institut für Physikalische Chemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf,
Universitätsstr. 1, 40225 Düsseldorf, Germany

²Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, 40225 Düsseldorf, Germany

³Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, 40225 Düsseldorf, Germany

*Corresponding author e-mail: gilch@hhu.de

ABSTRACT



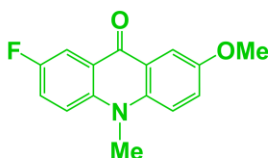
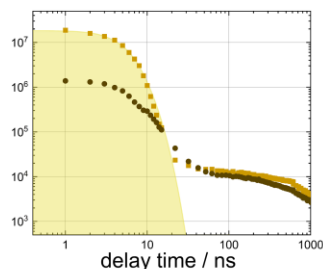
Deep blue emission



Low FQY



No HIGHrISC behavior



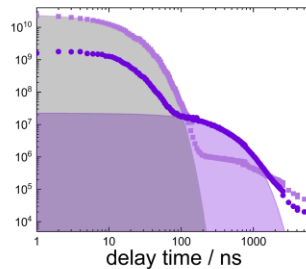
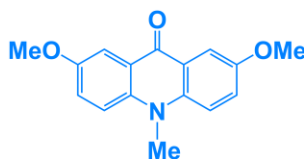
Deep blue emission



High FQY



HIGHrISC behavior



N-Methylacridones (NMAs) substituted at positions 2 and 7 with +M groups (fluorine and methoxy) were synthesized and characterized by steady-state and time-resolved spectroscopy. Solutions of the NMA derivatives in an aprotic solvent (tetrahydrofuran) emit in the deep blue region of the visible spectrum with radiative rate constants larger than $5.4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ and fluorescence quantum yields up to 0.84. Sensitization experiments employing 1,4-dichlorobenzene give evidence for HIGHrISC behavior of the NMAs, that is, reverse intersystem crossing (rISC) from a higher triplet state $T_{n \geq 2}$ occurs. The spectroscopic results, which are corroborated by quantum chemical calculations, render these derivatives very promising for applications in organic light emitting diodes (OLEDs).

INTRODUCTION

With the HIGHrISC^{1,2} or hot exciton^{3,4} approach, triplet excitons can be converted into light. This is of particular interest in organic light-emitting diodes (OLEDs) in which $\frac{3}{4}$ of the excitons formed by electron-hole recombination adopt triplet spin multiplicity⁵. In HIGHrISC emitters, reverse intersystem crossing (rISC) from a higher triplet state $T_{n \geq 2}$ to the emissive singlet state S_1 occurs (cf. Figure 1). For HIGHrISC to be efficient, its respective rate constant k_{rISC} ought to be larger than the one for internal conversion (IC) k_{IC} between the T_n and the lowest triplet state T_1 . Furthermore, the T_n state should be slightly (a few times the thermal energy $k_B T$) higher in energy than the S_1 state¹. This ensures that after equilibration of the two states, most of the population resides in the emissive S_1 state. El-Sayed-allowed transitions as occurring in carbonyl compounds promise large ISC and thereby also rISC rate constants^{6,7}. For an emission in the visible range, the carbonyl group ought to be part of a polyaromatic scaffold of the size of anthracene or larger⁷. For the closely related aromatic carbonyl compounds xanthenes⁸, thioxanthenes¹, and acridones² HIGHrISC activity was observed by us. All these compounds emit in the blue region of the visible spectrum. Acridones are particularly promising in this respect as some derivatives dissolved in suitable solvents feature fluorescence quantum yields ϕ_{fl} close to one⁹. The focus of this study will be on derivatives of *N*-methylacridone (NMA). Contrary to the parent compound acridone, NMA lacks a NH group which can act as a hydrogen bond donor.

When inspecting the excited state energies of NMA in the gas phase¹⁰, high fluorescence quantum yields ϕ_{fl} in solution seem surprising. In NMA, the emissive singlet state is a $^1\pi\pi^*$ one. Three essentially dark states ($^1n\pi^*$, $^3n\pi^*$, and $^3\pi\pi^*$) are lower in energy. Thus, the $^1\pi\pi^*$ state may depopulate *via* a $^1\pi\pi^* \rightarrow ^1n\pi^*$ IC process. Femtosecond spectroscopy of the closely related

thioxanthone has shown that such an IC process may occur in a few 100 fs¹¹. Also, the El-Sayed-allowed $^1\pi\pi^* \rightarrow ^3n\pi^*$ transition can contribute to a fast $^1\pi\pi^*$ depopulation^{12, 13}. For NMA to exhibit high fluorescence quantum yields ϕ_{fl} and HIGHrISC activity the $n\pi^*$ states (singlet and triplet) need to be lifted in energy above the $^1\pi\pi^*$ one. As the energetic separations (in the gas phase) amount to only 1200 cm⁻¹ (0.15 eV, $^1\pi\pi^* - ^1n\pi^*$) and 2300 cm⁻¹ (0.28 eV, $^1\pi\pi^* - ^3n\pi^*$)¹⁰, respectively, rather small modifications of the molecule or its surroundings can suffice to achieve this goal. Indeed, polar protic solvents can invert the energetic ordering of $^1\pi\pi^*$ and $^{1,3}n\pi^*$ states¹⁴. However, theoretical¹⁴ and experimental studies¹⁵ disagree with respect to the polarity which is needed to invert the ordering of states. The $^1\pi\pi^*$ excitation in acridones goes along with an increase of the dipole moment^{14, 16} and thus experiences a red-shift with increasing solvent polarity. $^{1,3}n\pi^*$ -Excitations commonly^{17, 18}, particularly in acridones⁹, experience a blue shift in polar and – most pronounced – protic solvents. These opposite shifts cause both $n\pi^*$ states of NMA in protic solvents to lie above the $^1\pi\pi^*$ one in energy¹⁴. The most visible consequence of this is the strongly increased fluorescence quantum yield ϕ_{fl} of NMA in protic solvents ($\phi_{fl} \approx 0.7$ in methanol)¹⁹ as compared to nonpolar ones ($\phi_{fl} \approx 0.02$ in cyclohexane)⁹. With respect to OLEDs, relying on protic solvents is problematic, however. In OLEDs chromophores are embedded in rather nonpolar and aprotic matrices²⁰⁻²².

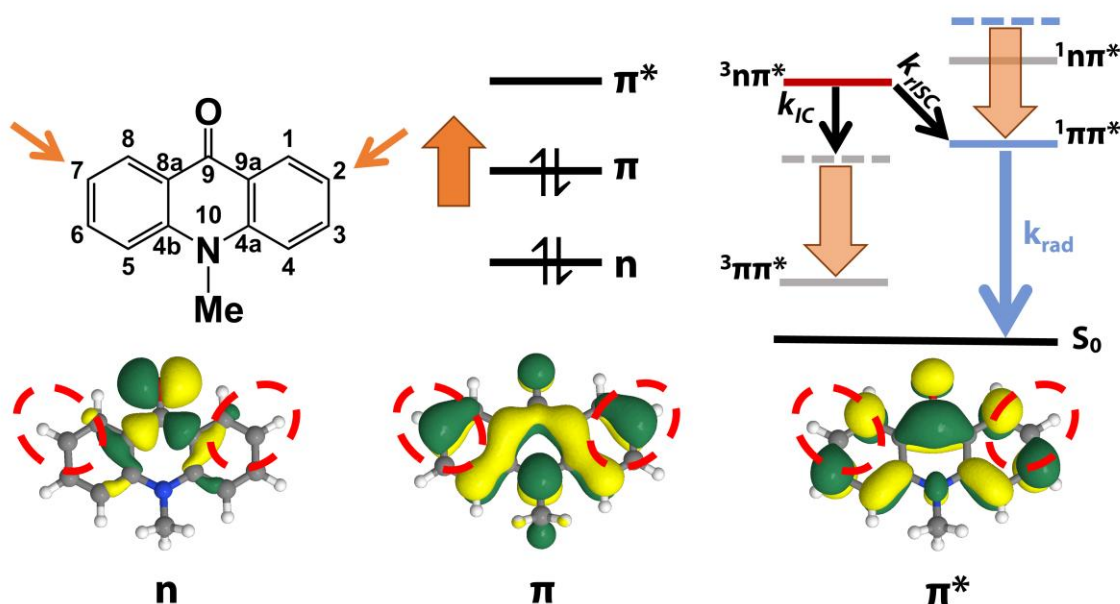


Figure 1: Illustration of the impact of +I/+M substituents at positions 2 and 7 on the NMA excitation energies. The depiction of the molecular orbitals on the bottom (adapted from ref. ¹⁰) indicates that only the π -orbital features electron density at positions 2 and 7 (encircled in red).

To achieve this inversion in an aprotic environment the ${}^1\pi\pi^*$ energy can be lowered by placing substituents with a positive inductive effect (+I) and/or with a positive mesomeric effect (+M) at suitable positions (Figure 1)²³. The positions can be identified by inspection of the frontier orbitals (cf. Figure 1). At the positions 2 and 7, the HOMO (π -orbital) features anti-nodes and the LUMO (π^* -orbital) nodes. Thus, in a simplified picture, +M substituents placed here are expected to rise the energy of the π -orbital and leave the one of the π^* -orbital untouched. This ought to result in the lowering of the ${}^1\pi\pi^*$ energy. Indeed, difluorination (+M effect) ²⁴ of NMA at positions 2 and 7 shifts the ${}^1\pi\pi^*$ 0-0 energy by -1130 cm^{-1} (-0.14 eV , value refers to the compounds dissolved in methanol)¹⁹. A quantum chemical investigation on substituent effects on the excitation energy of anthracene – a chromophore of similar size – predicted shifts of the same magnitude²⁵. The

measured red-shift of -1130 cm^{-1} (-0.14 eV) has the same magnitude as the $^1\pi\pi^* - ^{1,3}n\pi^*$ separations mentioned above. Thus, an inversion of the state ordering and a shift into the deep blue region²⁶ of the visible spectrum might be achievable by substitution. By introducing other groups with a +M effect, like methoxy²⁷, a stronger inversion of the ordering and a greater energetic separation of the states might be attained. Moreover, the emission should be shifted further into the deep blue. Therefore, in addition to the NMA-dF, new derivatives (for structures see Figure 2) were investigated: one, where one fluorine is exchanged for a methoxy substituent (NMA-OMeF) and one, where both fluorine atoms are exchanged for methoxy substituents (NMA-dOMe). As already mentioned, the inversion of the states should be caused by substituents and not by the formation of hydrogen bonds between the NMA derivatives and the solvent. For this reason, tetrahydrofuran (THF) was chosen as the solvent due to its aprotic nature. Additionally, THF offers a deep UV cutoff²⁸ and its polarity is similar to the one present in an OLED²⁹, making it an appropriate choice for the study.

In this study, the photophysical properties of NMA, NMA-dF, NMA-OMeF and NMA-dOMe in THF were investigated. For this purpose, stationary absorption and emission spectra were recorded. In addition, time-resolved spectroscopy in the femtosecond and nanosecond regime was performed and a comparison between direct and sensitized excitation was made. For sensitized excitation, 1,4-dichlorobenzene (DCB) was employed as a triplet sensitizer. Triplet-excited DCB serves as a substitute for triplet-correlated electron-hole pairs in an OLED. It is crucial to note, that DCB is not supposed to be utilized in an actual device. Rather, the upper triplet state is directly populated by electron-hole recombination. The results will show that the substituted acridones can convert both singlet and triplet excitons into light even in an aprotic environment. The experimental results are complemented by quantum chemical calculations.

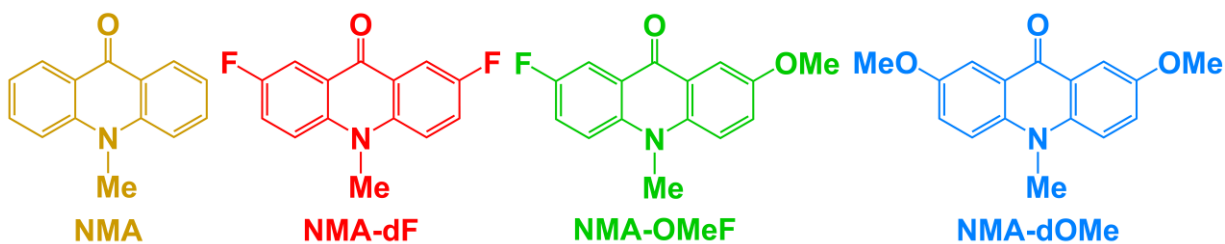


Figure 2: Structural formulas of the various *N*-methylated acridones (NMA) used in this study.

MATERIALS AND METHODS

Steady state spectroscopy. The UV/Vis absorption spectra were measured using a two-beam Lambda 1050+ spectrometer from Perkin Elmer GmbH, utilizing standard 1-cm path-length fused silica cells. Fluorescence was recorded in right-angle detection mode with a FluoroMax-4 from Horiba Scientific. To prevent inner filter effects, the absorption at the excitation wavelength was adjusted to ~ 0.05 for a 1 cm path length. Coumarin 102 in air-saturated ethanol ($\phi_{fl} = 0.764$)³⁰ served as the reference for determining the fluorescence quantum yields of the NMAs. All emission spectra were corrected for the spectral sensitivity of the instrument. To determine the 0-0 energies and Stokes shifts, the fluorescence spectra were multiplied by λ^2 to convert them from a constant wavelength bandpass to a constant wavenumber bandpass³¹. Furthermore, the absorption spectra were multiplied by $\tilde{\nu}^{-1}$ and the fluorescence spectra by $\tilde{\nu}^{-3}$ to arrive at the transition dipole representation³². The 0-0 energies were obtained by the intersection between the absorption and fluorescence spectra in this representation, which were normalized to their respective maxima. Strickler-Berg analysis were conducted according to ref.^{33, 34}, wherein only the absorption bands lowest in energy were included. The CIE coordinates were determined using the respective emission spectra and the ARL Spectral Fitting software³⁵.

Time-resolved absorption spectroscopy. The femtosecond transient absorption (fsTA) setup has

been described elsewhere³⁶. Thus, here only a brief summary is given which focuses on the settings relevant for this study. A 1 kHz Ti:Sa laser amplifier system (Coherent Libra) served as the pulse source, emitting at a wavelength of 800 nm with a pulse duration of 120 fs (full width at half maximum (FWHM)). To produce 400 nm pump pulses, the 800 nm laser output underwent frequency doubling in a β -barium borate crystal. The energy of the pump pulse at the sample was adjusted to approximately 1 μ J, and the beam had a focal diameter of 160 μ m on the sample. The absorption change was probed using a white light continuum generated in CaF₂, with a diameter of 100 μ m at the sample. The relative polarization of the pump and probe beams was set to the magic angle to avoid contributions from rotational diffusion. The time resolution of the measurements was approximately 150 fs (FWHM of the instrument response function (IRF)). Transient spectra were recorded at 139-time delay settings, spanning from -1 to 1 ps on a linear time scale, and from 1 ps to 3.4 ns on a logarithmic one. For each delay setting, 2000 spectra were recorded, and the data were averaged over four successive delay scans. To eliminate solvent signal contributions and correct for time-zero femtosecond artifacts, a solvent measurement was conducted. Its signal was subtracted from the one of the solution after proper scaling³⁷. The sample solutions were pumped through a silica flow cell (Hellma Analytics) with a path length of 0.5 mm. The absorption of the sample at the excitation wavelength was adjusted to ~ 0.7 for a path length of 0.5 mm. Time constants and decay-associated difference spectra (DADS) were obtained using a global fitting procedure with a multi-exponential trial function convoluted with the IRF (see eq. (1))³⁸,

$$\Delta A(\lambda, t) = IRF \otimes \sum_{i=1}^n \Delta A_i(\lambda) \cdot e^{-\frac{t}{\tau_i}}. \quad (1)$$

The fit yields a decay associated difference spectrum (DADS) $\Delta A_i(\lambda)$ for each time constant τ_i . Nanosecond transient absorption (nsTA) data were obtained with a LP980 spectrometer from Edinburgh Instruments. For the excitation, the output of a Nd:YAG laser (Spitlight 600, Innolas)

was frequency-quadrupled to arrive at 266 nm. The laser provides pulses with a duration of ~ 7 ns at a repetition rate of 10 Hz. The average pulse energy amounted to ~ 3 mJ. A pulsed xenon flashlamp (Osram XBO 150 W/CROFR) was used for probing. After passing the sample at a right-angle geometry, the light was dispersed in a grating monochromator and detected by a photomultiplier (Hamamatsu PMT-900). The time resolution was approximately 7 ns (FWHM of the IRF). For NMA-OMeF solutions, the pathlengths of the flow cell were 2 mm in pump and 10 mm in probe direction. For DCB solutions, the pathlengths of the flow cell were 5 mm in pump and 10 mm in probe direction. To obtain the triplet lifetime of NMA-OMeF for each of the four different concentrations twelve time traces were recorded at a probe wavelength of 585 nm. For each time trace 64 shots were averaged. To obtain the self-quenching constant of DCB, the rate constants of the triplet decay were determined for four different concentrations. For each concentration, ten time traces were recorded at 340 nm. For each time trace 80 shots were averaged.

Time-resolved emission spectroscopy. Time-correlated single photon counting (TCSPC) was conducted utilizing a fluorescence lifetime and steady-state spectrometer (FT300 with hybrid PMT detector, Pico Quant, Germany). The excitation process was accomplished using a supercontinuum laser excitation source (EXW-12 with a spectral extension unit EXTEND-UV, NKT Photonics, Denmark) operating at a repetition rate of 4.88 MHz. The output of the supercontinuum laser was frequency-doubled and excitation wavelengths were selected by a monochromator. The wavelengths were chosen to match the different absorption maxima: 375 nm, 416 nm, 424 nm, and 429 nm for NMA, NMA-dF, NMA-OMeF, and NMA-dOMe, respectively. Input and output slit widths of the monochromator were set to 3000 μm , resulting in a detection bandpass of 16.2 nm. The detection wavelengths were set to coincide with the fluorescence maxima for NMA (405 nm), NMA-OMeF (446 nm) and NMA-dOMe (457 nm). The detection wavelength for NMA-dF was

set to 450 nm. The emission maximum was not chosen here, as it coincides with the Raman band of the solvent, generating an additional signal. The IRF was determined using a Ludox HS-30 colloidal silica water suspension (Aldrich), featuring a “zero” lifetime. The FWHM of the IRF was approximately 100 ps, and its influence was factored into the fitting process through convolution. Quartz Macro Cell type 111-QS cuvettes (Hellma) were employed for all sample measurements, featuring a light path of 1 cm and a sample volume of 3 mL. Fitting procedures were executed using the ChiSurf software³⁹. A single exponential including an offset which accounts for detector dark counts and after-pulsing served as a trial function.

Time-resolved fluorescence data from the nano- to microsecond regime were acquired with a home-built setup. For the excitation, the pulsed Nd:YAG laser (Spitlight 600, Innolas) mentioned above tuned to 266 nm was used, providing pulses of ~ 7 ns FWHM at a repetition rate of 10 Hz. The energy of the laser light was ~ 125 μ J per pulse. The excitation beam was focused onto the sample with a cylindrical lens generating a line focus 0.5 mm wide and 2.5 mm long. The emitted fluorescence light was collected under an angle of 54° , then dispersed by a spectrograph (SpectraPro 308, Acton Research) with a grating blazed at 410 nm (121.6 l/mm) and detected by a gated iCCD camera (PI-MAX, Princeton Instruments). The delay between excitation and detection was controlled electronically (PTG, Princeton Instruments) and enabled delay times from the nanosecond to the millisecond regime. To increase the signal at longer delay times the gain voltage of the microchannel plate was raised. Besides that, the integration time of the detector as well as the number of accumulations were increased for longer delay times. The signals from the CCD chip’s pixel rows, where fluorescence light was detected, were summed up (200 rows), and the resulting spectra were spectrally integrated over the emission band of interest. The data were corrected for the baseline by subtracting the integrated signal from rows of the CCD chip where no

fluorescence signal was detected. The baseline-corrected data were divided by the number of accumulations and by the integration time applied. To account for the varying gain voltage, a calibration curve was generated using the same instrumental parameters expect for different amplification settings U_{MCP} , ranging from 0 to 255. The spectrally integrated fluorescence signal $S_{int}(U_{MCP})$ in dependence of U_{MCP} was fitted to an exponential function according to eq. (2),

$$S_{int}(U_{MCP}) = \alpha \cdot e^{\beta \cdot U_{MCP}}. \quad (2)$$

For the various measurements, α and β are listed in table S1 (supporting information, SI). To correct for this dependency, each data point was divided by the right-hand-side of eq. (2). To cross-check the procedure, blocks for delay time ranges and certain settings U_{MCP} overlapped slightly. For the overlapping part, signals of blocks were compared and if necessary slightly scaled to match each other. For the characterization of the IRF, a solution of thioxanthone in DMSO was excited at 266 nm, and its fluorescence emission (390 nm-500 nm) was spectrally integrated. The fluorescence lifetime of thioxanthone in DMSO is 140 ps⁴⁰, which is significantly shorter than the expected time resolution of the experiment. Consequently, its contribution to the IRF is negligible. The finite time resolution was accounted for by convolution with a Gaussian function representing the IRF with a FWHM of ~7 (NMA) and ~10 ns (NMA-dF, NMA-OMeF and NMA-dOMe).

Synthesis of the acridones. 2,7-Difluoro-10-methylacridin-9(10*H*)-one (NMA-dF) was prepared by Ullmann-type coupling from 4-fluoro-aniline and 2-bromo-5-fluoro-benzoic acid, followed by intramolecular Friedel-Crafts acylation to give 2,7-difluoroacridin-9(10*H*)-one and final *N*-methylation². 5-Fluoro-2-((4-methoxyphenyl)amino)benzoic acid was prepared by Ullmann-type coupling from 4-methoxyaniline and 2-bromo-5-fluorobenzoic acid following literature procedure⁴¹. The cyclization to the acridone was done *via* a modified procedure by Kelly *et al.*⁴² using methanesulfonic acid. 2-Fluoro-7-methoxy-10-methylacridin-9(10*H*)-one (NMA-OMeF)

was prepared by final methylation⁴³ (see SI). 2,7-Dimethoxy-10-methylacridin-9(10*H*)-one (NMA-dOMe) was prepared by Ullmann-type coupling from 2-bromo-5-methoxybenzoic acid and 4-methoxyaniline, followed by intramolecular Friedel-Crafts acylation to give 2,7-dimethoxyacridin-9(10*H*)-one and final *N*-methylation^{42, 44-46}. The purity of the acridones was verified by ¹H-, ¹³C and ¹F-NMR spectroscopy (see SI, Figures S1-S10).

Sample preparation. NMA (≥98.0%) and DCB (≥99.0%) was obtained from TCI. THF (≥99.9%) and ethanol (HPLC) were purchased from Sigma Aldrich. Coumarin 102 (n/a) was purchased from Radiant Dyes Laser & Acc. All measurements were performed at room temperature (~20 °C). To deoxygenate sample solutions, nitrogen (Air Liquide, 99.999%) or argon (Air Liquide, 99.999%) were bubbled through. Gases were saturated with the solvent to reduce concentration changes. All chemicals obtained commercially were used as received.

Quantum chemical calculations. Geometry optimizations were conducted with the Gaussian 16 program⁴⁷ using density functional theory (DFT) with the PBE0 functional for the ground state and time-dependent DFT (TDDFT) for the excited states, additionally applying the Tamm-Dancoff approximation (TDDFT-TDA) in the triplet manifold. The Ahlrichs def-SVP basis set⁴⁸ was used throughout. Computed vibrational frequencies confirmed that all geometries obtained correspond to true minima. Vertical excitation energies at fixed geometries were computed with the DFT/MRCI program⁴⁹. The redesigned Hamiltonian R2016⁵⁰ was used with standard parameters and a selection threshold of 1.0 Hartree. The core electrons were kept frozen, the initial reference space comprised all single and double excitations of 10 electrons in 10 orbitals and was subsequently optimized to contain the most important configurations of all roots. For the 0–0 energies, vibrational zero-point energies computed at the (TD)DFT level were added to the DFT/MRCI energies. The solvent was considered implicitly employing the polarizable continuum

model.⁴⁷ Spin-orbit coupling matrix elements were computed with the SPOCK program in the atomic mean field approximation^{51, 52}. Nonadiabatic coupling matrix elements (NACMEs) were obtained with the program DELTA⁵³. ISC and IC rate constants at a temperature of 293.15 K were computed *via* the generating function approach as implemented in the program VIBES⁵³⁻⁵⁵.

RESULTS

The absorption band lowest in energy is very similar for all substituted NMAs and NMA dissolved in THF (Figure 3). All of them feature pronounced vibronic progression with two peaks and a shoulder. Compared to NMA in THF, the absorption of the derivatives is bathochromically shifted. The magnitude of this shift increases in the following order: NMA-dF, NMA-OMeF and NMA-dOMe. The absorption of NMA features peaks at 395 nm and 377 nm and a shoulder around 358 nm. NMA-dF features peaks at 415 nm and 394 nm and a shoulder around 374 nm. NMA-OMeF features peaks at 424 nm and 402 nm and a shoulder around 381 nm. NMA-dOMe features peaks at 429 nm and 406 nm and a shoulder around 383 nm. The peak absorption coefficient of NMA at its longest wavelength maximum is around $12\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$, while the NMA derivatives exhibit a coefficient of around $10\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$.

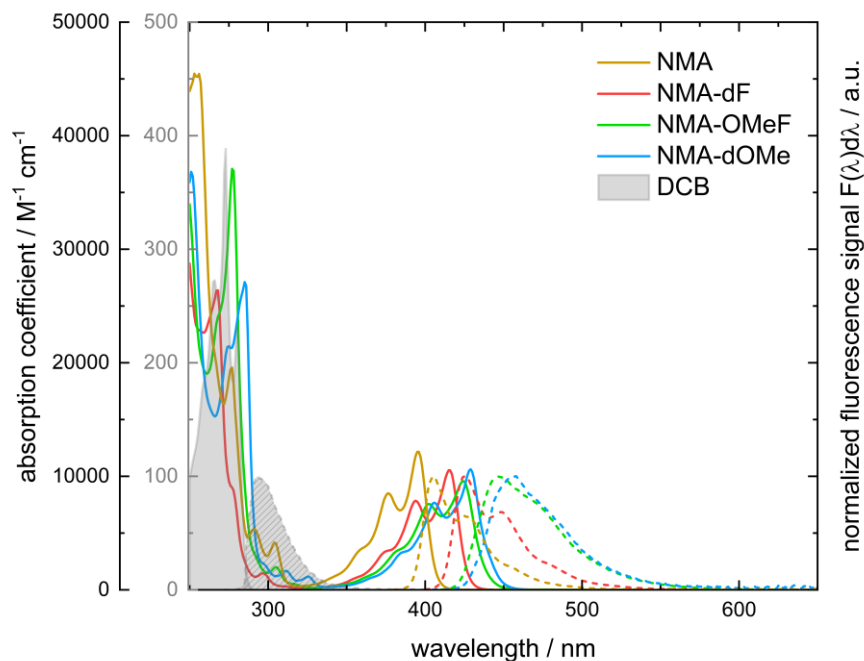


Figure 3: Absorption coefficient (solid lines) and fluorescence (normalized, dashed lines) spectra of NMA (yellow), NMA-dF (red), NMA-OMeF (green), NMA-dOMe (blue) and DCB (grey areas) in THF. The black y-axis on the left refers to absorption coefficients of the NMAs, the gray one to absorption coefficients of DCB. For the acquisition of the fluorescence spectra the excitation was tuned to the absorption maxima lowest in energy.

Emission takes place in the range between 380 nm to 600 nm (see Figure 4, left). Compared to NMA, the emission of NMA-dF, NMA-OMeF and NMA-dOMe is bathochromically shifted. The absorption and fluorescence of NMA and NMA-dF obey the mirror image rule⁷. NMA features emission peaks at 405 nm and at 427 nm, resulting in CIE coordinates of (0.16, 0.02). The emission maxima of NMA-dF are located at 425 nm and 449 nm, resulting in CIE coordinates of (0.15, 0.04). For NMA-OMeF and NMA-dOMe the mirror image rule is partially fulfilled. Their emission peak is broadened compared to the absorption, thus obscuring the vibrational progression. Consequently, the emission spectra of NMA-OMeF as well as NMA-dOMe features just one

maximum. For NMA-OMeF the maximum appears at 446 nm with CIE coordinates of (0.15, 0.11) and for NMA-dOMe at 457 nm with CIE coordinates of (0.14, 0.12). From the spectra in the transition dipole representation, the 0-0 energy as well as the Stokes shift were obtained. For NMA, a 0-0 energy of 25000 cm^{-1} (3.10 eV) and a Stokes shift of 560 cm^{-1} (69.4 meV), for NMA-dF a 0-0 energy of 23800 cm^{-1} (2.95 eV) and a Stokes shift of 570 cm^{-1} (70.7 meV), for NMA-OMeF of 23100 cm^{-1} (2.86 eV) and of 1500 cm^{-1} (186.0 meV), and for NMA-dOMe of 22800 cm^{-1} (2.83 eV) and of 1530 cm^{-1} (189.7 meV) were determined. *Via* Strickler-Berg analysis^{33, 34}, radiative rate constants (k_{rad}) for NMA of $7.43 \cdot 10^7\text{ s}^{-1}$, for NMA-dF of $6.18 \cdot 10^7\text{ s}^{-1}$, for NMA-OMeF of $5.42 \cdot 10^7\text{ s}^{-1}$, and for NMA-dOMe of $5.53 \cdot 10^7\text{ s}^{-1}$ were determined.

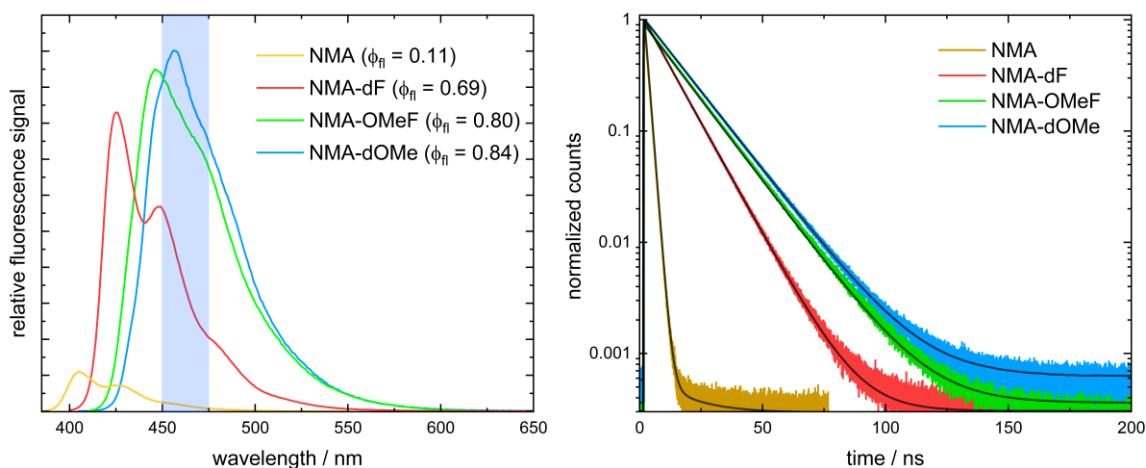


Figure 4: Fluorescence spectra and fluorescence decay traces for NMA (yellow), NMA-dF (red), NMA-OMeF (green), and NMA-dOMe (blue) dissolved in deoxygenized THF. The sample concentrations ranged from 10^{-6} to 10^{-5} M. Left: Fluorescence spectra. All spectra are scaled such that their integrals match the respective fluorescence quantum yields ϕ_{fl} . The deep blue region is highlighted in blue. The excitation wavelengths were set to 375 nm for NMA, 395 nm for NMA-dF, 405 nm for NMA-OMeF and 410 nm for NMA-dOMe. All spectra were recorded with a

resolution of 1 nm. Right: Fluorescence decay traces recorded by TCSPC of the samples. The excitation and detection wavelengths were 375 nm and 405 nm for NMA, 416 nm and 450 nm for NMA-dF, 424 nm and 446 nm for NMA-OMeF and 429 nm and 457 nm for NMA-dOMe. Experimental results are plotted in different colors, the black solid lines represent the fits.

The fluorescence quantum yield ϕ_{fl} of NMA, NMA-dF, NMA-OMeF and NMA-dOMe in THF were measured with coumarin 102 ($\phi_{fl} = 0.764$ in air-saturated ethanol³⁰) as a reference. Yields of 0.11 ± 0.02 and 0.09 ± 0.02 (NMA), 0.68 ± 0.02 and 0.53 ± 0.04 (NMA-dF), 0.79 ± 0.02 and 0.54 ± 0.01 (NMA-OMeF), as well as 0.84 ± 0.05 and 0.53 ± 0.02 (NMA-dOMe) in deoxygenized (DO) and air-saturated (air) solutions were obtained. Fluorescence decays of the samples could be modelled single-exponentially. The respective fluorescence lifetimes τ_{fl} were determined by TCSPC to be 1.5 and 1.4 ns (NMA), 10.8 and 8.6 ns (NMA-dF), 14.6 and 10.0 ns (NMA-OMeF) as well as 15.4 and 9.7 ns (NMA-dOMe) in deoxygenized (Figure 4, right) and air-saturated solutions (Figure S11). The error of these lifetimes is $< \pm 1\%$. The fluorescence lifetimes τ_{fl} measured directly can be compared with ones τ_{fl}^{SB} derived from the radiative rate constant k_{rad} and the fluorescence quantum yield ϕ_{fl} according to eq. (3),

$$\tau_{fl}^{SB} = \frac{\phi_{fl}}{k_{rad}}. \quad (3)$$

Except for NMA, these lifetimes τ_{fl}^{SB} are very close to the ones obtained by TCSPC (cf. Table 1). This indicates that steady state and time-resolved measurements are consistent. An equilibrium between the $^1\pi\pi^*$ and $^{1,3}n\pi^*$ states upon optical excitation is disfavored. However, for NMA in THF, τ_{fl}^{SB} and τ^{TCSPC} differ slightly from each other, suggesting that an equilibrium between the

$^1\pi\pi^*$ and $^{1,3}n\pi^*$ states is present. For thioxanthone in methanol such equilibration resulted in a reduction of the spectrally integrated stimulated emission (SE) on the picosecond time scale⁵⁶. In respective femtosecond transient absorption experiments (see Figure S12) on the NMA samples, such a reduction was only observed for the unsubstituted NMA (see Figure 5, note that the SE is a negative signal). The early increase in SE seen for all samples is presumably due to dielectric relaxation⁵⁷. Thereafter, the signals remain constant up to ~ 1 ns for all samples except NMA. For NMA, a small reduction of the signal on the time scale of 10 ps is observed. A single exponential fit of this time dependence affords the ratio $(I_0 - I_{eq})/I_0$. I_0 is the integrated SE at time zero and I_{eq} the one after equilibration between the two states. As detailed in ref.⁵⁶, this ratio equals the equilibrium constant K , see eq. (4),

$$\frac{I_0 - I_{eq}}{I_{eq}} = K = \frac{[{}^3n\pi^*]}{[{}^1\pi\pi^*]}. \quad (4)$$

K is hereby defined with the ${}^3n\pi^*$ state as the product of the equilibration. The fit yields a K value of 0.18. A second procedure to determine the constant K relies on the fluorescence spectrum and the transient absorption spectra around time zero and after equilibration. The fluorescence spectrum was converted to a SE spectrum^{58,59}, flipped, shifted, and scaled to match the SE contributions (see Figure S12) in the transient absorption spectra. The respective scaling factors were taken to be proportional to I_0 and I_{eq} . This second procedure yields a value (0.15) very close to the first one. This equilibration can also explain the small difference in fluorescence lifetimes measured directly (τ^{TCSPC}) and indirectly (τ^{SB} , see Table 1). In the indirect approach (Strickler Berg and fluorescence quantum yield), the equilibration is not accounted for. The effect can be considered by modifying eq. (3) to eq. (5) (see ref.⁵⁶),

$$\tau_{fl}^{corr} = \frac{\Phi_{fl}}{k_{rad}} \cdot (K + 1) = \tau^{SB}(K + 1). \quad (5)$$

With the constant K equal to 0.15, the corrected lifetime is 1.56 ns which is close to the one measured directly (1.52 ns). Neglecting entropy contributions and assuming that only one triplet sub-level is populated during the equilibration⁶⁰, the constant K can be related to a singlet triplet energy gap ΔE_{ST} using eq. (6),

$$\Delta E_{ST} = -k_B T \cdot \ln K. \quad (6)$$

With a thermal energy at room temperature $k_B T$, a gap of 350 - 380 cm^{-1} results (the $^3n\pi^*$ state is above the $^1\pi\pi^*$ one). In addition to the constant K , the fit also yields a time constant of 22 ps for equilibration. The value is close to the time constant reported earlier for thioxanthone in methanol⁵⁶.

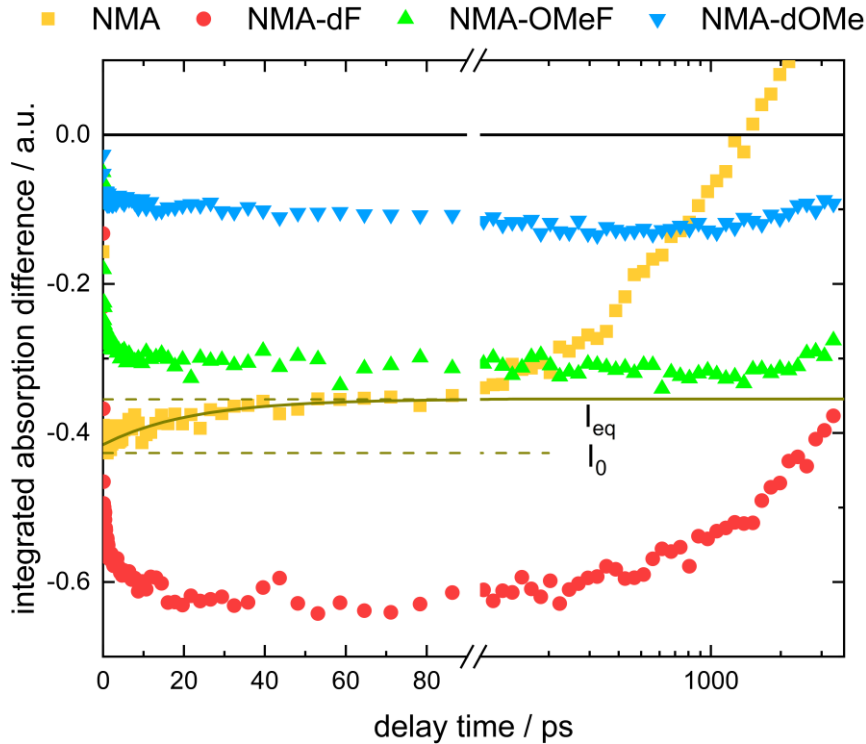


Figure 5: Decay of the spectrally integrated SE of NMA (yellow), NMA-dF (red), NMA-OMeF

(green), and NMA-dOMe (blue) dissolved in THF. The transient absorption spectra were spectrally integrated over the ranges of the SE that do not overlap with the ground state bleach (NMA: 415 nm – 460 nm, NMA-dF: 450 nm – 500 nm, NMA-OMeF: 455 nm – 500 nm, NMA-dOMe: 459 nm – 500 nm) to obtain the time traces. For NMA, experimental results are compared to a single-exponential fit and the parameters I_0 and I_{eq} are marked.

All of the four compounds have quantum yields ϕ_{fl} somewhat smaller than one. This suggests that non-radiative processes are competing with the fluorescence emission. By nanosecond transient absorption spectroscopy, the quantum yield of the lowest triplet state ϕ_T of NMA-OMeF in THF was estimated to 0.14 ± 0.02 (Figure S13). Like for NMA-dF in MeOH² it was, thus, shown that the non-radiative decay is mostly due to ISC. Due to the similar structures of NMA, NMA-dF and NMA-dOMe, ISC to the T_1 state is expected to be the dominant non-radiative decay channel for these compounds as well.

Table 1: Photophysical properties of NMA, NMA-dF, NMA-OMeF, and NMA-dOMe in THF. The absorption (λ_{abs}) and emission (λ_{em}) maxima were obtained from steady state spectroscopy recorded with constant wavelength resolution. The Stokes shifts ($\Delta\tilde{\nu}$) and 0-0-energies (E_{0-0}) given in wavenumbers were deduced relying on the transition dipol moment representation³². Radiative rate constants (k_{rad}) were determined using the Strickler-Berg relation. The non-radiative rate constants (k_{nr}) were determined *via* $k_{nr} = \frac{1-\phi_{fl}}{\tau^{TCSPC}}$. The fluorescence quantum yields of air-saturated (ϕ_{fl}^{air}) and deoxygenized (ϕ_{fl}^{DO}) samples were determined relative to the standard C102 in ethanol³⁰. Fluorescence lifetimes determined directly by TCSPC (τ^{TCSPC}) and from the rate constants k_{rad} and yields ϕ_{fl}^{DO} (τ^{SB}) are included.

Parameters	NMA	NMA-dF	NMA-OMeF	NMA-dOMe
$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$	396	416	424	429
$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	405	425	446	457
$\Delta\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	560	570	1500	1530
E_{0-0} / cm^{-1}	25000	23800	23100	22800
$k_{\text{rad}} / \text{s}^{-1}$	$7.79 \cdot 10^7$	$6.18 \cdot 10^7$	$5.42 \cdot 10^7$	$5.53 \cdot 10^7$
$k_{\text{nr}} / \text{s}^{-1}$	$5.86 \cdot 10^8$	$2.96 \cdot 10^7$	$1.43 \cdot 10^7$	$1.04 \cdot 10^7$
$\phi_{\text{fl}}^{\text{air}}$	0.09	0.53	0.54	0.53
$\phi_{\text{fl}}^{\text{DO}}$	0.11	0.68	0.79	0.84
$\tau^{\text{SB}} / \text{ns}$	1.36	11.00	14.58	15.19
$\tau^{\text{TCSPC}} / \text{ns}$	1.52	10.81	14.64	15.41

All three substituted emitters have a high fluorescence quantum yield ϕ_{fl} in an aprotic environment and emit with rate constants k_{rad} larger than $5.4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ in the deep blue wavelength range. However, in order to be suitable as OLED emitters, it must first be determined whether the molecules also convert triplet excitations into light in an aprotic environment.

Through sensitized excitation, the T_n state of the emitter can be accessed if the T_1 state of the sensitizer is higher in energy than the T_n state of the emitter. However, the energies of the T_n states ($^3n\pi^*$) are not accessible experimentally. They are presumably close to the energy of the S_1 states which are in the order of $22800 - 25000 \text{ cm}^{-1}$ ($2.82 - 3.10 \text{ eV}$, Table 1). In previous studies employing methanol as a solvent^{1,2}, DCB proved useful in this respect. It features a T_1 0-0 energy of 27990 cm^{-1} (3.47 eV) in the solid state⁶¹ (higher in energy than the S_1 states of all NMAs) and a high triplet quantum yield in methanol solution ($\phi_T^{\text{MeOH}} = 0.95$)⁶². However, the triplet quantum yield of DCB in THF is not known. It is assumed, that due to its symmetrical nonpolar nature, the molecule interacts only weakly with its surroundings, resulting in the energy of states remaining nearly unchanged. A comparison of fsTA measurements of DCB in methanol and in THF reveals that the spectral signatures are very similar in the two solvents. DCB in THF, photo-excited at

266 nm, exhibits a time constant of 625 ps (Figure S14) compared to 550 ps reported for DCB in MeOH¹. The time constant is assigned to the S₁ decay of DCB and the concomitant population of its T₁ state. An estimate of the triplet quantum yield of DCB in THF ϕ_T^{THF} is conducted by comparing the transient absorption at time zero due to the S₁ (ΔA_{S1}) and the transient absorption of the triplet state (ΔA_{T1}) at ~3.1 ns, where only the T₁ state contributes to the signal. This determination of the yield ϕ_T^{THF} rests on the assumption that the difference absorption coefficients of S₁ and T₁ states are not affected by the solvent. This assumption is supported by the observation that the absorption spectra exhibit only minor changes in the ground state¹. The triplet quantum yield was calculated using eq. (6),

$$\phi_T^{THF} = \phi_T^{MeOH} \cdot \frac{\Delta A_{T1}^{THF} \cdot \Delta A_{S1}^{MeOH}}{\Delta A_{T1}^{MeOH} \cdot \Delta A_{S1}^{THF}} \quad (6)$$

The triplet yield ϕ_T^{MeOH} was reported to be 0.95⁶². The procedure affords a yield ϕ_T^{THF} of 0.76 which is slightly lower than the one in methanol.

For the sensitization experiment, deoxygenated solutions containing DCB and the NMAs were excited using 266 nm laser pulses, which corresponds to the lowest energy absorption of DCB. An exclusive excitation of the sensitizer is not possible because the absorption band of DCB overlaps with higher absorption bands of the emitters (cf. Figure 3). With a gated CCD camera, the emission of the NMAs induced by the laser was monitored. The fluorescence emission of DCB and all NMAs are spectrally well separated (cf. Figure 3). The time dependence of the NMAs emission was characterized based on spectral integrals. These cover the range of the NMAs steady state emissions. The resulting time traces were plotted using a log-log representation (Figure 6). For all the NMAs studied, in absence of DCB, a decay on the 1-10 ns time scale as well as one with a characteristic time of ~1 μ s is observed. The latter one, has an amplitude three orders of magnitude smaller than the first one. Spectral signatures of both components match the ones of steady state

fluorescence spectroscopy. A single exponential fit of the prompt fluorescence decay accounting for the instrumental response time (~ 10 ns) yields time constants of 2.49 ± 0.08 ns for NMA, 11.1 ± 0.02 ns for NMA-dF, 14.5 ± 0.15 ns for NMA-OMeF and 16.1 ± 0.01 ns for NMA-dOMe. These time constants for the substituted NMAs are in very good agreement with the TCSPC results discussed earlier. Minor discrepancies can be explained by the long IRF time (~ 10 ns) compared to the observed decay time. Fits of the second decay component afforded lifetimes of 726 ± 26 ns for NMA, 877 ± 13 ns for NMA-dF, 1056 ± 31 ns for NMA-OMeF and 1780 ± 55 ns for NMA-dOMe. Following the reasoning for thioxanthone¹ and NMA-dF in methanol², this decay component is assigned to triplet-triplet annihilation (TTA). In the weak depletion limit⁶³, the time constant τ_{TTA} determined *via* time-resolved fluorescence spectroscopy ought to be half of the respective triplet lifetime τ_T , i.e. $\tau_{TTA} = \frac{\tau_T}{2}$ ⁶³. For an exemplary NMA (NMA-OMeF), the triplet lifetime τ_T was determined by nanosecond transient absorption measurements. The measurement afforded an intrinsic decay of $k_0^{NMA-OMeF} = 5.39 \cdot 10^5 \pm 1.38 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ and a self-quenching constant of $k_q^{NMA-OMeF} = 6.38 \cdot 10^8 \pm 1.09 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (cf. Figure S15, left). For the concentration employed in the sensitization experiment (0.29 mM), this translates into a lifetime τ_T of $1.38 \pm 0.1 \text{ } \mu\text{s}$. From the lifetime τ_{TTA} one would expect a similar triplet lifetime τ_T of $2.1 \pm 0.06 \text{ } \mu\text{s}$. Presumably, the triplet lifetime τ_T deduced from the nanosecond transient absorption measurements is more reliable since more data points contribute to its evaluation.

The addition of DCB to the solutions results in a decrease of the initial emission signal. This is expected because less emitter molecules are excited due to the inner filter effect of DCB. For NMA, no significant differences from 10 ns onwards are observed. The observation that the signal levels after ~ 10 ns are very similar suggests that triplet energy transfer between DCB and NMA occurs and is followed by TTA. For the NMA derivatives, stronger signals from ~ 100 ns until ~ 1000 ns are

observed in presence of DCB compared to emitter only measurements. The emission spectra observed during that period are identical to the ones for prompt fluorescence (Figure S16). This gives clear-cut evidence for an energy transfer (EET) between excited DCB and the NMAs. The time scale of this EET excludes a singlet-singlet mechanism as the DCB S_1 lifetime amounts to only 625 ps in THF. Therefore, the triplet states of DCB have to be involved in the EET. Single exponential fits of the additional components afforded time constants (τ_{sens}) of 420 ± 8 ns for NMA-dF, 321 ± 2 ns for NMA-OMeF and 407 ± 3 ns for NMA-dOMe. At even longer delay times the decay matches the TTA from the emitter only solutions. There are no signs for an enhanced TTA due to the energy transfer.

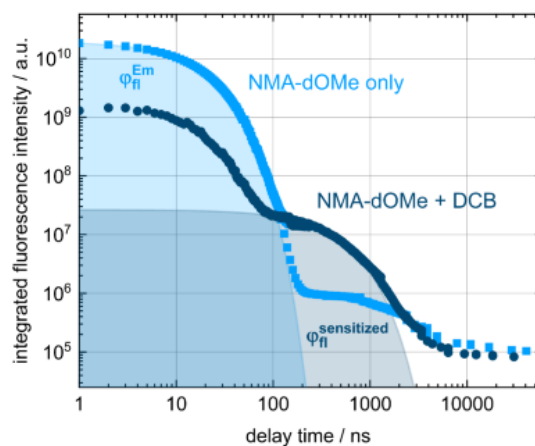
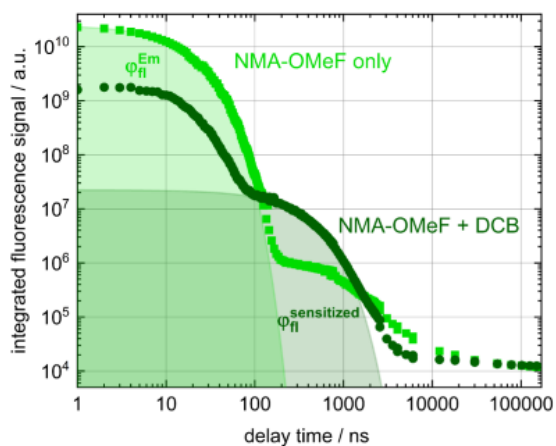
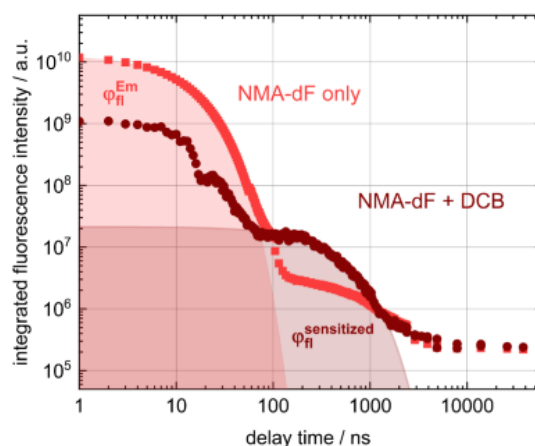
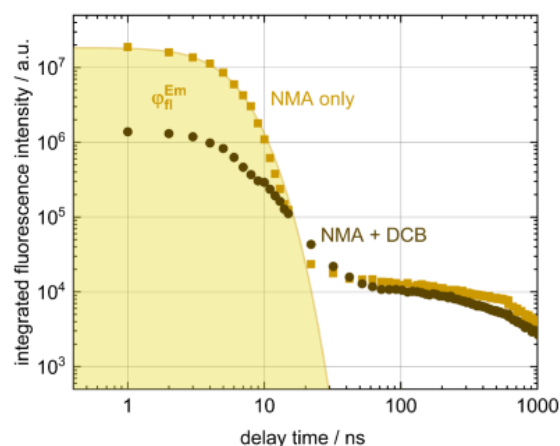


Figure 6: Comparison of direct (emitter only) and sensitized (DCB present) excitation of NMA derivatives dissolved in THF. Sample solutions were excited with 266 nm laser pulses and the emission traced as a function of time with a gated CCD. The spectrally integrated emission (380 nm – 650 nm) of each emitter (NMA in yellow, NMA-dF in red, NMA-OMeF in green and NMA-dOMe in blue) was plotted versus the delay time. Note the log-log representation. The brighter points represent the measured values of the emitter (0.27 mM - 0.29 mM) only solution, while the darker ones depict the behavior after the addition of DCB (0.27 M – 0.29 M). The shaded regions beneath the solid lines are proportional to the quantum yields φ_{fl}^{Em} and $\varphi_{fl}^{Sensitized}$, from which the efficiency η is determined.

The measured time constants τ_{sens} ought to relate to rate constants according to eq. (7),

$$\frac{1}{\tau_{sens}} = k_0^{sens} + k_q[Emitter]. \quad (7)$$

The intrinsic decay constant of the T_1 state of DCB k_0^{sens} was determined to be $1.48 \cdot 10^6 \pm 7.3 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ ($\cong 0.7 \mu\text{s}$) *via* nanosecond transient absorption spectroscopy. Like in methanol², DCB in THF exhibits no significant concentration quenching (Figure S15, right). Using the time constants τ_{sens} determined from the results in Figure 6 and eq. (7) the following quenching constants k_q result: $k_q^{NMA-dF} = 3.31 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_q^{NMA-OMeF} = 5.65 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, and $k_q^{NMA-dOMe} = 3.40 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The experimentally determined values are close to the diffusion-limited rate constant ($1.3 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in THF²⁸). The efficiency $\eta \leq 1$ for the transfer of DCB triplet excitation to emitted NMA photons can be evaluated following a procedure detailed in ref.². The procedure requires the fluorescence quantum yields for direct (φ_{fl}^{Em}) and sensitized excitation ($\varphi_{fl}^{Sensitized}$), as well as the fraction of excitation light absorbed by the emitter and the sensitizer.

The quantum yields ϕ_{fl}^{Em} and $\phi_{fl}^{Sensitized}$ are proportional to the areas marked in Figure 6. The procedure results in an efficiency of $\eta^{NMA-dF} = 0.070$, $\eta^{NMA-OMeF} = 0.022$ and $\eta^{NMA-dOMe} = 0.037$. By considering the triplet quantum yield ($\phi_T^{THF} = 0.76$), the intrinsic decay constant of the T₁ state of DCB k_0^{Sens} in THF, and the quenching constant times the corresponding emitter concentration, $k_q[Emitter]$, a transfer efficiency η_∞ can be calculated. The efficiency η_∞ quantifies the fraction of quenching events resulting in an S₁ excitation of the emitter for an infinitely high emitter concentration. This efficiency amounts to $\eta_\infty^{NMA-dF} = 0.243$, $\eta_\infty^{NMA-OMeF} = 0.055$, and $\eta_\infty^{NMA-dOMe} = 0.122$.

Quantum chemical computations on NMA, NMA-dF, NMA-OMeF, and NMA-dOMe in THF support the experimental results. The computations place the 0-0-energy of the S₁ state (¹ $\pi\pi^*$) for NMA at 25700 cm⁻¹ (3.19 eV), NMA-dF at 24600 cm⁻¹ (3.05 eV), NMA-OMeF at 24000 cm⁻¹ (2.98 eV) and for NMA-dOMe at 22800 cm⁻¹ (2.83 eV). Radiative rate constants of $k_{rad}^{NMA} = 6.98 \cdot 10^7$ s⁻¹ (oscillator strength of 0.15816), $k_{rad}^{NMA-dF} = 6.90 \cdot 10^7$ s⁻¹ (oscillator strength of 0.17209), $k_{rad}^{NMA-OMeF} = 6.24 \cdot 10^7$ s⁻¹ (oscillator strength of 0.16804) and $k_{rad}^{NMA-dOMe} = 5.56 \cdot 10^7$ s⁻¹ (oscillator strength of 0.16251) were computed. All those computed values are in good agreement with the experimental ones (cf. Table 1 and 2). The 0-0-energy of the T₁ state (³ $\pi\pi^*$) are calculated to be 20600 cm⁻¹ (2.55 eV) for NMA, 19100 cm⁻¹ (2.37 eV) for NMA-dF, 18400 cm⁻¹ (2.28 eV) for NMA-OMeF, and 17500 cm⁻¹ (2.17 eV) for NMA-dOMe. The energy gaps between the bright S₁ states and the T₁ states are of the order of ~5300 cm⁻¹ (0.66 eV) excluding a role of the T₁ state in thermally activated delayed fluorescence. All the NMAs feature an upper triplet state T_n with ³ $n\pi^*$ character which is close in energy to the S₁ state (¹ $\pi\pi^*$). While the energies of the $\pi\pi^*$ states are lowered by up to ~3000 cm⁻¹ (0.37 eV) by the introduction of the substituents, the energies of the $n\pi^*$ states remain almost constant. For the vertical excitation energies at different

geometries see Table S2-S5. The associated molecular orbitals are shown in Figure S17-S20.

Table 2: Calculated adiabatic and 0-0-energies of the states in THF.

	energies / cm^{-1}	$S_1(^1\pi\pi^*)$	$S_2(^1n\pi^*)$	$T_1(^3\pi\pi^*)$	$T_2(^3n\pi^*)$	$T_3(^3\pi\pi^*)$
NMA	adiabatic energy	26700	26900	21500	25700	
	0-0 energy	25700	26100	20600	25000	
NMA-dF	adiabatic energy	25500	26500	19900	25300	
	0-0 energy	24600	25800	19100	24600	
NMA-OMeF	adiabatic energy	24800	26900	19000	25600	
	0-0 energy	24000	26100	18400	24900	
NMA-dOMe	adiabatic energy	23600	26800	18100	25600	26100
	0-0 energy	22800	26100	17500	24700	24900

All T_n ($n = 2$) energies are smaller than 27987 cm^{-1} (3.47 eV , triplet energy of DCB⁶¹) indicating that EET from DCB is energetically feasible. Once the T_n ($n = 2$) state is populated, for HIGHrISC to be relevant, the rate constants of the rISC process (k_{rISC}) must be at least of a similar magnitude as the rate constants of the competing $T_2 \rightarrow T_1$ IC process (k_{IC}). Thus, the relevant rate constants were computed using the generating function approach^{54, 55}, the results are compiled in Table 3. The spin-orbit coupling (SOC) matrix elements entering the expression for the (r)ISC rate constants are in the range of ~ 10 to 17 cm^{-1} . This is substantially lower than the value of 154 cm^{-1} for atomic oxygen²⁸. The oxygen atom of the carbonyl moiety is mostly responsible for the SOC. As other atoms contribute to the relevant MOs (n and π^*), its contribution is “diluted”⁶⁴. For all compounds, except NMA, rate constants for rISC and IC of the order of 10^{10} - 10^{11} s^{-1} were calculated. For, e.g., NMA-dOMe, the rate constant of rISC is by a factor of 3.8 higher than the one of IC. So, according to this computation rISC is favored over IC in NMA-dOMe. However, for a proper interpretation of the results, the (small) discrepancies between experimental and computational excited state energies need to be considered (see Discussion).

Table 3: Calculated rate constants of the rISC, ISC and IC between the relevant states of the NMAs in THF.

Rate constants / s ⁻¹	NMA	NMA-dF	NMA-OMeF	NMA-dOMe
$k_{rISC} \ ^3n\pi^* \rightarrow \ ^1\pi\pi^*$	$1.30 \cdot 10^9$	$8.80 \cdot 10^{10}$	$4.80 \cdot 10^{10}$	$5.08 \cdot 10^{10}$
$k_{ISC} \ ^1\pi\pi^* \rightarrow \ ^3n\pi^*$	$3.18 \cdot 10^{10}$	$7.49 \cdot 10^{10}$	$4.85 \cdot 10^8$	$1.51 \cdot 10^6$
$k_{IC} \ ^3n\pi^* \rightarrow \ ^3\pi\pi^*$	$2.61 \cdot 10^{11}$	$6.45 \cdot 10^{10}$	$3.67 \cdot 10^{10}$	$1.35 \cdot 10^{10}$

Discussion

As the orbital diagrams in Figure 1 suggest, decorating NMA at position 2 and/or 7 with +M substituents lowers the $^1\pi\pi^*$ excitation energies. In steady state spectroscopy, red shifts of 0-0 energies of up to $\sim 2200 \text{ cm}^{-1}$ (0.27 eV) are observed (cf. Table 1 and Figure 3). The trend in 0-0 energies inferred from spectroscopy is well reproduced by quantum chemistry (cf. Table 1 and Table 2). The lowering of the $^1\pi\pi^*$ state shifts the emission of the substituted NMAs to the deep blue region. The L'Eclairage (CIE) coordinates of all emitters are located at the bottom left of the CIE chromaticity diagram (cf. Figure 7). The CIE coordinates of the NMAs are already close to the one of the standard for deep blue emitters (0.14, 0.08) as set by the National Television System Committee (NTSC 1987)²⁶. However, it is important to note that the CIE coordinates of the emitters were determined in solution and not in an OLED.

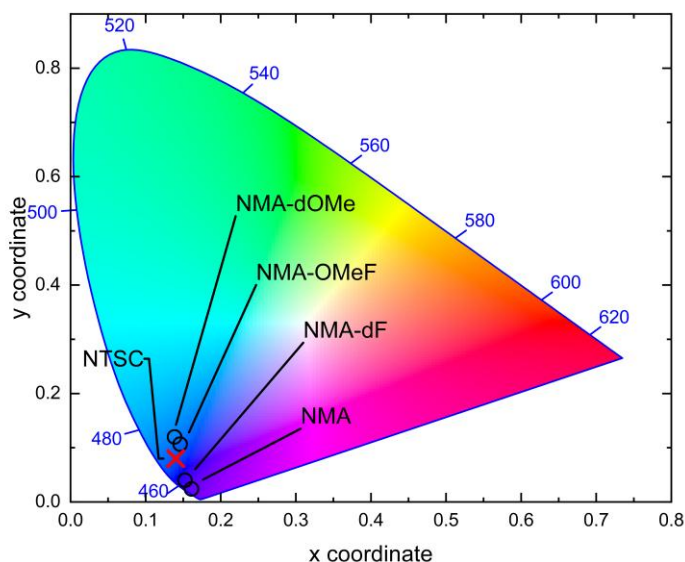


Figure 7: CIE chromaticity diagram with the CIE coordinates of the emission of NMA (0.16, 0.02), NMA-dF (0.15, 0.04), NMA-OMeF (0.15, 0.11), and NMA-dOMe (0.14, 0.12) in THF. The CIE coordinate of the standard deep blue emitter (0.14, 0.08) set by the National Television System Committee (NTSC) is marked with a red cross.

The reduction of the ${}^1\pi\pi^*$ energy goes along with a substantial increase of the fluorescence quantum yield ϕ_{fl} . For NMA a value of 0.11 was determined, for NMA-dOMe it is as high as 0.84 (cf. Figure 4). This indicates that non-radiative decay channels involving $n\pi^*$ states are suppressed. The quantum chemical computations corroborate this trend. In the computations, +M substitutions at positions 2 and 7 leave $n\pi^*$ energies essentially untouched (cf. Figure 8, red circles). This finding is in line with a qualitative consideration based on the molecular orbitals (cf. Figure 1). The π^* -orbital of NMA has nodes at these positions and the n-orbital features no electron density here. As the $n\pi^*$ states retain their energies upon substitution and $\pi\pi^*$ states are lowered, for all substituted

derivatives studied, the $^1\pi\pi^*$ state is below the $^{1,3}n\pi^*$ ones. Accordingly, the fluorescence quantum yields ϕ_{fl} increase and the non-radiative rate constants decrease (cf. Table 1 and Figure 8).

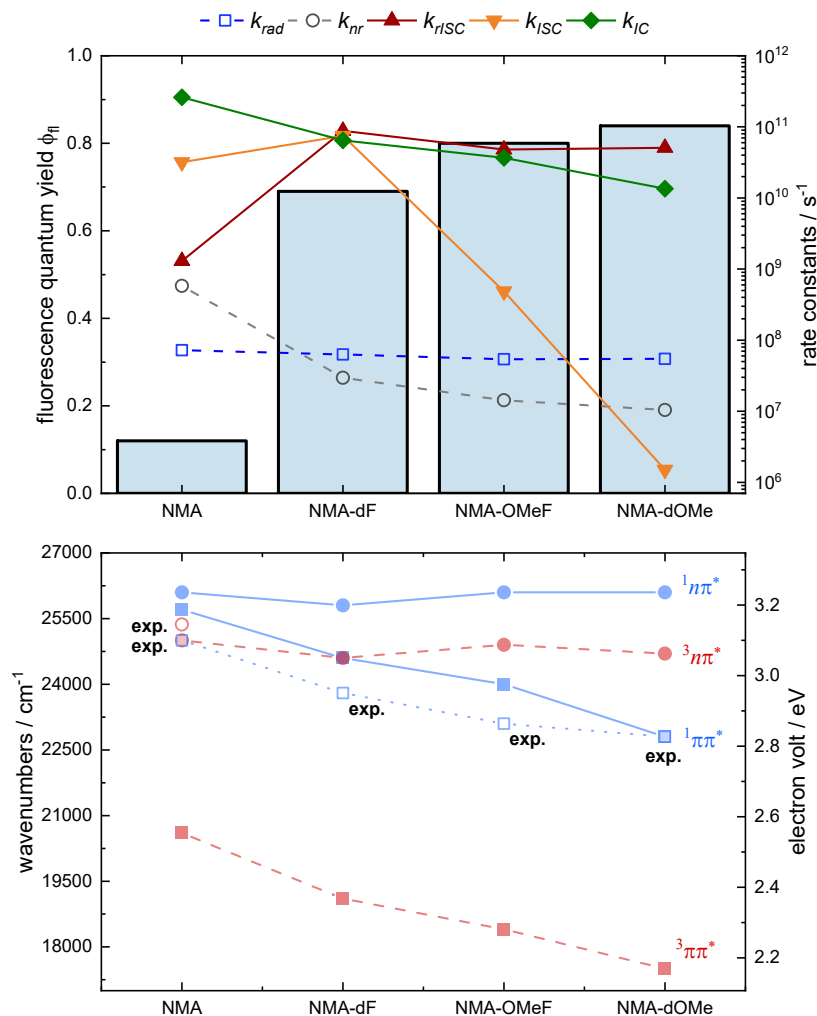


Figure 8: Fluorescence quantum yields, experimentally determined rate constants (k_{rad} , k_{nr} , open symbols) as well as calculated rate constants (k_{rISC} , k_{ISC} , k_{IC} , filled symbols), and quantum chemical / experimental 0-0 energies given in cm^{-1} and eV of the NMAs in THF. Top: Fluorescence quantum yields ϕ_{fl} (bar chart), k_{rad} (blue open squares), k_{nr} (grey open circles), k_{rISC} (red triangles), k_{ISC} (orange triangles), and k_{IC} (green diamonds) of the NMAs in THF. Note the log representation for

the rate constants. Bottom: Calculated and experimentally determined 0-0 energies of the NMAs in THF. Singlet states are represented in blue, triplet states in red, $\pi\pi^*$ states are shown as squares, $n\pi^*$ states as circles. The blue open squares represent the experimentally determined 0-0 energies (exp.) of the S_1 states. The red open circle represents the experimentally determined energy of the T_2 state ($^3n\pi^*$) of NMA.

However, according to the quantum chemistry for NMA, the $^1n\pi^*$ state is seen to be 400 cm^{-1} above the $^1\pi\pi^*$ one and the $^3n\pi^*$ -700 cm^{-1} below this state (see Figure 8). The experiment suggests that the computation places the $n\pi^*$ energies slightly too low. The analysis of the early SE decay (cf. Figure 5) places the $^3n\pi^*$ state slightly (by $350 - 380\text{ cm}^{-1}$) above the $^1\pi\pi^*$ one. Due to this discrepancy, the computation predicts a small fluorescence quantum yield ϕ_{fl} ($\approx \frac{k_{rad}}{k_{rad}+k_{ISC}}$) of 0.003 instead of the measured 0.11. Interestingly, measured and calculated time constants τ_{eq} for the equilibration between the S_1 and the T_2 state are very close despite this discrepancy. The value of τ_{eq} derived from the computed rate constants *via* $\tau_{eq} = \frac{1}{k_{ISC}+k_{rISC}}$ ⁶⁵ amounts to 30 ps which compares very favorably with the experimental value of 22 ps. As shown in the SI (Figure S21), for small values of the energy gap $\Delta E_{S_1T_2}$, the time constant τ_{eq} is rather insensitive to $\Delta E_{S_1T_2}$. As one shifts the T_2 state from small energies towards the S_1 state, the rate constant k_{ISC} decreases and the rate constant k_{rISC} increases leaving $k_{ISC} + k_{rISC}$ and thereby τ_{eq} nearly constant. The calculated rate constants suggest a rapid equilibration between the S_1 state and T_2 state for all NMAs. For the substituted NMAs, however, no early decay of the SE traces is discernible suggesting that the $^3n\pi^*$ states are too high in energy for a detectable depletion of the $^1\pi\pi^*$ state due to equilibration. The small equilibrium population of the $^3n\pi^*$ state in the derivatives renders

IC from $^3n\pi^*$ to $^3\pi\pi^*$ state inefficient. All this indicates that the substitutions – particularly by methoxy groups – turn NMA also in an aprotic environment into an excellent singlet emitter.

Of course, for OLED applications an emitter should also “process” triplet excitations. The sensibilization experiments give clear evidence that in all substituted NMA derivatives, HIGHrISC is operative. Triplet excited DCB was shown to transfer excitation energy to the studied acridones. This transfer results in an additional fluorescence emission. Thus, rISC from an NMA triplet to the $^1\pi\pi^*$ state has to occur. As the lowest triplet state ($^3\pi\pi^*$) of all NMAs is by more than -5000 cm^{-1} (-0.6 eV) lower in energy than the $^1\pi\pi^*$ state (cf. Table 2), the El-Sayed-forbidden rISC from this state can be ruled out safely. This implies that rISC from a higher triplet state ($^3n\pi^*$) - HIGHrISC is operative. The efficiencies $\eta_\infty = 0.24, 0.06,$ and 0.12 for this process are below one.

Two loss channels are conceivable (see also discussion in ref.²). (i) During the EET between triplet excited DCB and the NMAs, instead of a selective population of the $^3n\pi^*$ state, competing transfer to the $^3\pi\pi^*$ could be possible. At present, we do not see an experimental approach to quantify the ratio of the EET processes. A computational study by Penfold *et al.*⁶⁶ (on thioxanthone and DCB) has shown that the electronic couplings favor an EET to the T_1 ($^3\pi\pi^*$) state over an EET to the T_2 ($^3n\pi^*$) state. This was attributed to the more delocalized character of the molecular orbitals in the former case. In contrast, the Franck-Condon weighted density of states approximated by a Marcus expression can facilitate the transfer to the T_2 state. The substituted NMAs feature lower $^3\pi\pi^*$ energies than NMA itself. Therefore, the transfer to the T_1 state is expected to lie in the Marcus-inverted region⁶⁶ which lowers its rate constant. Concomitantly, the efficiency for an EET to the $^3n\pi^*$ state should rise. Thus, a sizable population of the T_2 state or even its preferential population is plausible. (ii) Alternatively, the loss could be due to an IC process between the $^3n\pi^*$ and the $^3\pi\pi^*$ state competing with the rISC transition (see Figure 1). For NMA the computations suggest

that k_{IC} is two orders of magnitude larger than k_{rISC} (Figure 8). This could explain the absence of the component τ_{sens} in the experiment on NMA (see Figure 6). For the substituted NMAs the increase of the energy gap (ΔE_{TT}) between the T_2 state and T_1 state leads to a decrease of k_{IC} (Figure 8). The behavior is in line with the energy gap law^{7, 67} and/or a Marcus inverted behavior⁶⁸. The rate constants k_{rISC} and k_{IC} have the same order of magnitude and both processes can compete with each other. Quantum chemical computations on NMA-dF in methanol² suggest that both loss mechanisms ((i) and (ii)) might be operative. Regardless of the exact nature of the loss channels, the calculations support the assignment of the experimentally observed sensitized emission to HIGHrISC.

Conclusion

This study has shown that the parent NMA is not a suitable OLED emitter due to its low fluorescence quantum yield and inability to convert triplet excitons into light in an aprotic environment (such as THF solution). Regarding the use of NMA-dF, NMA-OMeF and NMA-dOMe as deep blue emitters in an OLED, this study has shown that these chromophores can convert both singlet and triplet excitons into light. If the substituted NMA derivative receives energy from a singlet-correlated electron-hole pair, its S_1 state efficiently emits photons with a high fluorescence quantum yield ($\phi_{fl} = 0.7-0.84$) and a short fluorescence lifetime ($\tau \approx 11-15$ ns). If energy is transferred from a triplet-correlated electron-hole pair, resulting in the population of T_n states, the excitons are converted into photons *via* rISC from the T_n to the emissive S_1 state. However, if the excitation reaches the T_1 state, the energy is lost. If the triplet energy is transferred from the host to the emitter by a triplet-triplet energy transfer (as described in ref.⁶⁹), the success of the HIGHrISC emitter depends on the choice of a suitable host. The host should be therefore designed in such a way that a predominant transition to the T_n state is achieved.

AUTHORS CONTRIBUTION

Matthias Jantz, David Klaverkamp conceived, designed, conducted, and analyzed the experiments. Lennart Bunnemann helped design the structural motive of NMA-OMeF and NMA-dOMe. Furthermore, he performed the synthesis and characterization of NMA-OMeF and NMA-dOMe. Martin Kleinschmidt conducted the quantum chemical calculations. Constantin Czekelius synthesized and characterized NMA-dF. Constantin Czekelius and Peter Gilch did the conceptualization, supervision, funding acquisition, composition and editing of the manuscript together.

DATA AVAILABILITY

The data that supports the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

CONFLICTS OF INTEREST

There are no conflicts of interest to declare.

ACKNOWLEDGMENTS

Financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (396890929/GRK2482, “ModISC“) is gratefully acknowledged. Matthias Jantz and David Klaverkamp are grateful for Kekulé scholarships donated by the Fonds der Chemischen Industrie. Thanks to the CeMSA@HHU (Center for Molecular and Structural Analytics @ Heinrich Heine University) for recording the NMR-spectroscopic data. We thank our former bachelor, and master students Lea Hülsmann, Elias Sentob, and Vivienne Laureen Wuttke for their experimental support.

REFERENCES

1. C. Torres Ziegenbein, S. Fröbel, M. Glöß, R. S. Nobuyasu, P. Data, A. Monkman and P. Gilch, *ChemPhysChem*, 2017, **18**, 2314-2317.
2. K. A. Thom, F. Wieser, K. Diestelhorst, A. Reiffers, C. Czekelius, M. Kleinschmidt, M. Bracker, C. M. Marian and P. Gilch, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, **12**, 5703-5709.
3. Y. Pan, W. Li, S. Zhang, L. Yao, C. Gu, H. Xu, B. Yang and Y. Ma, *Advanced Optical Materials*, 2014, **2**, 510-515.
4. Y. Xu, P. Xu, D. Hu and Y. Ma, *Chemical Society Reviews*, 2021, **50**, 1030-1069.
5. J. Wang, A. Chepelianskii, F. Gao and N. C. Greenham, *Nature Communications*, 2012, **3**, 1191.
6. M. El-Sayed, *The Journal of Chemical Physics*, 1963, **38**, 2834-2838.
7. P. Klán and J. Wirz, *Photochemistry of organic compounds: from concepts to practice*, John Wiley & Sons, 2009.
8. B. Heinz, B. Schmidt, C. Root, H. Satzger, F. Milota, B. Fierz, T. Kiefhaber, W. Zinth and P. Gilch, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006, **8**, 3432-3439.
9. M. Siegmund and J. Bendig, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 1978, **82**, 1061-1068.
10. J. Meissner, B. Kasper, C. M. Marian and R. Weinkauff, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2021, **125**, 8777-8790.
11. R. Mundt, T. Villnow, C. T. Ziegenbein, P. Gilch, C. Marian and V. Rai-Constapel, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, **18**, 6637-6647.
12. M. El-Sayed, *The Journal of Chemical Physics*, 1964, **41**, 2462-2467.
13. T. J. Penfold, E. Gindensperger, C. Daniel and C. M. Marian, *Chemical Reviews*, 2018, **118**, 6975-7025.
14. V. Rai-Constapel and C. M. Marian, *RSC Advances*, 2016, **6**, 18530-18537.
15. M. Lv, X. Wang, H. Pan and J. Chen, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2021, **125**, 13291-13297.
16. M. Siegmund and J. Bendig, *Zeitschrift für Naturforschung A*, 1980, **35**, 1076-1086.
17. M. Ito, K. Inuzuka and S. Imanishi, *Journal of the American Chemical Society*, 1960, **82**, 1317-1322.
18. T. Haldar and S. Bagchi, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, **7**, 2270-2275.
19. K. A. Thom, PhD thesis, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2021.
20. M. Y. Wong and E. Zysman-Colman, *Advanced Materials*, 2017, **29**, 1605444.
21. T. Chatterjee and K. T. Wong, *Advanced Optical Materials*, 2019, **7**, 1800565.
22. F. Rodella, R. Saxena, S. Bagnich, D. Banevičius, G. Kreiza, S. Athanasopoulos, S. Juršėnas, K. Kazlauskas, A. Köhler and P. Strohhriegl, *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, **9**, 17471-17482.
23. D. Streets and G. P. Ceasar, *Molecular Physics*, 1973, **26**, 1037-1052.
24. B. Milián Medina, D. Beljonne, H.-J. Egelhaaf and J. Gierschner, *The Journal of Chemical Physics*, 2007, **126**.
25. S. Abou-Hatab, V. A. Spata and S. Matsika, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2017, **121**, 1213-1222.
26. D. R. W. G. Hunt, *The N.T.S.C. and Similar Systems of Colour Television*, 2004.

27. M. B. Smith, March, Jerry, John Wiley & Sons, 2020.
28. M. Montalti, A. Credi, L. Prodi and M. T. Gandolfi, *Handbook of Photochemistry*, CRC Press, Boca Raton, 2006.
29. E. Skuodis, O. Bezvikonnyi, A. Tomkeviciene, D. Volyniuk, V. Mimaite, A. Lazauskas, A. Bucinskas, R. Keruckiene, G. Sini and J. V. Grazulevicius, *Organic Electronics*, 2018, **63**, 29-40.
30. K. Rurack and M. Spieles, *Analytical Chemistry*, 2011, **83**, 1232-1242.
31. J. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, Springer, New York, 2006.
32. G. Angulo, G. Grampp and A. Rosspeintner, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2006, **65**, 727-731.
33. S. J. Strickler and R. A. Berg, *The Journal of Chemical Physics*, 1962, **37**, 814-822.
34. W. W. Parson, *Modern optical spectroscopy*, Springer, Berlin, 2007.
35. W. R. Roberts, T. N. Rohrbaugh and R. M. O'Donnell, *JoVE (Journal of Visualized Experiments)*, 2021, e62425.
36. S. Fröbel, L. Buschhaus, T. Villnow, O. Weingart and P. Gilch, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, **17**, 376-386.
37. M. Lorenc, M. Ziolek, R. Naskrecki, J. Karolczak, J. Kubicki and A. Maciejewski, *Applied Physics B*, 2002, **74**, 19-27.
38. H. Satzger and W. Zinth, *Chemical Physics*, 2003, **295**, 287-295.
39. T.-O. Peulen, O. Opanasyuk and C. A. Seidel, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2017, **121**, 8211-8241.
40. T. Villnow, PhD thesis, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2015.
41. T. Jones, N. Monakhova, F. Guivel-Benhassine, A. Lepioshkin, T. Bruel, T. R. Lane, O. Schwartz, A. C. Puhl, V. Makarov and S. Ekins, *ACS Omega*, 2023, **8**, 40817-40822.
42. P. Kancharla, R. A. Dodean, Y. Li, S. Pou, B. Pybus, V. Melendez, L. Read, C. E. Bane, B. Vesely, M. Kreishman-Deitrick, C. Black, Q. Li, R. Sciotti, R. Olmeda, T.-L. Luong, H. Gaona, B. Potter, J. Sousa, S. Marcsisin and J. Kelly, *Journal of Medicinal Chemistry*, 2020, **63**, 6179-6202.
43. Y. Maegawa, N. Mizoshita, T. Tani and S. Inagaki, *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20**, 4399-4403.
44. A. Joshi-Pangu, F. Lévesque, H. G. Roth, S. F. Oliver, L.-C. Campeau, D. Nicewicz and D. A. DiRocco, *The Journal of Organic Chemistry*, 2016, **81**, 7244-7249.
45. E. Hamzehpoor, C. Ruchlin, Y. Tao, J. E. Ramos-Sanchez, H. M. Titi, G. Cosa and D. F. Perepichka, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, **12**, 6431-6438.
46. A. Vichet, A.-M. Patellis, J.-P. Galy, A.-M. Galy, J. Barbe and J. Elguero, *The Journal of Organic Chemistry*, 1994, **59**, 5156-5161.
47. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, Williams, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam,

- M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman and D. J. Fox, Gaussian 16 Rev. C.01, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2016.
48. F. Weigend and R. Ahlrichs, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2005, **7**, 3297-3305.
49. S. Grimme and M. Waletzke, *The Journal of Chemical Physics*, 1999, **111**, 5645-5655.
50. I. Lyskov, M. Kleinschmidt and C. M. Marian, *The Journal of Chemical Physics*, 2016, **144**, 034104.
51. M. Kleinschmidt, J. Tatchen and C. M. Marian, *Journal of Computational Chemistry*, 2002, **23**, 824-833.
52. M. Kleinschmidt and C. M. Marian, *Chemical Physics*, 2005, **311**, 71-79.
53. M. Bracker, C. M. Marian and M. Kleinschmidt, *The Journal of Chemical Physics*, 2021, **155**.
54. M. Etinski, V. Rai-Constapel and C. M. Marian, *The Journal of Chemical Physics*, 2014, **140**.
55. M. Etinski, J. Tatchen and C. M. Marian, *The Journal of Chemical Physics*, 2011, **134**.
56. T. Villnow, G. Ryseck, V. Rai-Constapel, C. Marian and P. Gilch, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2014, **118**, 11696-11707.
57. B. Bagchi and B. Jana, *Chemical Society Reviews*, 2010, **39**, 1936-1954.
58. A. Deshpande, A. Beidoun, A. Penzkofer and G. Wagenblast, *Chemical Physics*, 1990, **142**, 123-131.
59. O. Peterson, J. Webb, W. McColgin and J. Eberly, *Journal of Applied Physics*, 1971, **42**, 1917-1928.
60. V. Rai-Constapel, S. Salzmann and C. M. Marian, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, **115**, 8589-8596.
61. A. P. Marchetti and D. R. Kearns, *Journal of the American Chemical Society*, 1967, **89**, 768-777.
62. Z. Alfassi and C. Previtali, *Journal of Photochemistry*, 1985, **30**, 127-132.
63. S. M. Bachilo and R. B. Weisman, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2000, **104**, 7711-7714.
64. N. J. Turro, V. Ramamurthy and J. C. Scaiano, *Principles of Molecular Photochemistry: An Introduction*, University Science Books, 2009.
65. V. Rai-Constapel, T. Villnow, G. Ryseck, P. Gilch and C. M. Marian, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2014, **118**, 11708-11717.
66. T. Northey, T. Keane, J. Eng and T. Penfold, *Faraday Discussions*, 2019, **216**, 395-413.
67. R. Englman and J. Jortner, *Molecular Physics*, 1970, **18**, 145-164.
68. Z. Murtaza, A. P. Zipp, L. A. Worl, D. Graff, W. E. Jones Jr, W. D. Bates and T. J. Meyer, *Journal of the American Chemical Society*, 1991, **113**, 5113-5114.
69. T. Zhu and T. Van Voorhis, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, **123**, 10311-10318.

Supporting Information for

Substituted Acridones: Simple Deep Blue HIGHrISC Emitters in

an Aprotic Environment

Matthias Jantz^{1‡}, David Klaverkamp^{1‡}, Lennart Bunnemann^{2‡}, Martin Kleinschmidt³,
Constantin Czekelius², and Peter Gilch^{1*}

¹Institut für Physikalische Chemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf,
Universitätsstr. 1, 40225 Düsseldorf, Germany

²Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie, Heinrich-Heine-
Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, 40225 Düsseldorf, Germany

³Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie, Heinrich-Heine-Universität
Düsseldorf, Universitätsstr. 1, 40225 Düsseldorf, Germany

*Corresponding author e-mail: gilch@hhu.de

Table S1: Parameters α and β describing the dependence of the amplification for the gated CCD camera (cf. eq. (2)).

	α	β
NMA	30128	0.012939
NMA-dF	2322098	0.016477
NMA-OMeF	2656994	0.015096
NMA-dOMe	607474	0.015024

Synthesis and Characterization of the Acridones

Reagents and solvents were purchased from *Acros*, *Sigma-Aldrich*, *BLDpharm*, *Fischer Scientific*, *Fluorochem*, *Merck*, or *Carl Roth*. Chemicals were used without further purification. The solvents *n*-hexane, ethyl acetate, and dichloromethane were distilled from the technical grade solvents. Further solvents were either taken from the solvent purification system *MP-SPS 800* from *M. Braun* or bought in *p.a.* grade and, if necessary, were degassed and dried with molecular sieve (4 Å). All reactions were performed in oven-dried glassware equipped with a magnetic stirring bar and heating, if necessary, was performed by an oil bath. Reaction monitoring was performed by thin-layer chromatography (TLC) using *Macherey-Nagel* silica gel plates *ALUGRAM® Xtra G/UV254* (0.20 mm thickness) and visualized by UV light. Silica gel 60M (0.04-0.063 mm) for chromatographic purification was bought from *Macherey-Nagel*. All ^1H -, ^{13}C - and ^{19}F -NMR-spectra were recorded on the *Bruker Advance III 300* (300 MHz) or *Bruker Advance III 600* (600 MHz) at room temperature. All chemical shifts are reported in parts per million (ppm) with respect to tetramethyl silane. The signals were calibrated to the residual solvent signal. The order of citation in parentheses is a) multiplicity (s = singulet, d =

doublet, t = triplet, q = quartet, p = pentet, m = multiplet, and combinations of those) b) coupling constants (J) reported in Hertz (Hz) c) number of protons or fluorine atoms.

IR-Spectra were measured on a *Jasco FT-IR-spectrometer (FT/IR-6200)* from the company *JASCO*. The substances to be measured were applied as a thin film on a NaCl single crystal. High resolution mass spectra (HRMS) were measured with a *Bruker Daltonics UHR-QTOF maXis 4G*. Melting points were measured with a *Büchi Melting Point B-540* and are uncorrected.

2,7-Difluoro-10-methylacridin-9(10*H*)-one¹

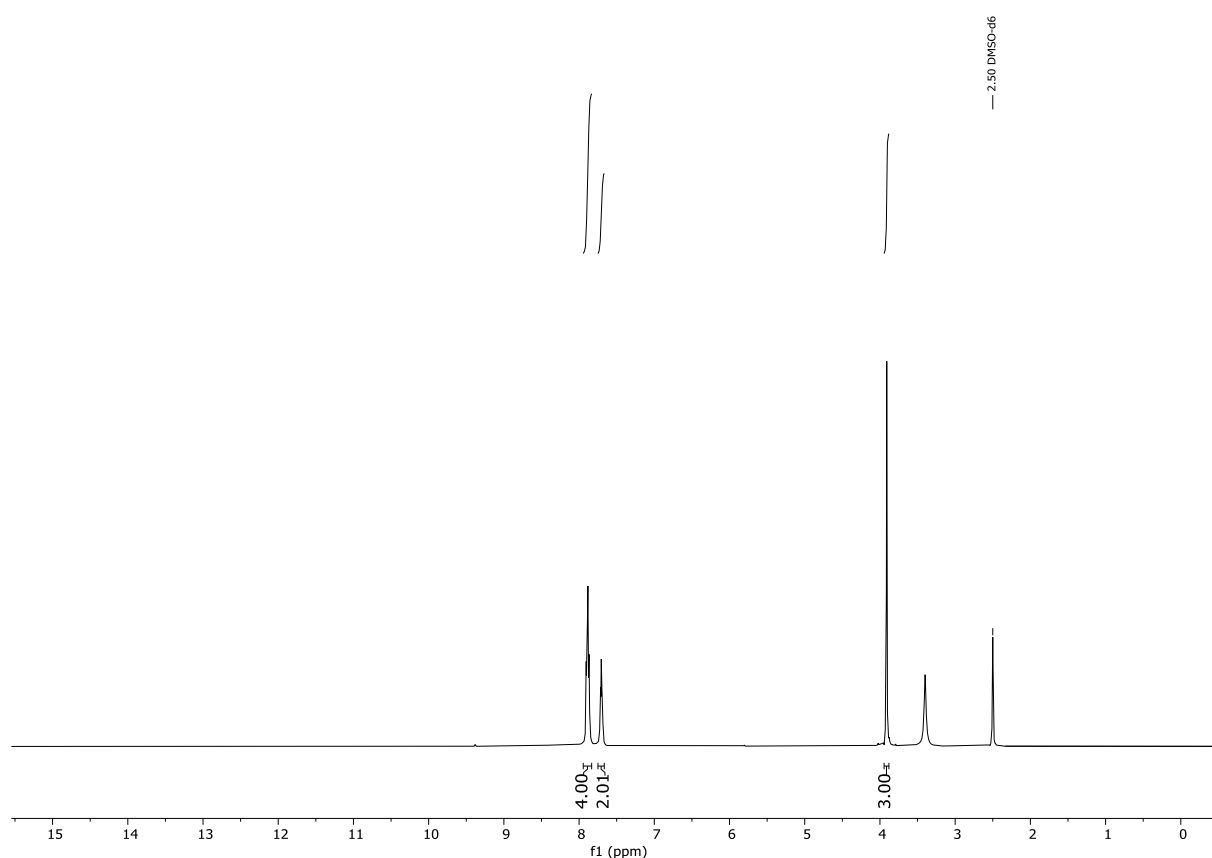


Figure S1: ¹H NMR spectrum (298 K, 600 MHz, DMSO-*d*₆) of 2,7-difluoro-10-methylacridin-9(10*H*)-one.

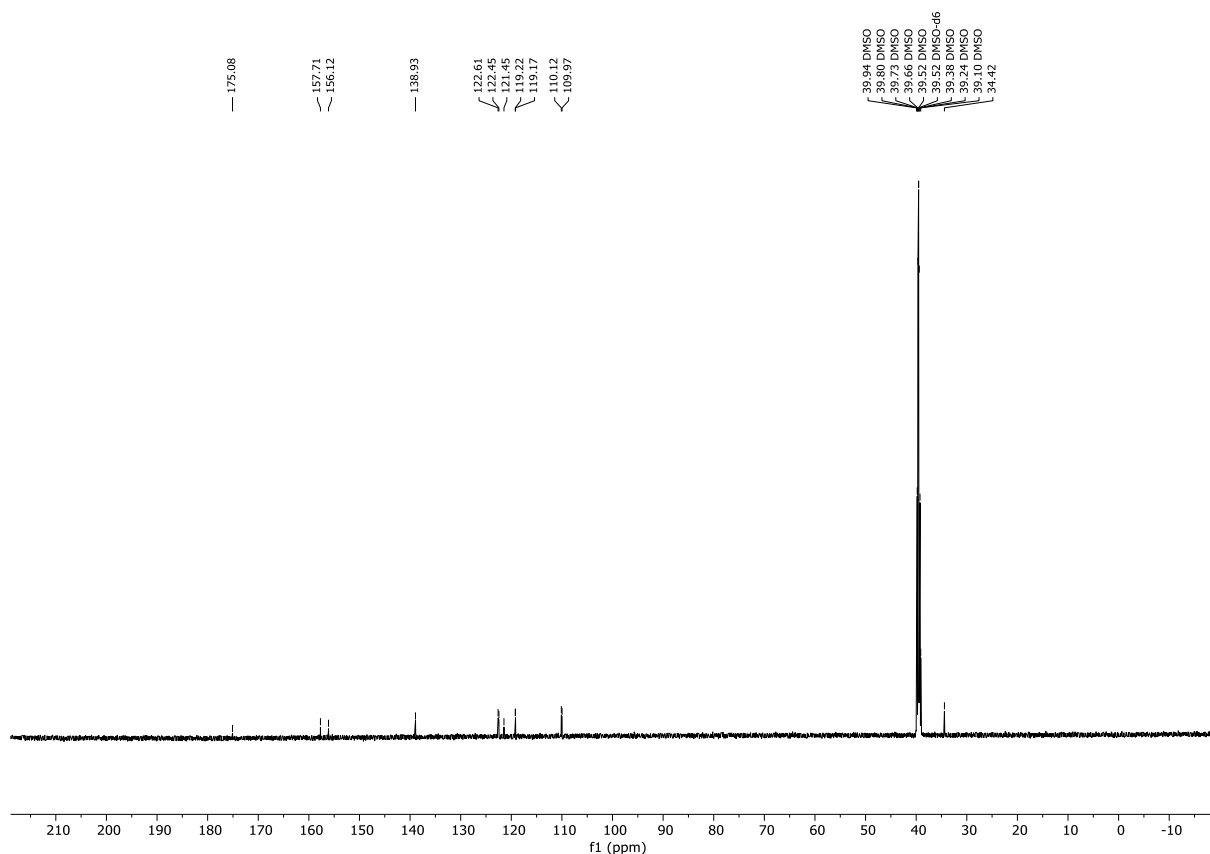
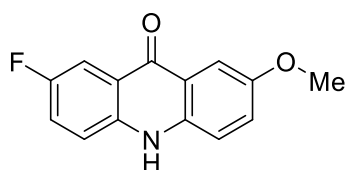


Figure S2: ^{13}C NMR spectrum (298 K, 151 MHz, DMSO-d_6) of 2,7-difluoro-10-methylacridin-9(10*H*)-one.

2-Fluoro-7-methoxyacridin-9(10*H*)-one



The synthesis of the acridone was done following a modified procedure by Kelly and coworkers². Eaton's acid (135 mL) was added to a flask containing 5-fluoro-2-((4-methoxyphenyl)amino)benzoic acid (2.88 g, 11.0 mM). The solution was stirred at 90 °C for 5 h. After cooling to room temperature, the solution was slowly added to water. Under stirring and cooling the solution was then neutralized with sodium hydroxide pellets. The formed yellow solid was filtered and washed with water. To remove methanesulfonic acid traces the

yellow solid was boiled in 500 mL water and then filtered again. Drying the yellow solid in vacuum oven at 70 °C gave the desired product (2.64 g, 10.9 mmol, 99%).

Mp = 245 °C. **¹H-NMR** (300 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 7.85 (ddd, J = 9.5, 2.5, 1.1 Hz, 1H, H-1), 7.64 – 7.58 (m, 3H, H-3,4,5), 7.53 (d, J = 9.1 Hz, 1H, H-8), 7.41 (dd, J = 9.1, 2.9 Hz, 1H, H-6), 3.85 (s, 3H, -OCH₃-7). **¹³C-NMR** (75 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 175.35 (d, J = 2.9 Hz), 158.25, 155.09, 154.06, 137.45, 135.92, 124.59, 122.17, 121.83, 120.33 – 119.92 (m), 119.52, 109.50, 109.21, 104.47, 55.36 (d, J = 2.6 Hz). **¹⁹F-NMR** (282 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = -121.21 (s, 1F, F-2). IR (film), $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3437, 3102, 2990, 2939, 1601, 1565, 1482, 1241, 1039. **HRMS** (ESI): m/z calculated for C₁₄H₁₀FNO₂ [M+H]⁺: 244.0768, found: 244.0770.

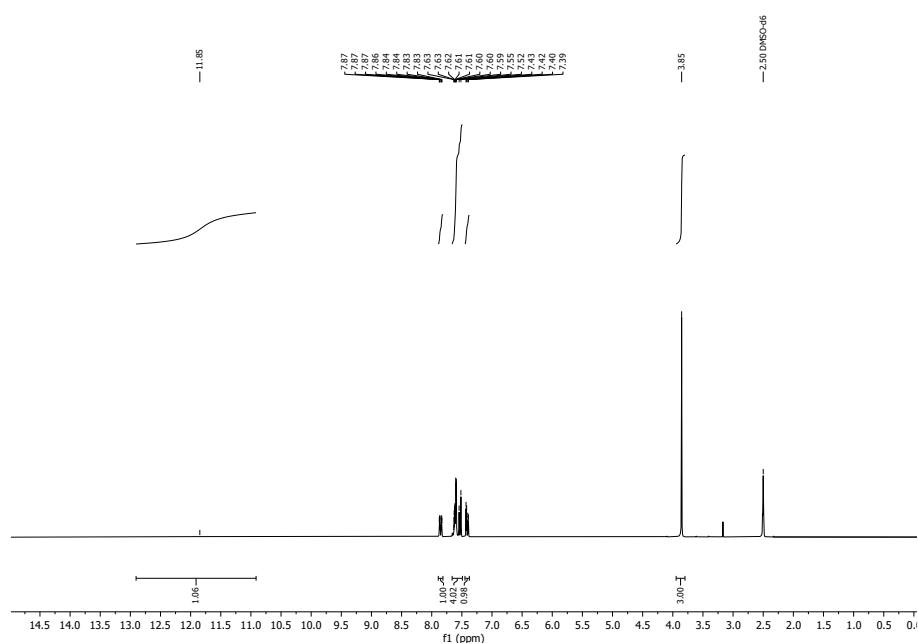


Figure S3: ¹H NMR spectrum (298 K, 300 MHz, DMSO-d₆) of 2-fluoro-7-methoxyacridin-9(10H)-one.

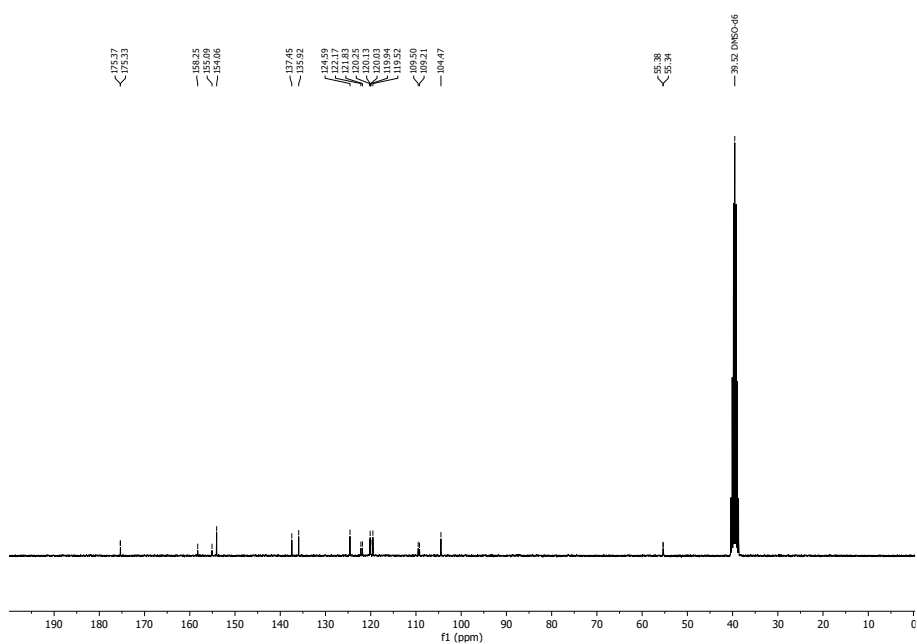


Figure S4: ^{13}C NMR spectrum (298 K, 75 MHz, DMSO-d_6) of 2-fluoro-7-methoxyacridin-9(10*H*)-one.

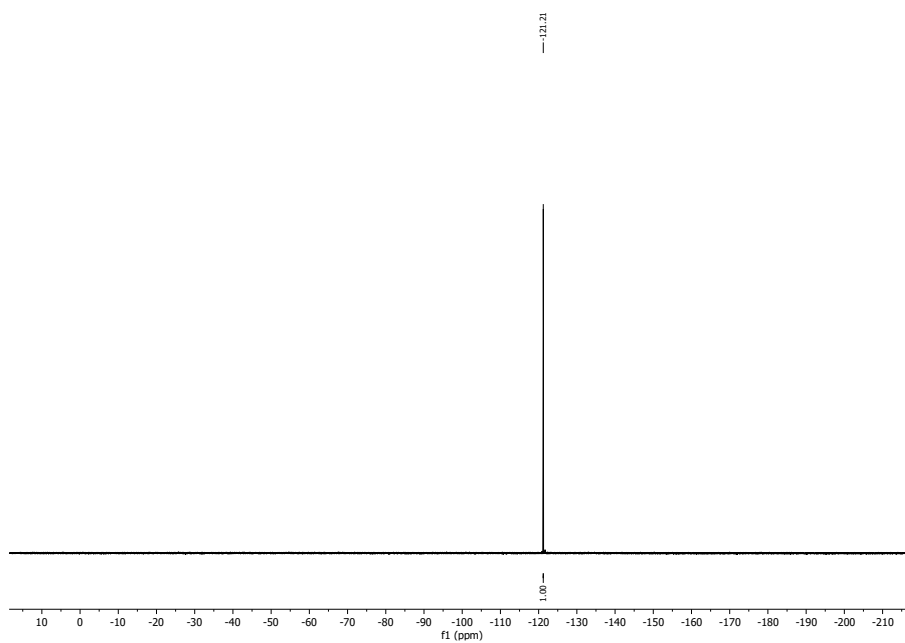
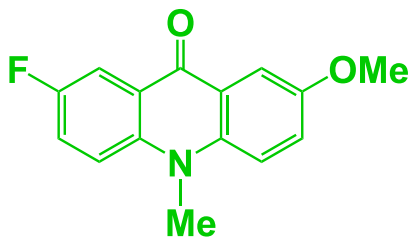


Figure S5: ^{19}F NMR spectrum (298 K, 282 MHz, DMSO-d_6) of 2-fluoro-7-methoxyacridin-9(10*H*)-one.

2-Fluoro-7-methoxy-10-methylacridin-9(10*H*)-one



N-Alkylation of the acridone was done following a modified protocol of Inagaki and coworkers¹. 2-Fluoro-7-methoxyacridin-9(10*H*)-one (1.02 g, 4.18 mM) was suspended in dry DMF (35 mL). The suspension was cooled using an ice bath and sodium hydride (60% in mineral oil, 0.416 g, 10.4 mM) was added to the ice-cold suspension. After addition, the ice-bath was removed and the suspension stirred for 30 minutes. Methyl iodide (650 μ L, 10.4 mmol) was added to the suspension and stirring at RT was continued for 12 h. Additional amounts of sodium hydride (0.0849 g, 2.12 mM) and methyl iodide (130 μ L, 2.12 mM) were added and the suspension was stirred for another 3 h. Upon completion of the reaction the clear bright yellow solution was poured into 500 mL water. The formed solid was filtered and washed with water. After drying in a vacuum oven at 70 °C flash column chromatography (silica gel, dichloromethane/ methanol 99.25/0.75) gave the product as a canary yellow solid (770 mg, 2.99 mmol, 72%).

Mp = 168 °C. **¹H NMR** (300 MHz, DMSO): δ [ppm] = 7.95 – 7.79 (m, 3H), 7.72 – 7.64 (m, 2H), 7.45 (dd, *J* = 9.4, 3.2 Hz, 1H), 3.91 (s, 3H), 3.86 (s, 3H). **¹³C NMR** (151 MHz, DMSO): δ [ppm] = 175.15, 175.13, 157.49, 155.90, 153.99, 138.63, 137.05, 124.27, 122.14, 121.98, 121.50, 121.39, 121.35, 119.00, 118.95, 118.20, 110.10, 109.96, 105.53, 55.41, 40.06, 39.94, 39.80, 39.66, 39.52, 39.38, 39.24, 39.10, 34.15. **¹⁹F NMR** (282 MHz, DMSO): δ [ppm] = -121.14, -122.00. IR (film), $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2940, 2837, 1594, 1494, 1374, 1336, 1279, 1228, 1167, 1050. **HRMS** (ESI): *m/z* calculated for C₁₅H₁₂FNO₂ [M+H]⁺: 258.0925, found: 258.0929.

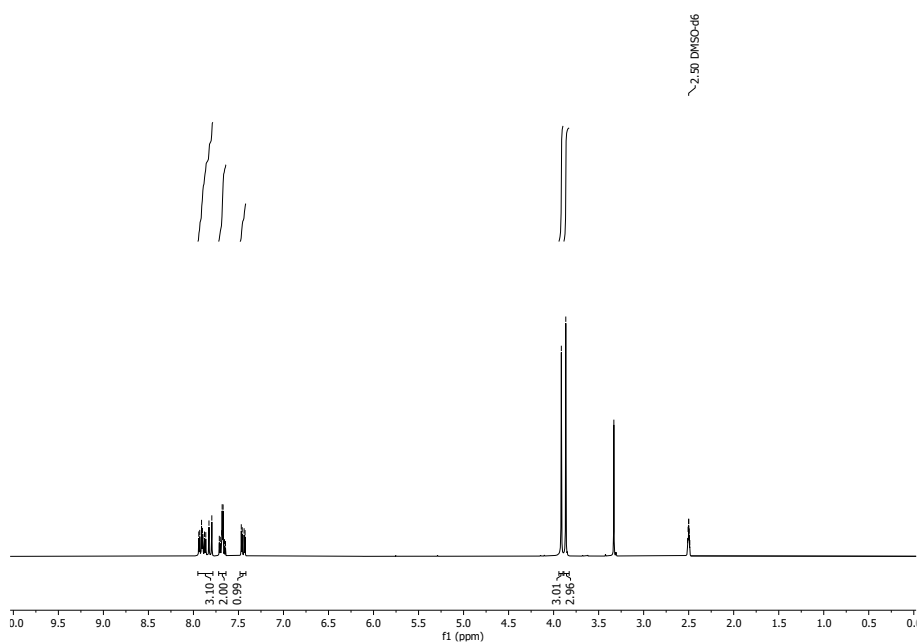


Figure S6: ¹H NMR spectrum (298 K, 300 MHz, DMSO-d₆) of 2-fluoro-7-methoxy-10-methylacridin-9(10*H*)-one.

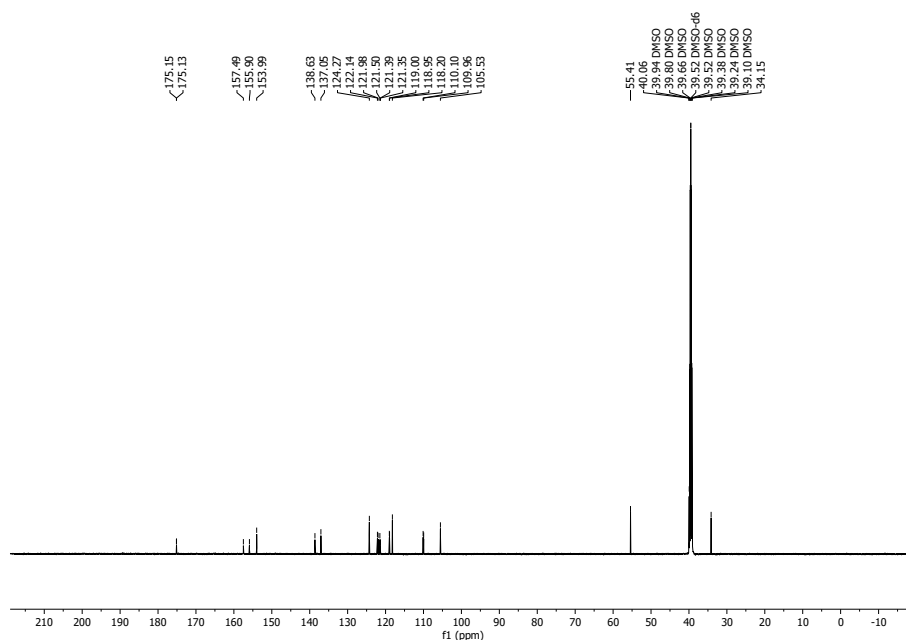


Figure S7: ¹³C NMR spectrum (298 K, 151 MHz, DMSO-d₆) of 2-fluoro-7-methoxy-10-methylacridin-9(10*H*)-one.

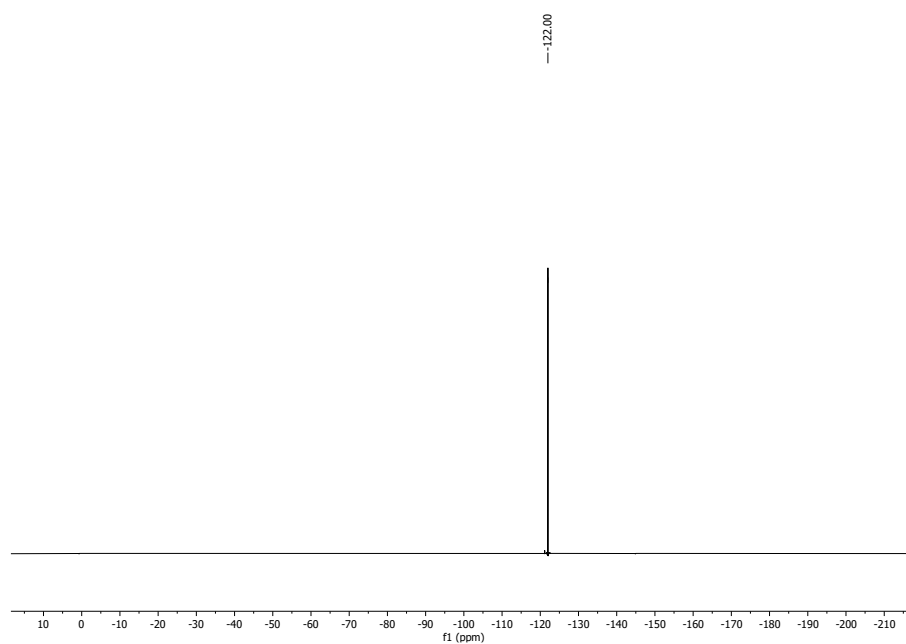


Figure S8: ^{19}F NMR spectrum (298 K, 282 MHz, DMSO-d_6) of 2-Fluoro-7-methoxy-10-methylacridin-9(10*H*)-one.

2,7-Dimethoxy-10-methylacridin-9(10*H*)-one

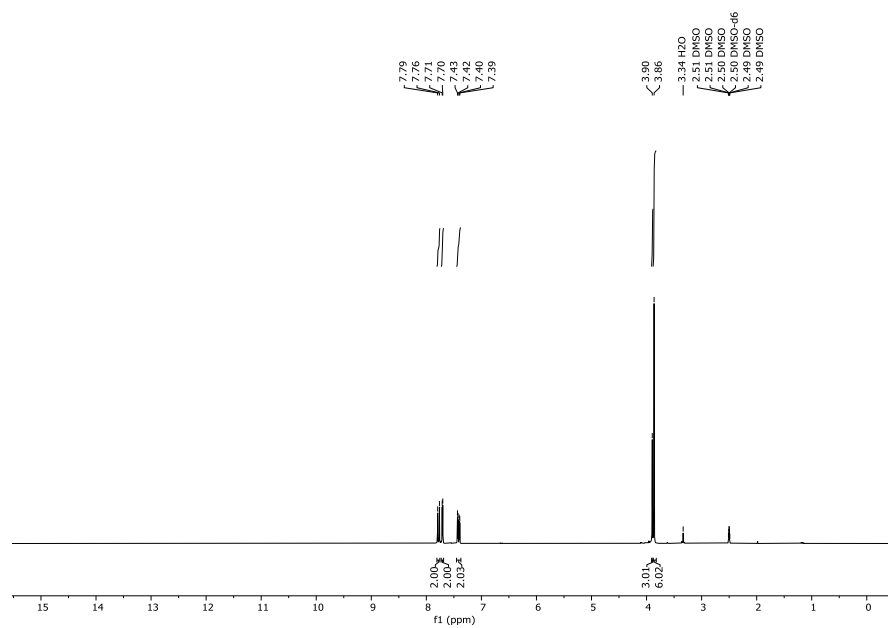


Figure S9: ¹H NMR spectrum (298 K, 300 MHz, DMSO-d₆) of 2,7-dimethoxy-10-methylacridin-9(10*H*)-one.

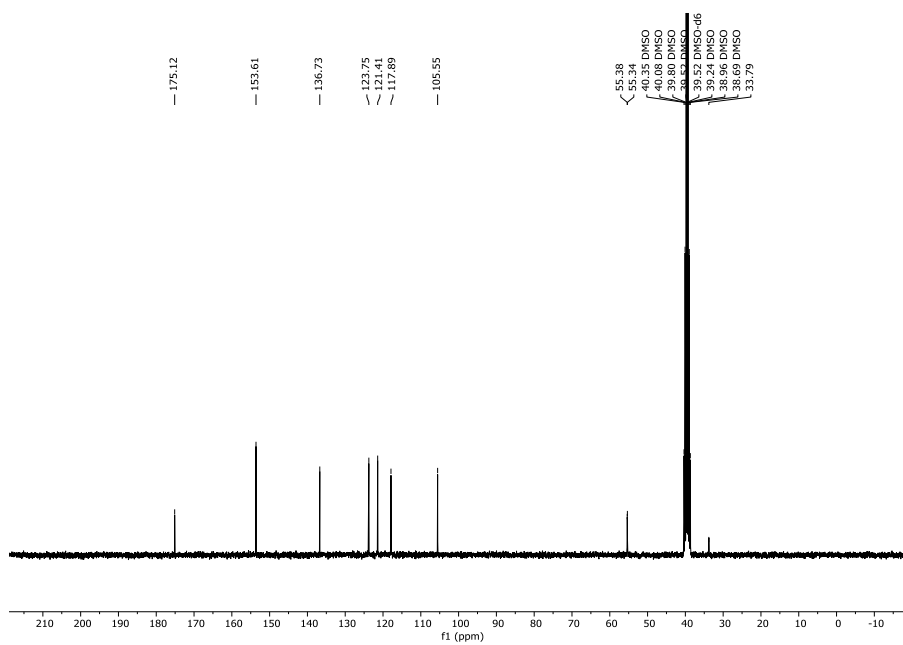


Figure S10: ¹³C NMR spectrum (298 K, 75 MHz, DMSO-d₆) of 2,7-dimethoxy-10-methylacridin-9(10*H*)-one.

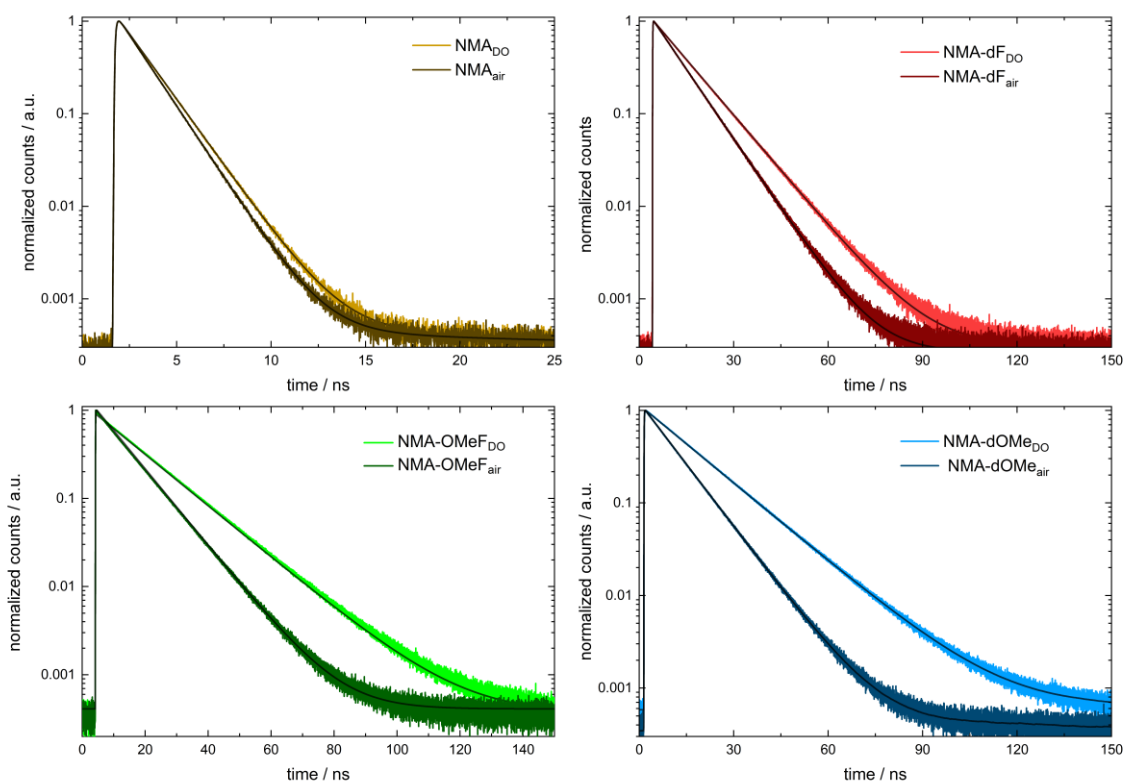


Figure S11: Fluorescence decay traces recorded by TCSPC of the non-deoxygenated (air, darker) and the deoxygenated (DO, brighter) samples of NMA, NMA-dF, NMA-OMeF, and NMA-dOMe in THF. Experimental results are plotted in different colors, the black solid lines represent the fits. The excitation and detection wavelengths were 375 nm and 405 nm for NMA, 416 nm and 450 nm for NMA-dF, 424 nm and 446 nm for NMA-OMeF and 429 nm and 457 nm for NMA-dOMe. The sample concentrations ranged from 10^{-6} to 10^{-5} M.

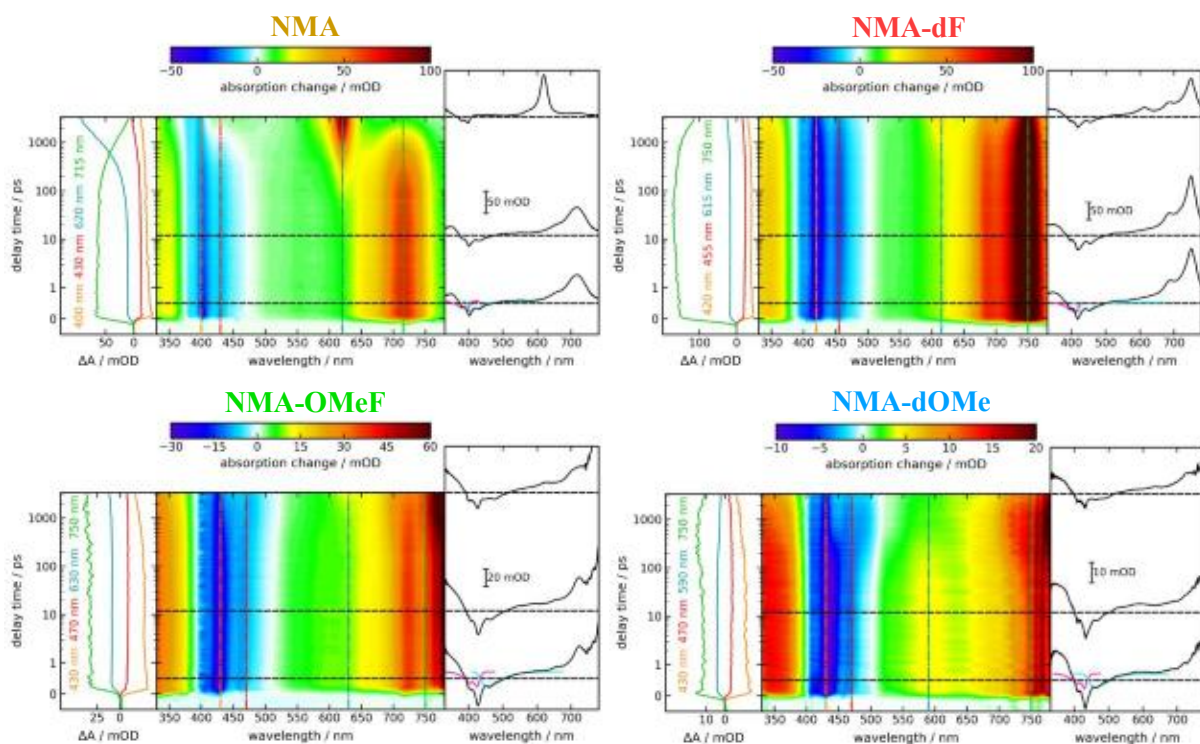


Figure S12: Femtosecond transient absorption measurements for NMA, NMA-dF, NMA-OMeF, and NMA-dOMe (1.79 mM – 2.23 mM) in THF. The excitation wavelength was set to 400 nm. In the central contour plots, the difference absorption signal is color-coded. Vertical lines indicate the spectral positions corresponding to the time traces shown on the left, while horizontal lines denote specific delay times for the difference spectra depicted on the right. Spectra at 0.6 ps (black) are compared to the normalized ground state absorption spectra (pink) and fluorescence (light blue) converted into stimulated emission spectra^{3,4}.

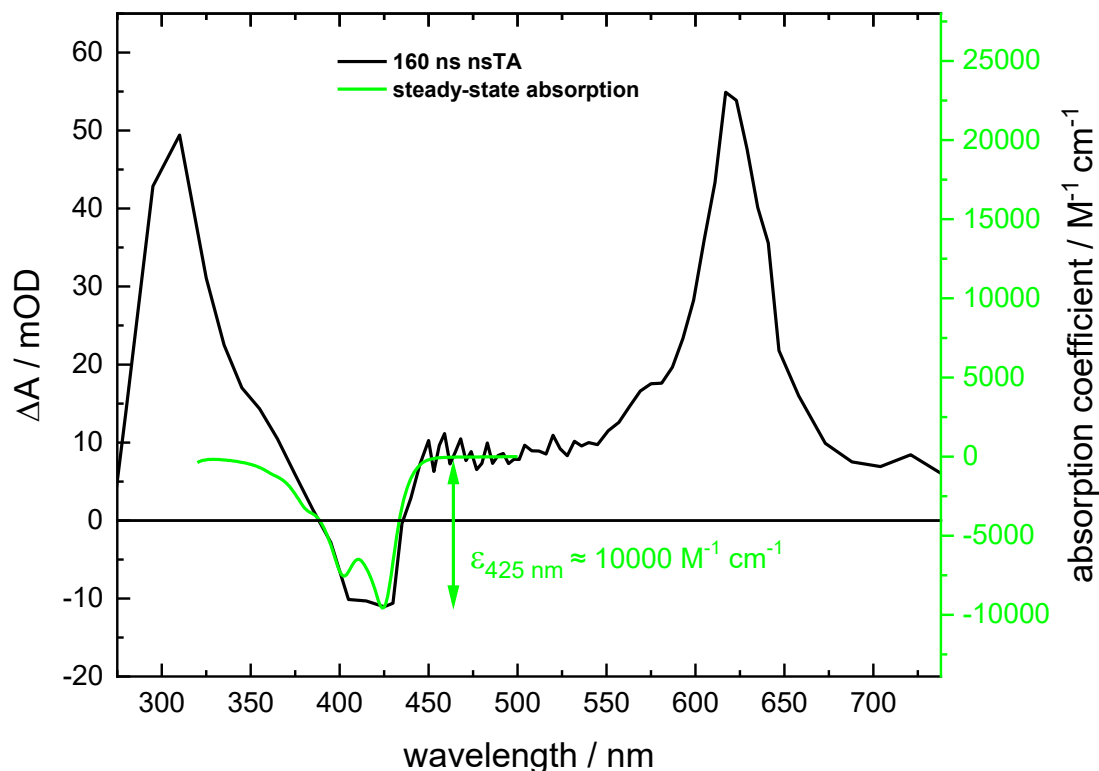


Figure S13: Nanosecond transient absorption spectrum of NMA-OMeF (0.02 mM) in THF (black). The steady-state absorption coefficient spectrum (green) was flipped, shifted, and scaled to fit into the ground state bleach.

The triplet quantum yield was determined by a relative method detailed in ref.⁵. Thioxanthone in methanol was used as a reference⁶. Both, the sample and the reference, were measured under the same conditions. The method requires difference absorption coefficients $\Delta\epsilon_{S,Ref}(\lambda)$ of the sample and the reference. These coefficients were obtained from the respective difference absorption spectra $\Delta A_{S,Ref}(\lambda)$ and the ground state spectra $A_{S,Ref}(\lambda)$. The ground state spectra were aligned with the respective ground state bleaches (see Figure S13), so that the ground state absorption can serve as a “ruler”. With this coefficient and the difference absorption $\Delta A_{S,Ref}$, the triplet quantum yield ϕ_T was computed *via* eq. (S1),

$$\phi_T = \frac{\Delta A(\lambda)}{\Delta \varepsilon(\lambda)} \cdot \frac{1}{c^* \cdot d} = \frac{\Delta A(\lambda)}{\Delta \varepsilon(\lambda)} \cdot \frac{\Delta \varepsilon_{Ref}(\lambda)}{\Delta A_{Ref}(\lambda)} \cdot \phi_T^{Ref}. \quad (S1)$$

The yield of the reference ϕ_T^{Ref} amounts to 0.6⁶. For the computation, a probe wavelength λ of 617 nm was employed. The triplet quantum yield of NMA-OMeF in THF was determined to be $\phi_T = 0.14 \pm 0.02$.

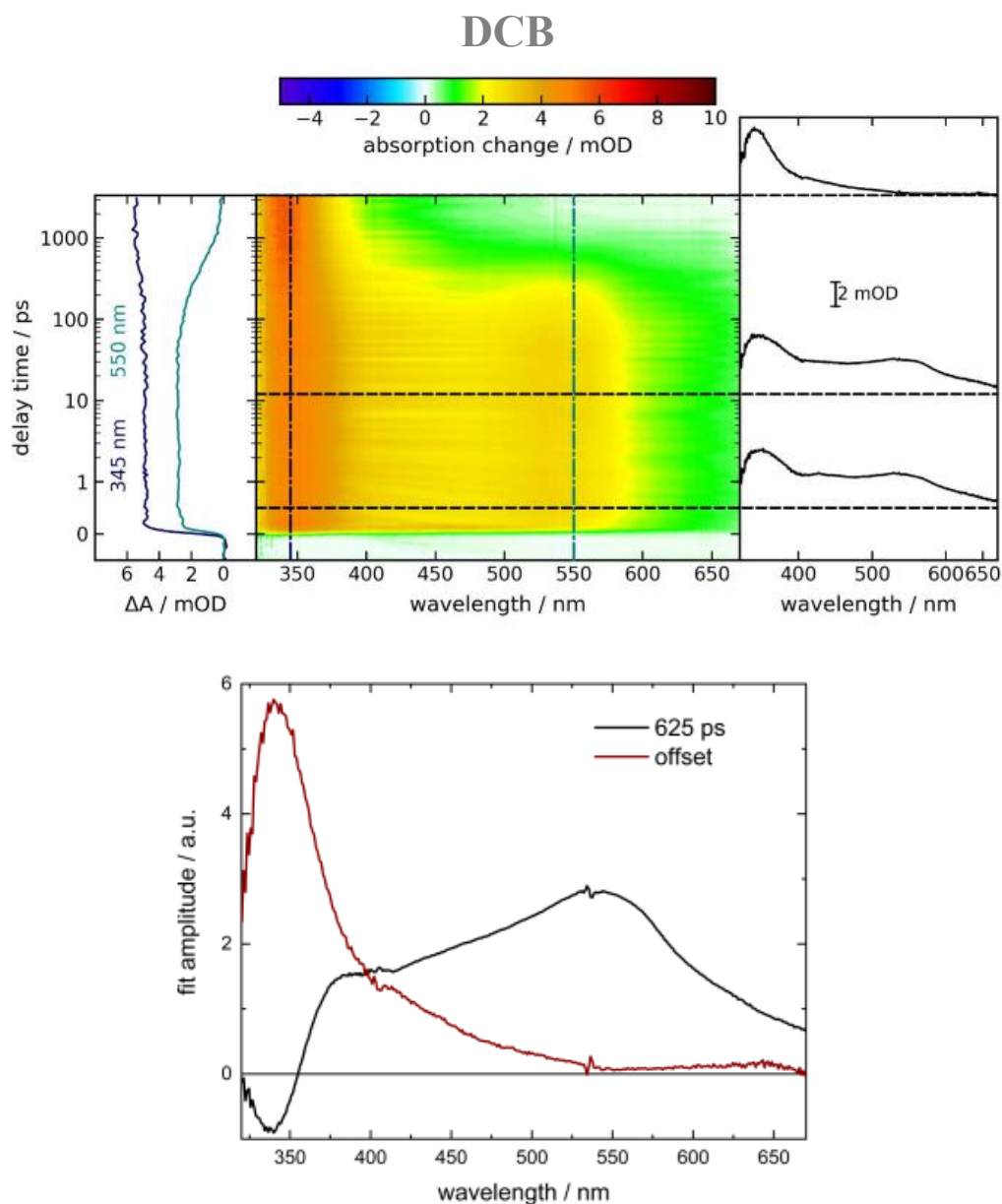


Figure S14: Femtosecond transient absorption measurement for DCB (0.1 M) in THF. The excitation was tuned to 266 nm. Top: In the central contour representation, the color-coded signal indicates the difference absorption. The vertical lines denote the spectral positions for the time traces depicted on the left, while the horizontal lines indicate the position of the transient spectra presented on the right. Bottom: Decay associated difference spectra (DADS) of the global fit analysis with one exponential decay component (625 ps, black) and an offset (brown). The black DADS represents the decay of the S_1 and the population of the triplet state.

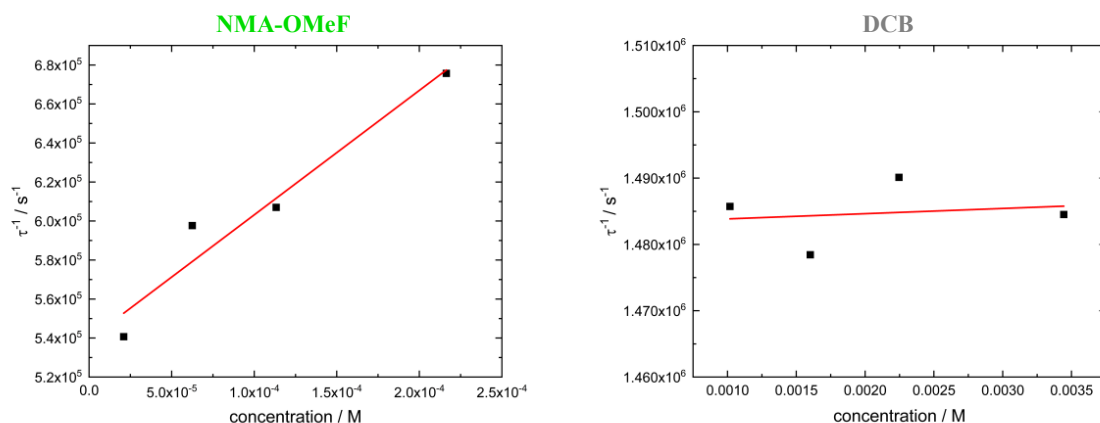


Figure S15: Dependence of the rate constant of the triplet decay τ_T^{-1} versus the concentration of the respective solution in THF. Left, NMA-OMeF (concentrations varied from ~ 0.02 mM to 0.2 mM); Right, DCB (concentrations varied from ~ 1 mM to 3.4 mM). Experimental results in black, the red solid line represents a linear fit.

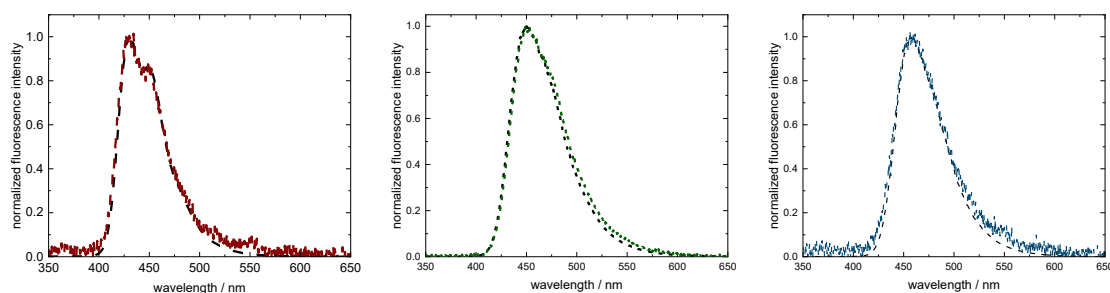


Figure S16: Comparison of the emission spectra of the prompt fluorescence (dashed black line) and the additional fluorescence contribution (colored) resulting from the use of the sensitizer. No differences are discernible in the spectra, indicating that the emission involves the same state. In red: NMA-dF at 315 ns, in green: NMA-OMeF at 565 ns and in blue: NMA-dOMe at 470 ns.

Table S2: Vertical excitation energies (DFT/MRCI) in eV of NMA at different geometries.

State	Geometry				
	S ₀	S ₁ ($\pi\pi^*$)	S ₂ ($n\pi^*$)	T ₁ ($\pi\pi^*$)	T ₂ ($n\pi^*$)
S ₀	0	0.12	0.23	0.1	0.25
S ₁ ($\pi\pi^*$)	3.43	3.31	3.44	3.3	3.45
S ₂ ($n\pi^*$)	3.78	3.71	3.34	3.58	3.33
T ₁ ($\pi\pi^*$)	2.82	2.74	2.72	2.66	2.73
T ₂ ($n\pi^*$)	3.6	3.55	3.21	3.43	3.19
T ₃ ($\pi\pi^*$)	3.62	3.57	3.49	3.52	3.52
T ₄ (mixed)	3.66	3.66	3.75	3.65	3.78

Table S3: Vertical excitation energies (DFT/MRCI) in eV of NMA-dF at different geometries.

State	Geometry				
	S ₀	S ₁ ($\pi\pi^*$)	S ₂ ($n\pi^*$)	T ₁ ($\pi\pi^*$)	T ₂ ($n\pi^*$)
S ₀	0	0.12	0.25	0.10	0.26
S ₁ ($\pi\pi^*$)	3.29	3.16	3.32	3.15	3.32
S ₂ ($n\pi^*$)	3.75	3.69	3.29	3.58	3.28
T ₁ ($\pi\pi^*$)	2.62	2.53	2.55	2.47	2.56
T ₂ ($n\pi^*$)	3.58	3.53	3.16	3.43	3.14

Table S4: Vertical excitation energies (DFT/MRCI) in eV of NMA-OMeF at different geometries.

State	Geometry				
	S ₀	S ₁ ($\pi\pi^*$)	S ₂ ($n\pi^*$)	T ₁ ($\pi\pi^*$)	T ₂ ($n\pi^*$)
S ₀	0	0.15	0.22	0.12	0.22
S ₁ ($\pi\pi^*$)	3.22	3.08	3.23	3.07	3.23
S ₂ ($n\pi^*$)	3.78	3.76	3.33	3.65	3.31
T ₁ ($\pi\pi^*$)	2.53	2.42	2.46	2.36	2.46
T ₂ ($n\pi^*$)	3.56	3.58	3.63	3.52	3.64
T ₃ ($\pi\pi^*$)	3.62	3.61	3.21	3.51	3.18
T ₄ ($\pi\pi^*$)	3.65	3.63	3.48	3.59	3.49

Table S5: Vertical excitation energies (DFT/MRCI) in eV of NMA-dOMe at different geometries.

State	Geometry					
	S ₀	S ₁ ($\pi\pi^*$)	S ₂ ($n\pi^*$)	T ₁ ($\pi\pi^*$)	T ₂ ($n\pi^*$)	T ₃ ($\pi\pi^*$)
S ₀	0	0.11	0.24	0.09	0.25	0.11
S ₁ ($\pi\pi^*$)	3.05	2.92	3.09	2.91	3.09	2.98
S ₂ ($n\pi^*$)	3.76	3.7	3.32	3.62	3.32	3.73
T ₁ ($\pi\pi^*$)	2.41	2.3	2.38	2.25	2.39	2.33
T ₂ ($n\pi^*$)	3.4	3.33	3.48	3.3	3.5	3.23
T ₃ ($\pi\pi^*$)	3.57	3.54	3.2	3.47	3.18	3.57
T ₄ ($\pi\pi^*$)	3.56	3.52	3.38	3.49	3.41	3.48

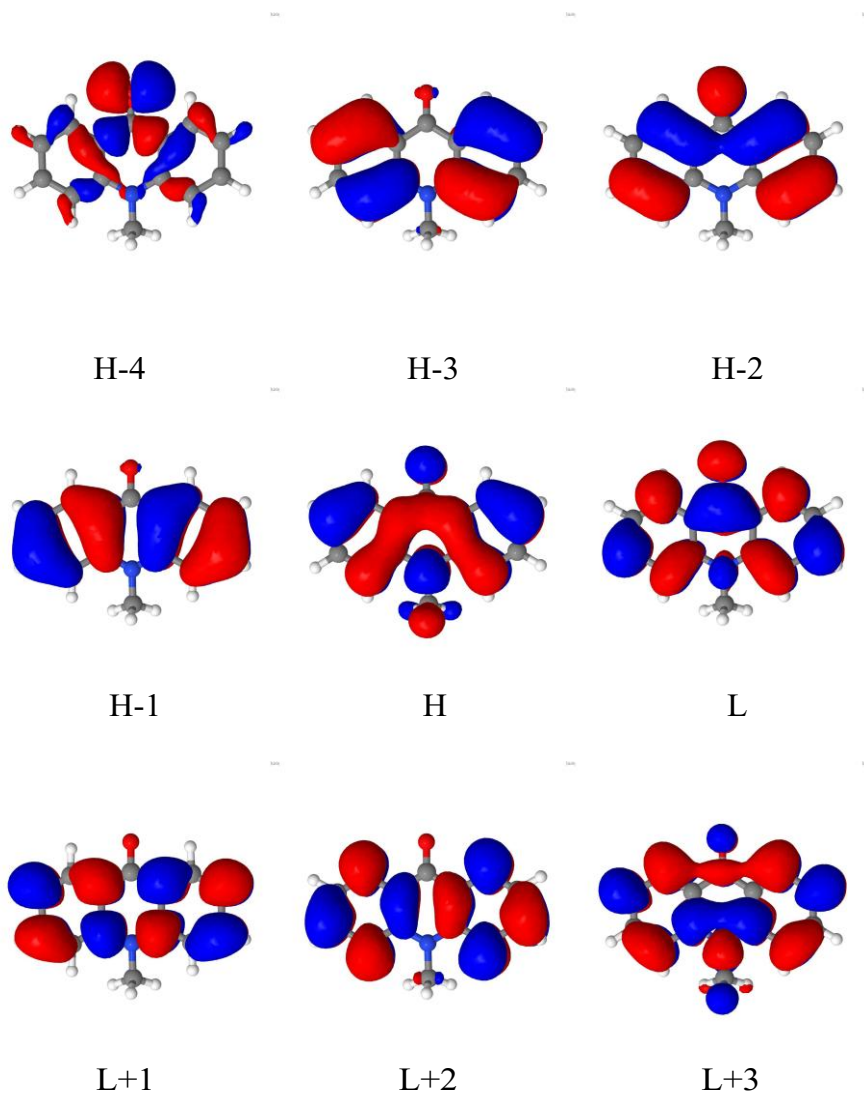


Figure S17: MOs of NMA (BH-LYP functional, the S_0 geometry).

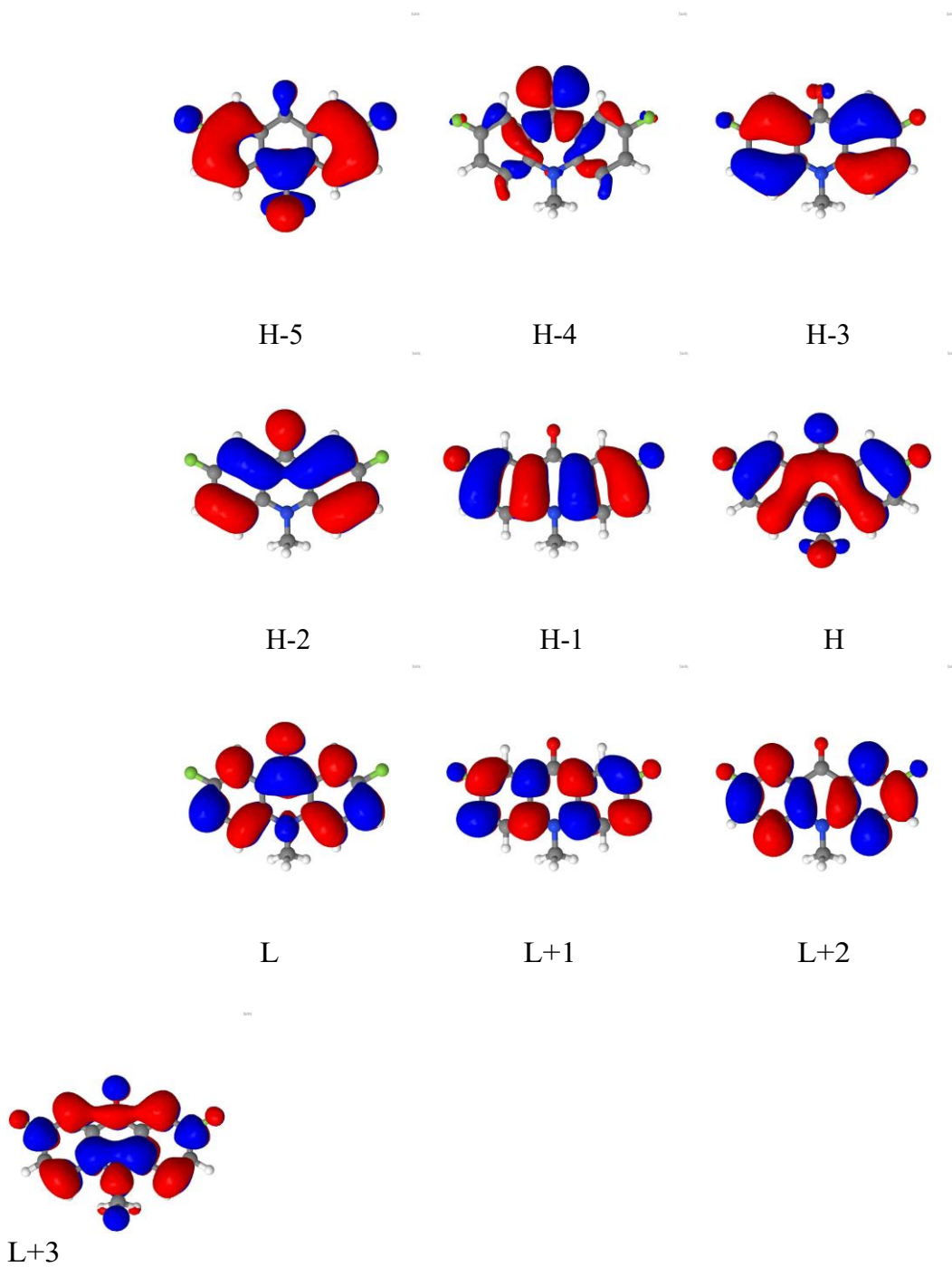
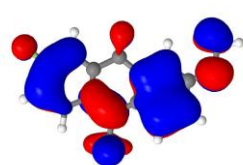
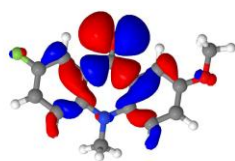


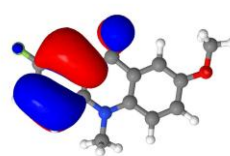
Figure S18: MOs of NMA-dF (BH-LYP functional, the S_0 geometry).



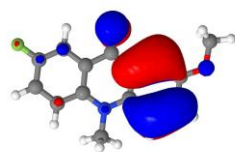
H-5



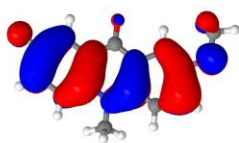
H-4



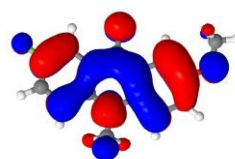
H-3



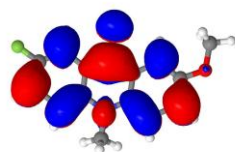
H-2



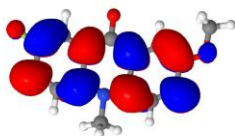
H-1



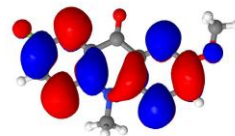
H



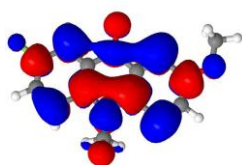
L



L+1

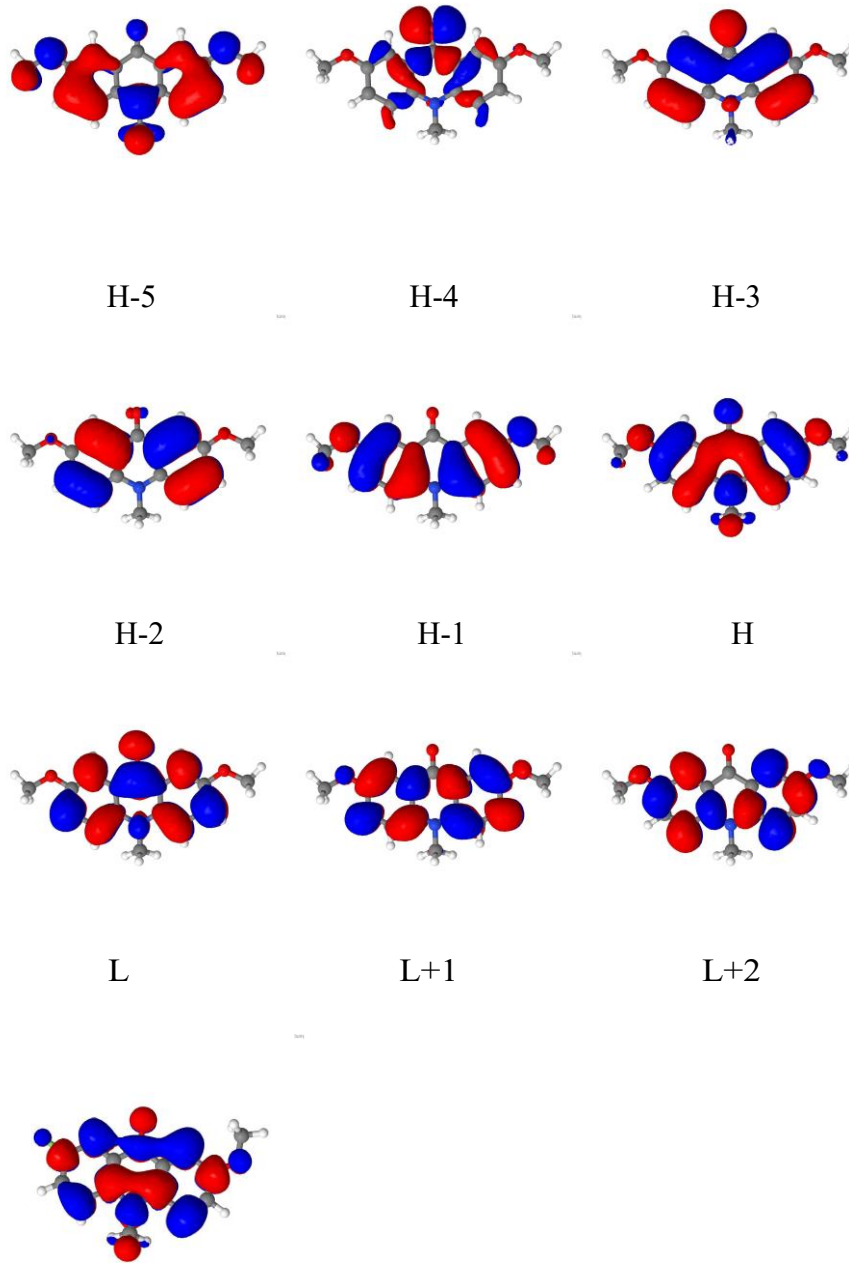


L+2



L+3

Figure S19: MOs of NMA-OMeF (BH-LYP functional, the S_0 geometry).



L+3

Figure S20: MOs of NMA-dOMe (BH-LYP functional, the S_0 geometry).

Table S6: Calculated spin-orbit matrix elements (SOME) of the NMAs in THF.

SOME / cm^{-1}	NMA	NMA-dF	NMA-OMeF	NMA-dOMe
rISC $T_2 \rightarrow S_1$	16.47	16.64	15.95	13.16
ISC $S_1 \rightarrow T_2$	12.33	13.03	11.96	10.53

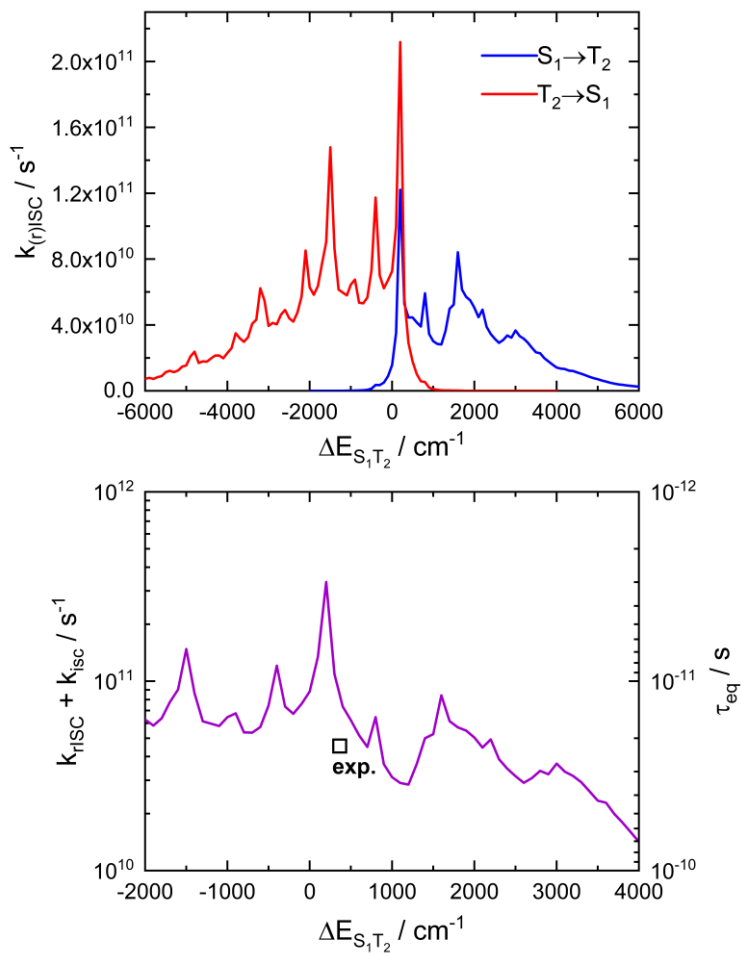


Figure S21: Calculated rate constants of the ISC (blue, top panel), rISC (red, top panel) as well as their sum (left y axis) and $\tau_{eq} = \frac{1}{k_{ISC} + k_{rISC}}$ (right y axis) (purple, bottom panel) as a function of the energy gap between the S_1 and the T_2 state ($\Delta E_{S_1T_2}$) of NMA. The experimentally determined value is shown with a black square. Negative values of $\Delta E_{S_1T_2}$ imply that the T_2 state is energetically above the S_1 state.

1. Y. Maegawa, N. Mizoshita, T. Tani and S. Inagaki, *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20**, 4399-4403.
2. P. Kancharla, R. A. Dodean, Y. Li, S. Pou, B. Pybus, V. Melendez, L. Read, C. E. Bane, B. Vesely, M. Kreishman-Deitrick, C. Black, Q. Li, R. Sciotti, R. Olmeda, T.-L. Luong, H. Gaona, B. Potter, J. Sousa, S. Marcsisin and J. Kelly, *Journal of Medicinal Chemistry*, 2020, **63**, 6179-6202.
3. O. Peterson, J. Webb, W. McColgin and J. Eberly, *Journal of Applied Physics*, 1971, **42**, 1917-1928.
4. A. Deshpande, A. Beidoun, A. Penzkofer and G. Wagenblast, *Chemical Physics*, 1990, **142**, 123-131.
5. A. Reiffers, C. Torres Ziegenbein, A. Engelhardt, R. Kühnemuth, P. Gilch and C. Czekelius, *Photochemistry and Photobiology*, 2018, **94**, 667-676.
6. T. Villnow, G. Ryseck, V. Rai-Constapel, C. Marian and P. Gilch, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2014, **118**, 11696-11707.

Targeted Fluorescence Enhancement of Acridones by Hydrogen

Bonding in Solution and Solid State

Matthias Jantz¹, David Klaverkamp¹, Benedikt Bendel², Takin Haj Hassani Sohi³, Martin Polko³, Lennart Bunnemann⁴, Tobias Böhmer⁵, Markus Putscher⁵, Christel M. Marian⁵, Constantin Czekelius^{4*}, Vera Vasylyeva^{3*}, Markus Suta², and Peter Gilch^{1*}

¹Institut für Physikalische Chemie, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, 40225 Düsseldorf, Germany

²Anorganische Photoaktive Materialien, Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, 40225 Düsseldorf, Germany

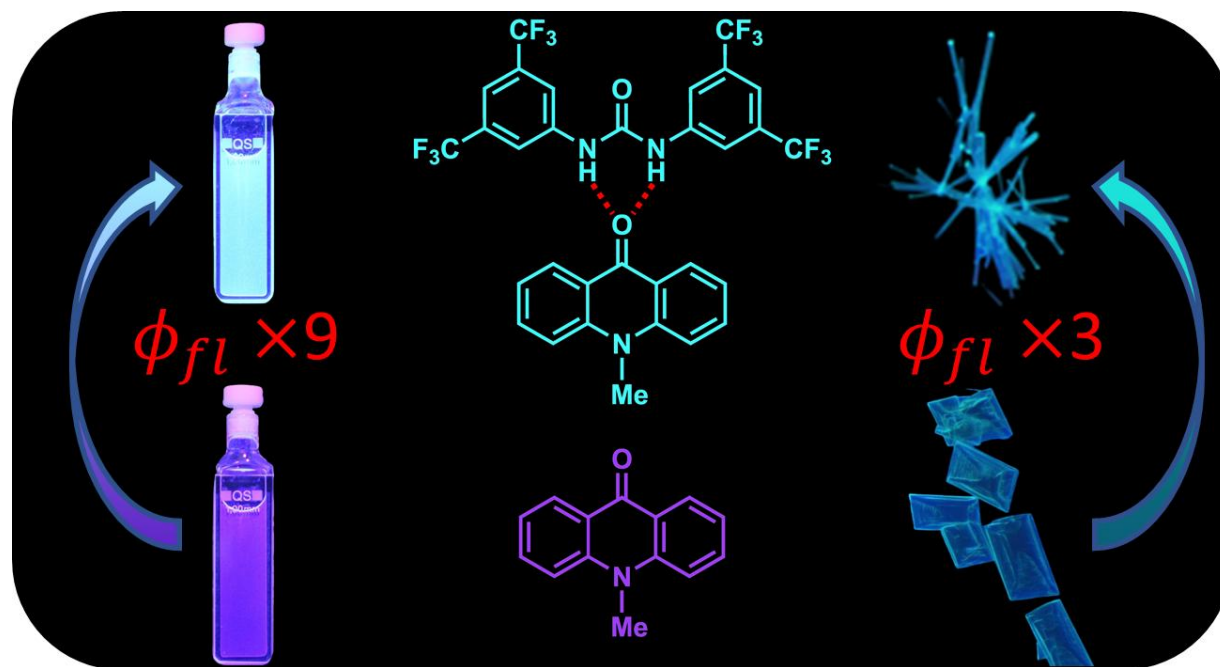
³Molecular Crystal Engineering, Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, 40225 Düsseldorf, Germany

⁴Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, 40225 Düsseldorf, Germany

⁵Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, 40225 Düsseldorf, Germany

*Corresponding authors' e-mails: constantin.czekelius@hhu.de, vera.vasylyeva-shor@hhu.de
and gilch@hhu.de

ABSTRACT



The fluorescence of many aromatic carbonyl compounds is strongly enhanced by protic solvents. Yet, not all applications allow for protic surroundings. Employing steady state and time-resolved spectroscopy it is shown that *N*-methyl-acridone (NMA) forms a hydrogen-bonded conjugate with urea derivatives (Schreiner's catalyst, SCat). In toluene solution, the hydrogen bonding results in a 9-fold increase of the fluorescence quantum yield. As evidenced by X-ray crystallography, NMA and SCat form a co-crystal featuring a 3-fold increased fluorescence quantum yield. It further exhibits sharper fluorescence bands. By the aid of quantum-chemical computations, the increased fluorescence quantum yields are attributed to an energetic up-shift of $n\pi^*$ states.

INTRODUCTION

Luminescence is a key property of many biologically or technologically relevant organic compounds. Following photo-excitation, charge recombination, or chemiexcitation, light is emitted as fluorescence or phosphorescence depending on the corresponding spin states.¹ Examples include the green fluorescent protein (GFP),²⁻⁶ flavin mononucleotide binding proteins (FbFP),⁷⁻¹⁴ dyes which are used in fluorescence microscopy¹⁵⁻²¹ or OLED displays.²²⁻²⁹ Herein, the overall application efficiency depends on luminescence quantum yields and decay times, color purity, and potential degradation pathways that affect the long-time durability of a dye.³⁰ Therefore, for optimization, the photophysical characterization of these compounds is of utmost importance and commonly relies on the measurement of temperature-dependent steady-state and time-resolved absorption and emission spectra.³¹ These measurements typically employ homogeneous, very dilute solutions in suitable solvents for highest isotropy and minimal artefacts such as aggregation-induced phenomena.^{32, 33} This way, modification and fine-tuning of the electronic situation in a molecule by suitable substituents can be investigated with high precision and compared with high-level quantum chemical calculations on an isolated chromophore.^{34, 35} However, surprises are very often encountered when such optimized candidates are put to the test in the actual application or device.³⁶⁻³⁹ For example, pure polar or non-polar solvents rarely mimic the situation of a dye in a solid matrix used in OLEDs.^{24, 30, 40-48} Likewise, binding of a luminescent molecule in a protein is mediated by numerous non-covalent interactions, among which hydrogen-bonding plays the most pivotal role.⁴⁹⁻⁶⁷ This directed interaction has two effects in general. First, the energy of all molecular orbitals, with non-negligible contributions from atomic orbitals at the corresponding H-bond donor or acceptor, is substantially altered. For example, aromatic carbonyl compounds feature

dark $n\pi^*$ -transitions which have a huge impact on their fluorescence quantum yields.⁶⁸ $n\pi^*$ States that are energetically accessible from a bright $^1\pi\pi^*$ state usually result in small fluorescence quantum yields. Hydrogen bonding to the oxygen atom of the carbonyl moiety can energetically lift the $n\pi^*$ states and thereby increase the fluorescence quantum yield by orders of magnitude (Figure 1). Second, hydrogen bonding of a dye in the solid state can reduce or modulate chromophore-chromophore interactions and thereby suppress undesired spectral broadenings and quenching effects.⁶⁹⁻⁷¹

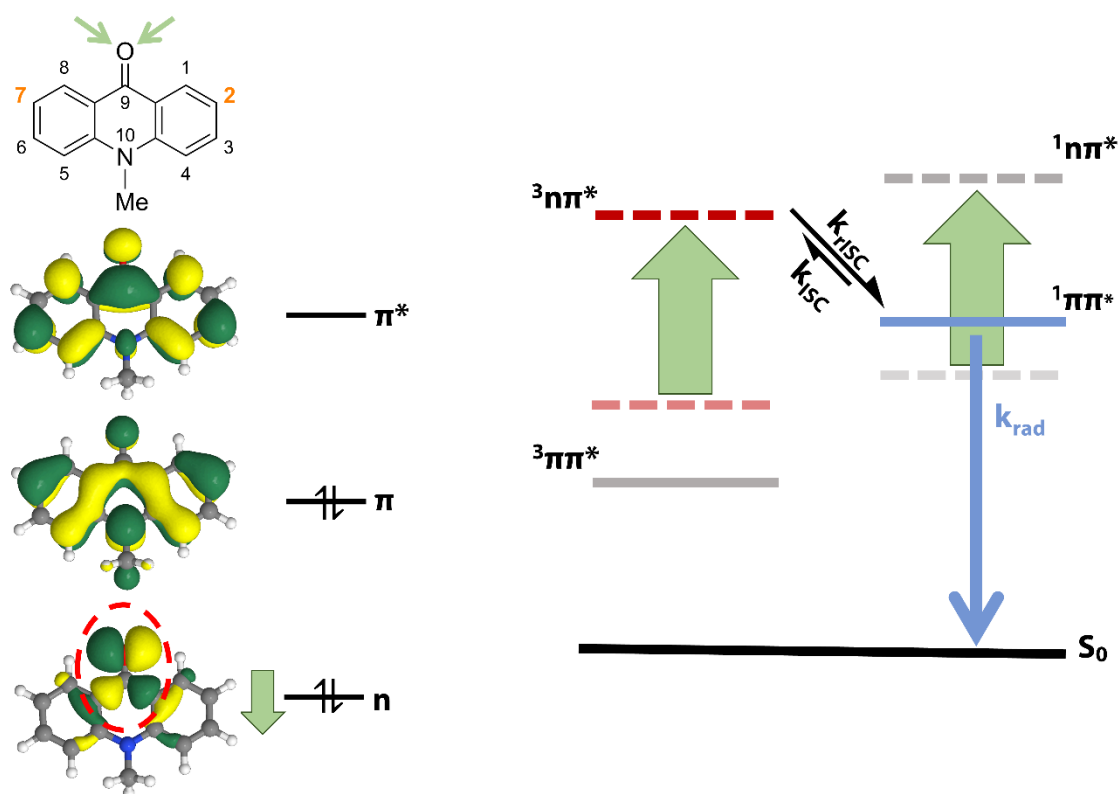


Figure 1: Illustration of the expected impact of hydrogen bond donors at the carbonyl moiety on the NMA excitation energies. The depiction of the molecular orbitals on the left (adapted from ref. ⁷²) indicates that the n -orbital (encircled in red) is predominately affected by hydrogen bonds.

In this contribution, we present a study aiming at an in-depth understanding on the impact of hydrogen bonding on the luminescence properties of acridones (to avoid hydrogen bond donation by the acridone itself, *N*-methyl-acridone (NMA) is studied here). NMA behaves like a

“prototypical” aromatic carbonyl. Its fluorescence quantum yield ϕ_f is strongly solvent dependent and peaks in protic solvents.⁷³ The yields increase approximately with the hydrogen donor strength. The importance of hydrogen bonding for this effect was underscored by experiments on acridone water clusters in the gas phase.⁷⁴ The addition of only one water molecule boosts the fluorescence quantum yield ϕ_f by two orders of magnitude. Notably, absorption and fluorescence of NMA exhibit only weak solavtochromism⁷⁵ which is in line with the local character of the bright $\pi\pi^*$ excitation (see molecular orbitals in Figure 1), in strong contrast to chromophores with charge transfer excitations (see e.g. ⁷⁶). Under suitable conditions, acridones undergo reverse intersystem crossing (rISC) from a higher triplet state ($T_{n\geq 2}$) to the bright $^1\pi\pi^*$ one (Figure 1).^{77, 78} This HIGHrISC process is particularly interesting for OLED applications as it can convert triplet excitation generated by electron-hole recombination into fluorescence emission. This way, 100% of electrical energy can be harvested theoretically in contrast to the 25% limit of common fluorescence emitters. For effective HIGHrISC, the $T_{n\geq 2}$ state should be slightly higher in energy than the $^1\pi\pi^*$ state. As previously shown by some of us, this can be achieved by the attachment of +M substituents at positions 2 and 7 (Figure 1, highlighted in orange) which lower the $^1\pi\pi^*$ state energy.^{77, 78} Here, hydrogen bonding by a urea derivative is shown to increase the fluorescence quantum yield *via* up-shifting $n\pi^*$ states by the introduction of hydrogen bonds and simultaneously slightly down-shifting the $\pi\pi^*$ states. The approach is operative in solution and solid state. A comparison of the spectroscopic properties of the urea-acridone co-crystal with an acridone crystal reveals reduced chromophore-chromophore interactions in the former. Spectroscopic features as well as X-ray crystallography are corroborated by quantum chemical computations.

RESULTS AND DISCUSSION

Effect of Hydrogen Bonding on NMA in Solution

Urea derivatives were selected as hydrogen bond donors since they were shown to strongly interact with carbonyl compounds in organocatalysis studies.⁷⁹⁻⁸³ Several urea derivatives (1,3-bis(2-ethylhexyl)urea, 1,3-diphenylurea, and 1,3-bis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]urea (Schreiner's Catalyst, SCat) were tested. SCat showed the most promising results and was, thus, chosen for this study.

To investigate the impact of SCat on the absorption and emission properties of NMA in solution, we conducted a titration experiment in the aprotic, non-polar solvent toluene. The total concentration of NMA (free and bound) was kept constant while the total concentration of SCat was increased between the measurements. NMA is expected to form a hydrogen bond to SCat and according to the law of mass, the fraction of coordinated NMA ought to increase with the total SCat concentration (eq. S3). In the absence of SCat, NMA dissolved in toluene absorbs in the near ultraviolet range. The absorption band lowest in energy shows a pronounced vibronic progression with peaks at 396 nm and 378 nm and a shoulder at 358 nm (Figure 2a, purple). The absorption coefficient maximum is $\epsilon = (10831 \pm 169) \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ for the longest wavelength vibronic peak. The corresponding emission occurs in the range from ~375 nm to 525 nm with maxima at 406 nm, 427 nm and a shoulder at 462 nm displaying a mirror image-type relation to the respective absorption band.⁸⁴ A 0-0 energy of around 3.10 eV (25000 cm^{-1}) and a Stokes shift of only 0.077 eV (620 cm^{-1}) can be derived. The observation of a vibronic fine structure in both the absorption and emission bands as well as the very low Stokes shift are related to the rigidity of the acridone molecules. With the Strickler-Berg approach,^{85, 86} a radiative rate constant (k_r) for NMA of $7.79 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ was derived from the spectra. The fluorescence quantum yield of NMA in toluene was measured using

coumarin 102 ($\phi_{fl} = 0.764$ in air-saturated ethanol)⁸⁷ as a reference. Yields of $\phi_{fl} = 0.063 \pm 0.01$ and 0.061 ± 0.01 in deoxygenized and air-saturated solutions were obtained. *Via* the partial ground state recovery in a femtosecond transient absorption experiment (Figures S2 and S3), the triplet quantum yield ϕ_T of NMA was determined to be ~ 0.9 .

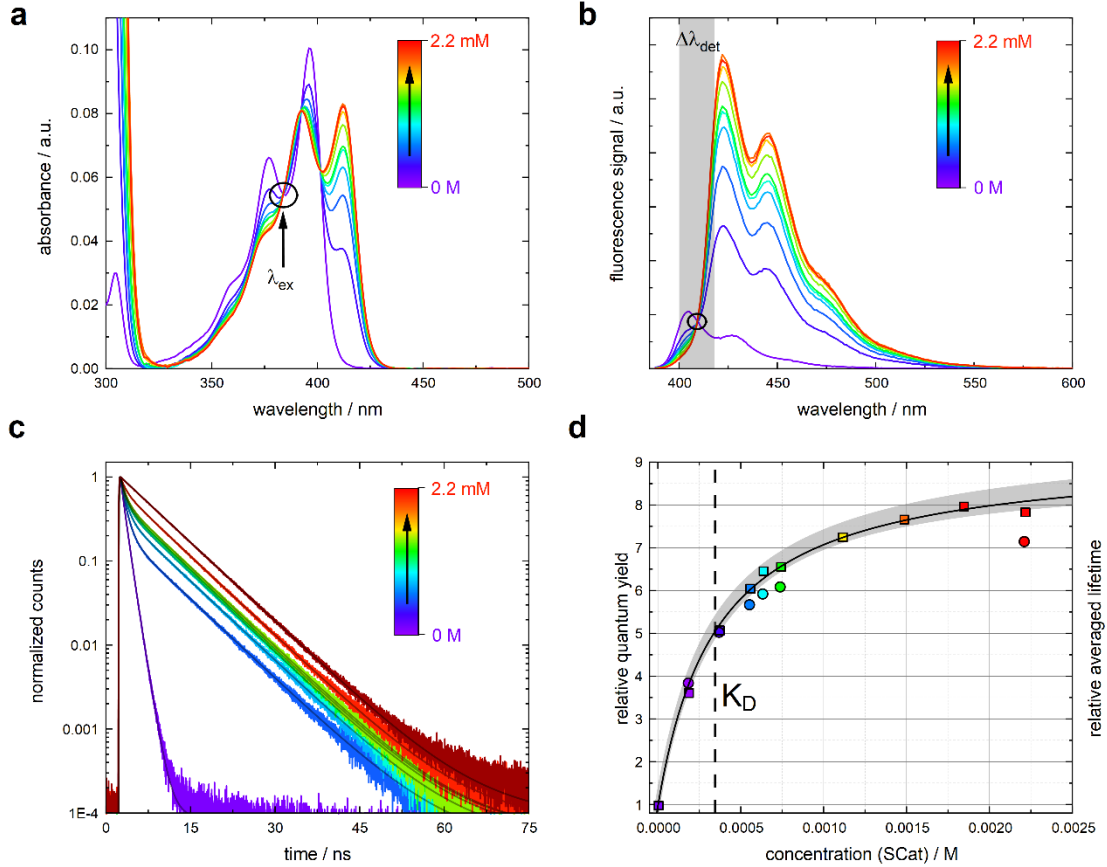


Figure 2: Influence of the addition of SCat on the absorption and emission of NMA (9.3 μM) in toluene. The different SCat concentrations are color-coded from purple (0 mM) to red (2.2 mM). Steady state absorption (a) and emission spectra (b) of NMA are plotted for various SCat concentrations. The excitation wavelength (λ_{ex}) at the isosbestic point at 373 nm is highlighted. The emission spectra were recorded with an excitation and emission bandpass of 1 nm. Fluorescence decay traces (c) for excitation at 383 nm (colored) and 412 nm (2.2 mM SCat, dark red). The detection bandpass ($\Delta\lambda_{det}$) centered at 410 nm is highlighted with a grey rectangle in the emission spectra. The solid lines are representing the fits. Relative quantum yields (squares) and relative averaged lifetimes (circles) *versus* the SCat concentration (d). The increase in the relative quantum yield is fitted with a 1:1 binding model.^{88, 89} The grey area around the fit show the 0.95 confidence band. The fitted K_D value ($K_D = 3.46 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) is marked with a black, dashed line.

When SCat is added to the NMA solution, differences in the absorption spectrum become clearly visible. A new absorption at 412 nm rises with increasing SCat concentration while the absorption peaks below 400 nm concomitantly decrease (Figure 2a). Isosbestic points at 383 nm, 391 nm, and 401 nm are detected. This observation indicates that two distinct species are present. Clear differences in the emission spectra also become visible with increasing SCat concentration. The emission maximum undergoes a bathochromic shift from 405 nm to 422 nm (Figure 2b). In addition, the vibrational progression becomes more pronounced. The coordinated form features a 0-0 energy of 2.98 eV ($\sim 24000\text{ cm}^{-1}$) and a Stokes shift of 0.086 eV ($\sim 690\text{ cm}^{-1}$). For each SCat concentration, a fluorescence spectrum was recorded and referenced to the spectrum of the native NMA. These referenced integrals were then plotted *versus* the corresponding concentration of added SCat (Figure 2d, squares). The result shows that for the highest addition of SCat, an enhancement in fluorescence quantum yield by a factor of ~ 8 was observed. We contribute this to the formation of a hydrogen bonded NMA $\cdots$ SCat complex. This was corroborated by a ^1H NMR experiment (Figure S6). The fluorescence titration data was fitted with a 1:1 binding model^{88, 89} (eq. S10). This model is in very good agreement with the obtained data and provides a dissociation constant $K_D = (3.46 \pm 0.31) \cdot 10^{-4}\text{ M}$ as well as an increase in the fluorescence quantum yield ϕ_f by a factor of 9.20 ± 0.17 for the fully coordinated NMA (i.e. extrapolated to infinite SCat concentration). This K_D value translates into a standard Gibbs free energy ΔG_D^0 for the dissociation of $19.8 \pm 0.2\text{ kJ/mol}$. Involving the molar volume of the contact pair (for details see SI) the enthalpic contribution ΔH_D^0 can be estimated to be 22.6 kJ/mol . As nominally two hydrogen bonds form, the average enthalpy change per bond amounts to 11.3 kJ/mol . This is in the expected range for dissociation energies of hydrogen bonds ($8 - 167\text{ kJ/mol}$).⁹⁰

The fluorescence decay of NMA in the absence of SCat was fitted with a triexponential trial function and allows to determine an average (amplitude-weighted) decay time of 0.867 ns. There are two major components of ~ 700 ps (relative amplitude of 0.6) and ~ 1.1 ns (amplitude of 0.4). The third component exhibits a decay time above 10 ns with a very low amplitude of 0.0001. Since the fluorescence of NMA features single-exponential decays in other solvents, e.g. THF,⁷⁸ this behavior was further investigated using frequency- and time-resolved emission spectroscopy. The obtained decay-associated spectra (DAS) for the two major components are very similar to each other and to the steady state spectrum (Figure S5). Compared to the steady-state spectrum, the one obtained for the short decay time (~ 700 ps) is not shifted while the one obtained for the longer decay time is slightly broadened and bathochromically shifted by 0.022 eV (~ 180 cm⁻¹). Their similarity indicates that the two contributions originate from similar electronic structures. The DAS for the longest decay component (~ 10 ns) features a different spectral pattern which is significantly bathochromically shifted by 0.294 eV (~ 2370 cm⁻¹) (Figure S5). We tentatively assign this component to either NMA excimers or impurities. However, due to its small amplitude it does not substantially contribute to the overall fluorescence signal.

When SCat is added to the NMA solution an additional decay component of ~ 6.9 ns arises. The amplitude of this component rises with increasing SCat concentration (Figure 2c and Table S1). Exciting the solution with the highest SCat concentration at 412 nm (at that wavelength the coordinated form absorbs almost exclusively, Figure 2a), a nearly single-exponential decay with a time constant of ~ 6.9 ns is observed (Figure 2c, dark red). Therefore, we assign the longer decay component to the coordinated form and the shorter ones to free NMA. These shorter time constants slightly depend on the SCat concentration. They increase from 0.71 to 0.76 ns and from 1.09 to 1.53 ns. In the time-resolved measurement, the detection bandpass covers different fractions of the

fluorescence spectra of the free and coordinated form (Figure S1). This leads to an underrepresentation of the amplitude of the long-lived species. Thus, a correction factor must be introduced (eq. S9). A plot of the corrected, relative (to the one in absence of SCat), average decay times *versus* concentration (Figure 2d, circles) reveals that they follow the same trend as the relative fluorescence quantum yields.

To elucidate the impact of hydrogen bonding on the dark states and non-radiative transitions of NMA (not accessible from fluorescence measurements) we performed femtosecond transient absorption (fsTA) measurements on solutions of NMA and NMA...SCat in toluene. As for thioxanthone in methanol⁹¹ and for NMA in THF,⁷⁸ a reduction of the stimulated emission (SE) for NMA in toluene with a time constant τ_{eq} of 56 ps is observed (Figure S4). As discussed in detail in ref.⁹¹, this reduction can be assigned to an equilibration between the $^1\pi\pi^*$ and $^3n\pi^*$ states. The analysis further yields the equilibrium constant $K_{ST} = \frac{[^3n\pi^*]}{[^1\pi\pi^]}$ of 0.63 which translates into an energy of 0.012 eV ($\sim 100\text{ cm}^{-1}$) by which the $^3n\pi^*$ is above the $^1\pi\pi^*$ one (eq. S11 and S12 and Figure S4). For NMA in the presence of Scat, no such reduction was found, which indicates that the $^3n\pi^*$ state is no longer in close energetic proximity (see Discussion). Additionally, no formation of a triplet state was observed in the time window of the measurement (up to 3 ns).

Effect of Hydrogen Bonding in NMA Co-Crystals

We demonstrated that the fluorescence quantum yield of acridones can be enhanced *via* hydrogen bond donors in solution. To study the effect in the solid state, co-crystals of NMA and SCat were grown and their crystal structure and photophysical behavior were investigated.

The obtained white bulk micro-crystalline material displays a new powder pattern, distinctively different from the starting compounds (Figure 3). A comparison of experimental powder X-ray diffraction (PXRD) pattern with the simulated PXRD from the single-crystal X-ray analysis confirms the targeted NMA $\cdots$ SCat co-crystal phase formation and its purity. Rietveld analysis of an X-ray powder diffraction pattern of NMA $\cdots$ SCat also showed phase purity of the prepared co-crystalline sample (Table S4 and Figure S8).

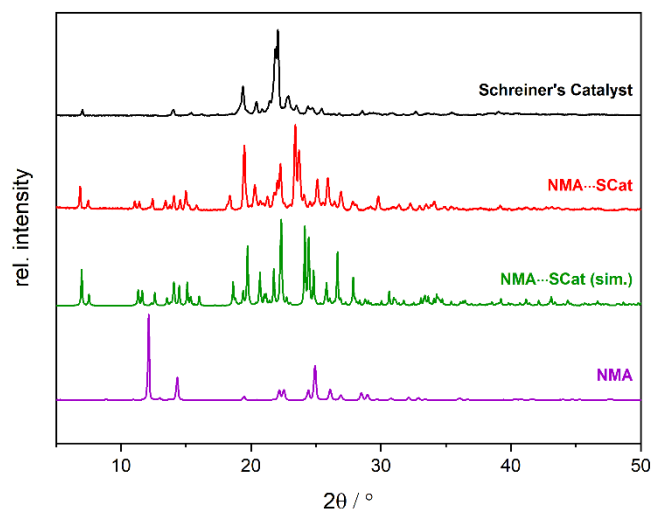


Figure 3: Comparison of PXRD data of powdered NMA $\cdots$ SCat co-crystals with the starting materials NMA and SCat ($\text{Cu } K\alpha$, $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$) at 298 K. The simulated PXRD pattern from single crystal structure data acquired at $T = 150 \text{ K}$ is included. For Rietveld refinement, see SI.

NMA $\cdots$ SCat crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ (no. 2) with $Z' = 1$ in a 1:1 ratio of the two components. The key intermolecular interaction present in the co-crystal is a bifurcated hydrogen bond between the carbonyl group of NMA and the urea group of the SCat entity ($\text{N2-H2}\cdots\text{O1}$: $2.842(2) \text{ \AA}$, $\text{N3-H3}\cdots\text{O1}$: $2.828(2) \text{ \AA}$) (Figure 4d). Those hydrogen bonds have different lengths

indicating slight asymmetrical concomitance. The described bifurcated N-H $\cdots$ O=C hydrogen bond replaces a comparable interaction present in the SCat structure, also reported here (Figure S7 and S9).

Viewed along the carbonyl group of NMA, the NMA and SCat units are arranged at a twist angle of 35° (Figure 4c) which results from the molecular structure of the co-former. The steric hindrance of the SCat ring fragments disallows a co-planar arrangement of both NMA and SCat units. Centroid ring $\pi\cdots\pi$ distances of NMA molecules in NMA $\cdots$ SCat are measured to be 4.1366(9) Å, substantially longer than those observed in the pure NMA crystal at 3.6709(13) Å (CCDC Identifier: 1453140, Refcode NMACRO11).⁹² It should be noted that the stacking interactions in the NMA crystal structure mentioned above (Refcode NMACRO11) are given as a distance of two geometric centers of the selected aromatic rings which differ from the reported distances of the deposited NMA crystal structure^{92, 93} where the shortest atomic C $\cdots$ C spacings were measured. In the crystal structure of the chromophore, the NMA molecules are oriented in the same direction and stack just slightly off-set with direct $\pi\cdots\pi$ overlay of the aromatic rings. The stacks are closely packed to give a columnar crystal architecture. In contrast, a significant alteration of the stacking arrangement is observed in the NMA $\cdots$ SCat co-crystal. Herein, each two NMA molecules are organized in a parallelly displaced fashion by means of a sandwich-like arrangement giving the shortest $\pi\cdots\pi$ distance of over 4 Å. The sandwiches are slipped along the *a* axis to form a NMA ribbon. Those are separated from each other by SCat molecules which are stacked to form 1D columns. These structural features including the formation of hydrogen bonds between NMA and SCat moieties lead to more isolated chromophores in the solid state and weakening of chromophore-chromophore interactions.

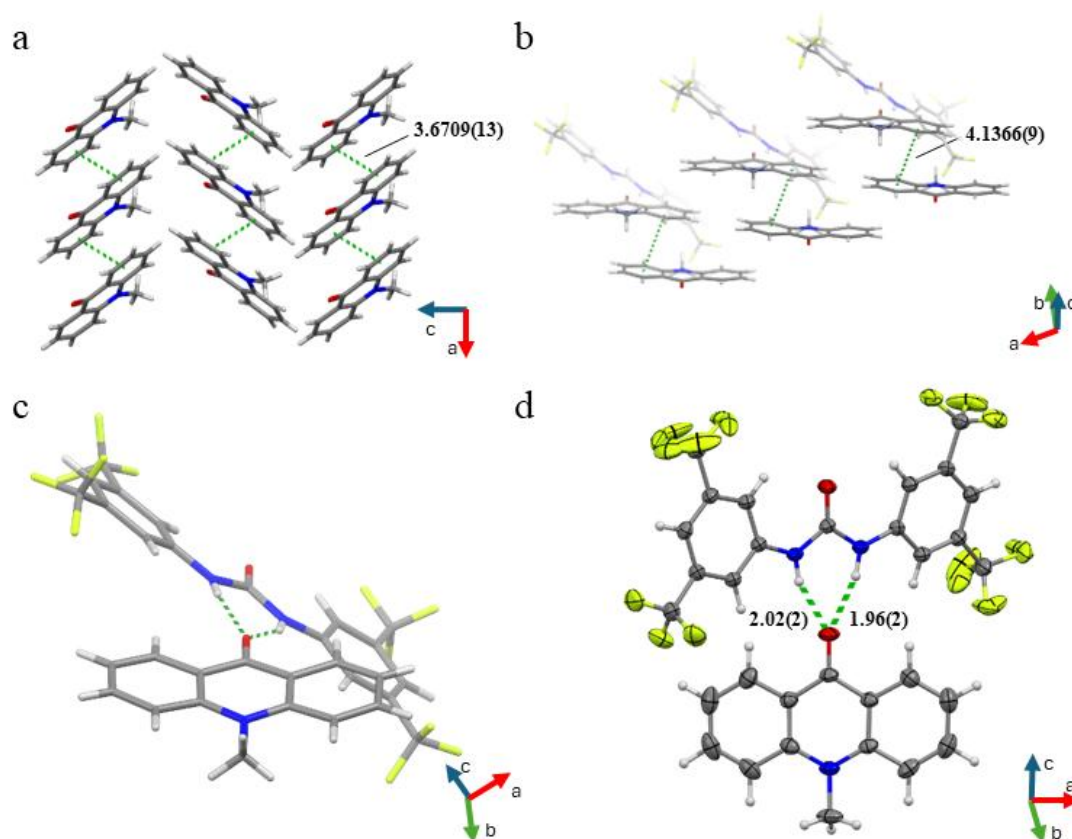


Figure 4: (a) Crystal packing of NMA (Refcode NMACRO11, CCDC Identifier: 1453140)⁹² with herringbone stacking arrangement and $d_{\text{centroid}} \cdots d_{\text{centroid}}$ of 3.6709(13) Å. (b) NMA...SCat co-crystal with NMA molecules in sandwich arrangement ($d_{\text{centroid}} \cdots d_{\text{centroid}}$ of 4.1366(9) Å) being parallelly displaced along the *a* axis and slipped along the *c* axis. (c) View at the hydrogen bonded NMA...SCat entity along the *c* axis with a twist angle of 35°. (d) Strong intermolecular N2-H2...O1 (D-H...A 2.02(2) Å, D...A 2.842(2) Å) and N3-H3...O1 (D-H...A 1.96(2) Å, D...A 2.828(2) Å) hydrogen bonds in NMA...SCat co-crystal. Intermolecular interactions and distances are shown in green dashed lines.

IR spectra additionally confirm the formation of the new hydrogen bond in NMA...SCat (Figure S10). The C=O stretching vibration of NMA shows a redshift by $\sim 18 \text{ cm}^{-1}$, whereas the originally hydrogen-bonded carbonyl group of pure SCat is distinctively blue-shifted by 54 cm^{-1} , indicating that no hydrogen bond is formed by the urea C=O group in the co-crystal. In fact, in the binary system no strong intermolecular interactions of this moiety are found. Concurrently, the broad N-H stretching vibrations in the co-crystal show similar bathochromic shifts in the $3400\text{--}3200 \text{ cm}^{-1}$

region. These correlate with the reported shifts of the vibrational band for similar interaction modes in co-crystal environment.⁹⁴

To trace the impact of the hydrogen bonding between NMA and SCat on the electronic structure in the solid state, spectroscopic properties of crystalline NMA and NMA...SCat co-crystals were analyzed at different temperatures ($T = 81$ K and 298 K, Figure 5). At room temperature, the excitation spectrum of solid NMA upon monitoring the emission at 500 nm shows broadened bands peaking at 427 nm and 303 nm with limited fine structure, which is common for densely packed dyes in solids. Solid NMA strongly emits in the green spectral range with a broad, almost featureless emission band at 492 nm resulting in a Stokes shift of 0.459 eV (~ 3700 cm⁻¹) and CIE coordinates⁹⁵ of (0.24, 0.36). The absolute fluorescence quantum yield ϕ_{fl} of crystalline NMA was determined to be 0.18 ± 0.02 (Table 1).

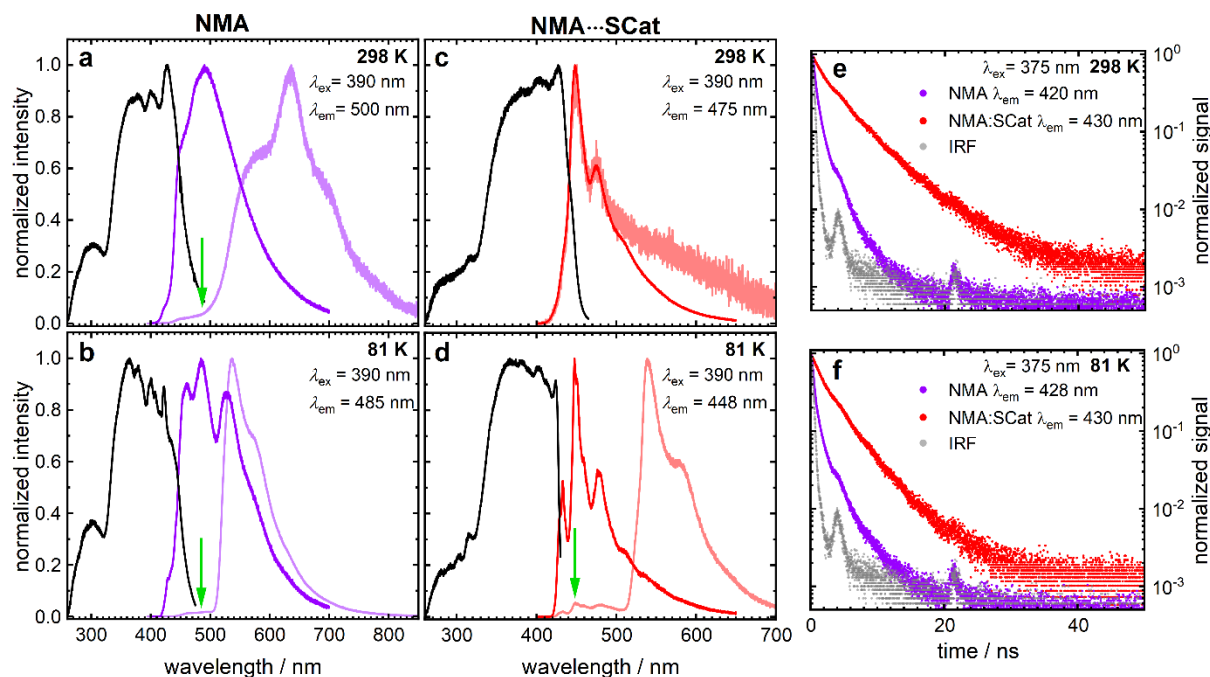


Figure 5: Excitation (black) and emission spectra of NMA (violet) at 298 K (a) and 81 K (b) and NMA...SCat (red) at 298 K (c) and 81 K (d). The emission after a 1 ms delay is depicted in the corresponding lighter color. The green arrows mark the fluorescence contribution to the late emission. The luminescence decay for NMA and NMA...SCat at 289 K and 81 K are depicted in (e) and (f) respectively. The detected emission corresponds to the shortest measured lifetimes. The

resulting lifetimes are depicted in Tables S5-S8. The excitation and emission wavelengths are shown in the corresponding figures.

Interestingly, crystalline NMA also displays phosphorescence peaking at 635 nm, which can be detected using time-gated spectroscopy with a 1 ms delay. These observations are in good agreement with earlier reports on the fluorescence and phosphorescence for crystalline NMA.⁹³ Spectral measurements at $T = 81$ K reveal a better resolved fine structure in the luminescence spectra. While the spectral position of the fluorescence is barely affected by the temperature decrease, the time-delayed signal shows a strong blueshift upon temperature decrease and the corresponding emission becomes much narrower. The enhanced signal-to-noise ratio at lower temperatures shows that the state responsible for the phosphorescence experiences less non-radiative decay. Time-resolved photoluminescence studies at 81 K and room temperature confirm that interpretation (Figure S12 and Tables S9 and S10).

The excitation spectra of co-crystallized NMA...SCat have a similar appearance as the respective spectra in solid-state NMA and are broad and featureless (Figures 5 and S13). In contrast, the emission spectra of the co-crystal reveal crucial differences with respect to the NMA crystal. Both at room temperature and 81 K, the fluorescence bands are hypsochromically shifted ($\lambda_{max} = 448$ nm) and are narrower with much more pronounced vibronic fine structure. The CIE coordinates⁹⁵ are (0.17, 0.18) at room temperature. The co-crystal spectra share common features with the spectra obtained from dissolved NMA...SCat (Figure 2). The absolute fluorescence quantum yield of the co-crystal NMA...SCat increases substantially to $\phi_{fl} = 0.61 \pm 0.02$ compared to the quantum yield of solid NMA ($\phi_{fl} = 0.18 \pm 0.02$, see above). Also, the longer intensity-weighted average decay times in NMA...SCat ($\langle\tau\rangle = 4.7$ ns at room temperature) compared to solid NMA ($\langle\tau\rangle = 1.3$ ns at room temperature) confirm these findings. For both samples and temperatures, multi-exponential and wavelength-dependent decay patterns are observed (Figure S11 and Tables S5-S8) as it is often

the case for organic solids.^{96, 97} From the spectral and temporal properties, it becomes evident that co-crystallization of NMA with SCat has two beneficial effects. On the one hand, it suppresses chromophore-chromophore interactions as evidenced by sharper fluorescence spectra. On the other hand, the co-crystallization with SCat and the subsequent hydrogen bond formation raises the energy of the $^{1,3}n\pi^*$ states and thus limits non-radiative deactivation of the emissive $^1\pi\pi^*$ state by ISC, similar to the findings in solution.

The urea complex formation also impacts the delayed emission of NMA. At room temperature, there is still a substantial contribution in the spectral range of the fluorescence band with an additional shoulder at around 540 nm. That signal may be related to room temperature phosphorescence with a much smaller strength relative to the phosphorescence signal of crystalline NMA. The absolute phosphorescence quantum yield at room temperature could not be measured within achievable measurement accuracy with the integrating sphere and must be very low, in line with a decreased triplet quantum yield ϕ_T . That redshifted emission becomes much more intense upon cooling to $T = 81$ K. From the maxima of the anticipated fluorescence and phosphorescence bands, singlet-triplet energy gaps of $\Delta E_{S_1T_1} = (0.52 \pm 0.05)$ eV (crystalline NMA) and $\Delta E_{S_1T_1} = (0.47 \pm 0.05)$ eV (NMA...SCat co-crystal) are estimated, which makes thermally activated delayed fluorescence (TADF) an improbable mechanism for the presence of the fluorescence signal at millisecond delays. According to the crystal structure data, the closest distance between NMA moieties in the NMA...SCat co-crystal is 4.1366 Å (Figure 4b). A possible explanation for this result is the diffusion of triplet excitons within the solid and subsequent triplet-triplet annihilation (TTA). Similar features can be found in powdered NMA and have been reported by Hamzehpoor *et al.*⁹³ before. This mechanism seems to be more prominent at room temperature, which implies temperature-dependent exciton diffusion within the solid. Another noteworthy feature is the

unusual observation that the average decay times in the ns domain tend to decrease upon cooling from $T = 298$ K to $T = 81$ K (Table 1) in the co-crystals. This could be related to a more complex excited state landscape but will require more extensive future investigations that were out of scope of this work.

Table 1: Spectroscopic properties of NMA and NMA...SCat crystals at 298 K and 81 K. Enclosed are the emission maxima under steady-state conditions (λ_{em}) and after the 1 ms delay ($\lambda_{em,gated}$), the intensity-weighted average lifetime of the fluorescence ($\langle\tau_{fl}\rangle$) and phosphorescence ($\langle\tau_{ph}\rangle$) at the stated emission wavelength, the absolute fluorescence quantum yield (ϕ_{fl}) and the singlet-triplet energy gap ($\Delta E_{S_1T_1}$).

	NMA		NMA...SCat	
	298 K	81 K	298 K	81 K
λ_{em} / nm	492	484	448	448
$\lambda_{em,gated} / \text{nm}$	635	537	448	539
$\langle\tau_{fl}\rangle / \text{ns}$	1.3 @ 420 nm	1.9 @ 428 nm	4.7 @ 430 nm	3.4 @ 430 nm
$\langle\tau_{ph}\rangle / \text{ms}$	36.5 @ 635 nm	538.6 @ 535 nm	143.1 @ 448 nm	882.7 @ 540 nm
ϕ_{fl}	0.18 ± 0.02	-	0.61 ± 0.02	-
$\Delta E_{S_1T_1} / \text{eV}$	0.57 ± 0.05	0.52 ± 0.05	-	0.47 ± 0.05

Quantum Chemistry

To gain an in-depth understanding of the effect of hydrogen bonding to NMA we performed (TD)DFT (geometries) and DFT/MRCI (transition energies) calculations. The effect of the solution surrounding was considered *via* the PCM model. QM/MM calculations were performed to model the crystal environment (Figure 6). The results of the quantum chemical calculations support and rationalize the experimental findings.

NMA was investigated with and without coordination by Schreiner's catalyst. For NMA in toluene, the computations yield the following sequence of excited states: The lowest excited singlet state is of $^1n\pi^*$ character and features a 0-0 energy of 3.19 eV. The next singlet state lies 0.05 eV higher (at 3.24 eV) and is of $^1\pi\pi^*$ character. Its computed 0-0 energy compares favourably with the

experimental value of 3.10 eV. The computed radiative rate constant amounts to $k_r = 7.7 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ which is in excellent agreement with the value derived by the Strickler-Berg analysis of the spectra ($k_r = 7.79 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$). The lowest triplet state ($^3\pi\pi^*$) lies at 2.58 eV ensued by the one ($^3n\pi^*$) at 3.03 eV (Figure 7). The computed singlet-triplet gap for the $\pi\pi^*$ states amounts to 0.66 eV, which is close to the value of 0.57 eV (value for NMA crystal). According to the computations, the $^{1,3}n\pi^*$ states are slightly lower in 0-0 energy than the $^1\pi\pi^*$ state. As elaborated on in a recent study on NMA in THF,⁷⁸ such a sequence of excited states is in conflict with a nanosecond fluorescence decay. This leads to the conclusion that the applied quantum chemical approach slightly underestimates the $n\pi^*$ energies (by ~ 0.2 eV). Taking this aspect into account, the most likely non-radiative decay path for photo-excited NMA involves an equilibration between the $^1\pi\pi^*$ and $^3n\pi^*$ state within a few tens of picoseconds (Figure S4). The rapid equilibration is in line with the El-Sayed-allowed character of the transition. The time constant for the equilibration was computed relying on the experimentally derived energy gap between the $^1\pi\pi^*$ and $^3n\pi^*$ state (0.012 eV). The computation afforded rate constants for ISC of $k_{ISC} 1.9 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ and for rISC of $k_{rISC} = 2.4 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ in the Franck-Condon approximation. Via $\tau_{eq} = \frac{1}{k_{ISC} + k_{rISC}}$ these values translate into a time constant τ_{eq} of the equilibration of 23 ps. This is in fair agreement with the experimental value (56 ps). Equilibrated states mostly decay by a $^3n\pi^* \rightarrow ^3\pi\pi^*$ IC transition. Such a pathway explains the high triplet yield of NMA in toluene ($\phi_T \approx 0.9$).

The geometries of the electronic ground state of the NMA...SCat complex were regarded in different computed environments. Figure 6 (left) and Figure S14 show overlays of the experimentally determined (X-ray) crystal structure with optimized hydrogen atoms and of the optimized ground state geometries in PCM-simulated toluene and in a QM/MM-simulated

crystalline environment. The overlay shows minor changes and only slightly different orientations of hydrogen bond donor and acceptor towards each other.

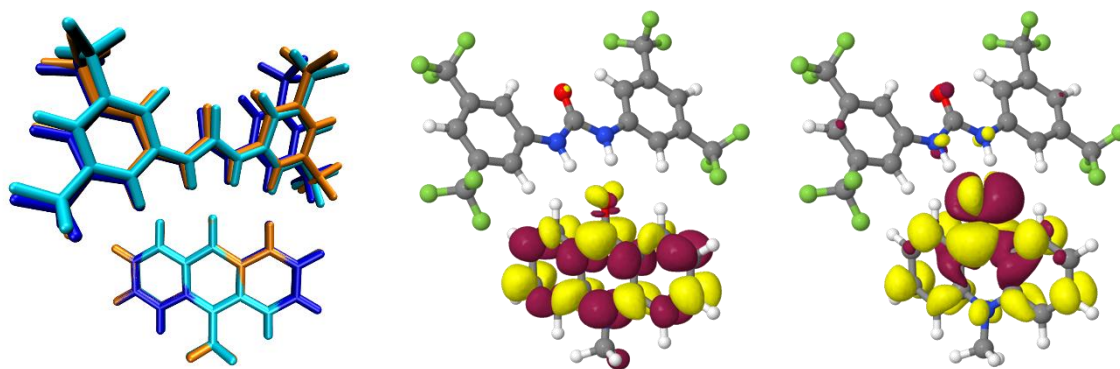


Figure 6: Left: Overlay of the calculated ground-state geometries of NMA...SCat and its crystal structure [PCM toluene (blue), optimized structure in solid state environment (turquoise) and crystal structure with optimized hydrogen atoms (orange)]. The nuclear frames were aligned to NMA. Difference densities (isovalue = ± 0.001 , red = decrease of electronic density; yellow = increase of electronic density) for the lowest excited singlet $1\pi\pi^*$ -state (center) and $1n\pi^*$ -state (right) of NMA...SCat. Geometries and difference densities for the corresponding triplet states differ slightly. Only minute contributions of SCat to the energetically lowest electronic excitations can be made out at the optimized excited-state geometries. Molecular orbitals involved in the transitions are displayed in Figures S15 and S16. Computed at DFT/MRCI-R2016 level of theory [def2-SVP / PBE0 / PCM toluene].

According to the computations, the two hydrogen bonds between NMA and SCat are moderately strong (BSSE-corrected complexation energy of 44 kJ/mol including ZPVE corrections at the PBE0/def2-SVP level of theory). A study by Zheng *et al.*⁹⁸ already showed that hydrogen bonds formed between carbonyl groups and 1,3-bis(trifluoromethyl)phenyl substituted ureas and thioureas tend to be the strongest within the combinations of hydrogen bond donor and acceptor that were investigated. The quantum-chemically determined binding energy of 22 kJ/mol per H-bond can, however, not directly be compared to the value of 11.3 kJ/mol determined experimentally (see above). For a valid comparison, it has to be noted that SCat (which is added in high concentrations to the solution) forms hydrogen bonds with other SCat molecules that have to be

dislodged first before the urea unit can bind to the carbonyl group of NMA. Assuming that SCat forms dimers in toluene solution, similar to the ones observed in the crystalline structure, we obtained a BSSE-corrected complexation energy of 9 kJ/mol (4.5 kJ/mol per H-bond) for the SCat dimer. Subtracting this bond-preparation energy from the bond formation energy yields an association energy of about 18 kJ/mol per H-bond in NMA $\cdots$ SCat. The quantum-chemically determined hydrogen bond strength is still larger than the value derived from the dissociation constant in the experiment, but the value is in the right ballpark. The similarity of computed structures in solution and in the crystalline state is in line with similar increases in the fluorescence quantum yields. This also suggests similar effects of the coordination on the excited state energies. Comparing the 0-0 energies of NMA with and without coordination by SCat (Figure 7), one can conclude that the formation of hydrogen bonds slightly decreases the energy of the lowest excited $\pi\pi^*$ states (by about 0.1 eV). This matches the red-shift observed in the titration experiment (0.12 eV, see Figure 2a, b). The lowest excited $n\pi^*$ states are strongly destabilized (by about 0.5 eV). In fact, the $n\pi^*$ states are raised in energy to such a high extent that they are no longer in close energetic proximity of the lowest-lying bright state and should therefore play no role in the excited state deactivation anymore. The up-shift of the $^3n\pi^*$ state is in line with the absence of an equilibration signature in the fsTA experiment (Figure S4) and decelerates non-radiative processes now involving an El-Sayed-forbidden ISC process ($^1\pi\pi^* \rightarrow ^3\pi\pi^*$) and IC to the ground state. Together with the slightly increased radiative rate constant ($7.7 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \rightarrow 9.4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$), these findings contribute to the rise in fluorescence quantum yield.

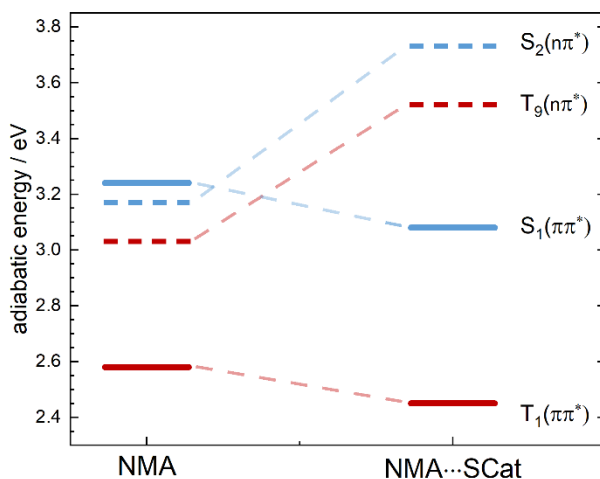


Figure 7: Comparison of ZPVE-corrected adiabatic energies (0-0 energies) of NMA and NMA...SCat (right) computed at DFT/MRCI-R2016 level of theory [def2-SVP / PBE0 / PCM-Toluene] highlighting the effect of hydrogen bonding on the lowest excited $\pi\pi^*$ (solid lines) and $n\pi^*$ states (dashed lines) in the singlet (blue) and triplet regime (red). A strong destabilization of the $n\pi^*$ states and slight stabilization of the $\pi\pi^*$ states is visible. For detailed energy schemes, see Figure S17.

Discussion

NMA is a promising emitter for different types of application as in protic solution it features a high fluorescence quantum yield and can convert triplet excitation into light.⁹⁹ However, its properties in aprotic solutions⁷³ (toluene) and in the solid state⁹³ (crystal) are not optimal since its fluorescence quantum yield ϕ_{fl} is small ($\phi_{fl} = 0.063$) and fluorescence lifetime τ_{fl} ($\tau_{fl} = 1.3$ ns) is short in toluene. This is due to non-radiative deactivation of the $^1\pi\pi^*$ state by ISC to the $^3n\pi^*$ state followed by IC to the lowest triplet state ($^3\pi\pi^*$) resulting in a high triplet yield.^{68, 77, 78} In the NMA crystal the same deactivation pathway seems to be operative as evident by the observation of room temperature TTA and phosphorescence.⁹³

To tailor the emission properties both in solution and solid state a hydrogen bond donor in the form of a urea derivative (SCat) was co-dissolved/crystalized. The titration experiment as well as the crystal structure and the quantum chemical calculations clearly indicate that SCat binds to NMA

by means of hydrogen bonds. The calculated bond lengths and angles are similar to the ones observed in the crystal structure. Based on the observed D-H...A distances the hydrogen bond can be categorized as moderately strong.¹⁰⁰ This is in line with the titration experiment which yields a hydrogen binding energy of ~ 23 kJ/mol (for both bonds, determined *via* the K_a value, see SI). This value is in the same order of magnitude as the one obtained from the quantum chemical calculations (36 kJ/mol for both bonds).

This work has shown that the fluorescence quantum yield of NMA in solution as well as in solid state can be substantially enhanced by adding urea derivatives such as SCat as a hydrogen bond donor. The addition of SCat raises the energy of the $n\pi^*$ states by almost 0.5 eV and thereby suppresses otherwise relevant non-radiative deactivation pathways. This is reflected in an increase of the fluorescence quantum yield ϕ_{fl} by a factor of ~ 9 in solution and ~ 3 in the solid state. Besides that, the addition of SCat in the solid state interferes with the stacking of NMA molecules by placing SCat in a sandwich-like arrangement in between the chromophores (Figure S7). This structural feature increases the centroid ring $\pi\cdots\pi$ distances between NMA molecules from 3.67 to 4.14 Å. This results in more isolated chromophores, shifting the emission towards the deep blue region (450 – 475 nm) while suppressing spectral broadening of the emission bands. Nonetheless, that closest distance of 4.14 Å is still sufficiently small to allow diffusion of triplet excitons within the co-crystal and the possibility of TTA.

For an OLED emitter, not only a high fluorescence quantum yield $\phi_{fl} \sim 1$ is crucial but also its ability to convert triplet excitons into light. For HIGHrISC to be operative, the $^3n\pi^*$ energy must be slightly above the one of the $^1\pi\pi^*$ state to ensure that the majority of the population resides in the bright S_1 state. According to Figure 7, this condition is obviously fulfilled. Yet, there are three reasons why the $^3n\pi^*$ state should not be too high in energy. (i) The state energy defines the

minimum voltage necessary to drive the device.¹⁰¹ Higher energies imply higher input voltages and thereby higher losses. (ii) The triplet energies of embedding matrix molecules need to be higher in energy than the $^3n\pi^*$ state. Matrix molecules with such high triplet energies are scarce.¹⁰² (iii) In the NMA...SCat co-crystal, many triplet states and one singlet charge-transfer state are energetically below the relevant $^3n\pi^*$ state. This will presumably mediate IC transitions to the T₁ state out-competing rISC to the S₁ state. A somewhat weaker hydrogen bond donor (e.g. without CF₃ groups) should lead to a desired smaller upshift of the $n\pi^*$ states. A weaker hydrogen bond donor will lead to less association in solution but should still be able to form a co-crystal with enhanced fluorescence properties and HIGHrISC behavior. Besides that, the multiple hydrogen bond interactions could be used to induce preferential orientation of the emitters. This results in an increase of the electron and hole mobility¹⁰³ as well as a better outcoupling efficiency¹⁰⁴ which are pertaining practical obstacles in the device manufacturing of OLEDs. Consequently, matrix compounds with the ability to form hydrogen bonds with emitters are promising for the rational design of efficient OLEDs with a high color purity.

EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL METHODS

Materials. *N*-Methyl-acridone (NMA, $\geq 98\%$, lot no.: PVQUF-0M) was received from TCI (solution experiments) and from BLDpharm ($\geq 98\%$, lot no.: CMA435, solid state experiments). 1,3-Bis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)urea (SCat, $\geq 98\%$, lot no.: DLL312) was purchased from BLDpharm. Toluene (*p.a.*, lot no.: 2379234), toluene-d₈ (99.6 atom% D, lot no.: MKCM 3696), and ethanol (HPLC grade, lot no.: I1313427 346) were obtained from Sigma Aldrich. Coumarin 102 was purchased from Radiant Dyes Laser & Acc. All chemicals obtained commercially were used as received. All measurements were performed at room temperature ($\sim 20^\circ\text{C}$). To

deoxygenate sample solutions, nitrogen (Air Liquide, 99.999%) was bubbled through.

Titration protocol. To keep the total NMA concentration constant during the titration experiment, the following procedure was applied: A stock solution of NMA in toluene ($A_{410\text{ nm}} \sim 0.05$, $\sim 8\text{ }\mu\text{M}$) was prepared and split into two fractions. To one of them SCat was added resulting in a concentration of 0.22 mM SCat. The titration was conducted by mixing different volumes of each stock solution.

Synthesis of the crystals. Single crystals of the NMA $\cdots$ SCat co-crystal were synthesized *via* liquid-assisted grinding of equimolar amounts of 5 mg (23.89 μmol) NMA and 11.62 mg (23.99 μmol) SCat with 5 μL methanol and zirconium oxide balls in a Retsch MM400 ball mill at 12 Hz frequency for 10 minutes. Clear, colorless, plate-shaped single crystals were obtained by putting the obtained powder in 5 mL methanol and slowly evaporating the solvent. Bragg reflections $2\theta/^\circ$: 14.99, 18.39, 19.50, 22.28, 23.41, 23.70, 25.09, 25.92; IR $/\text{cm}^{-1}$: 3315, 3270, 3120, 3018, 1719, 1579, 1554; TGA / $^\circ\text{C}$: 245 (98% mass loss).

Instrumentation. Steady state absorption spectra of solutions were recorded using a Lambda 1050+ spectrometer from Perkin Elmer GmbH. Emission spectra of liquid samples were measured in right-angle detection mode with a FluoroMax-4 by Horiba Scientific. Cuvettes from Hellma Analytics (Art. No. 117100F-10-40 and Art. No. 111-10-40-QS) were used for all measurements. All spectra were corrected for the spectral sensitivity of the instruments. The 0-0 energies and Stokes shifts were determined by converting the fluorescence spectra from a constant wavelength bandpass to a constant wavenumber bandpass through multiplication by λ^2 .¹⁰⁵ Moreover, the absorption spectra were multiplied by $\tilde{\nu}^{-1}$ and the fluorescence spectra by $\tilde{\nu}^{-3}$ to convert them into the transition dipole moment representation.¹⁰⁶ The 0-0 energies were determined from the intersection between the absorption and fluorescence spectra in this representation, with both

spectra normalized to their respective maxima.

The instrumentation for femtosecond transient absorption spectroscopy has been described detailed previously.¹⁰⁷ Therefore, only a brief overview of the parameters relevant to this study is given here. A 1 kHz Ti:Sa laser amplifier system (Coherent Libra), delivering 800 nm pulses with a duration of 120 fs (full width at half maximum, FWHM), served as a pulse source. To generate the pump pulses, the 800 nm laser was frequency-doubled to 400 nm using a beta-barium borate crystal. The pulse energy was set to 1 μ J. The pump beam featured a diameter of 160 μ m at the sample position. A white light continuum was generated by focusing a part of the fundamental in an eccentrically moved CaF₂ disc. This was used as the probe (100 μ m diameter at the sample position). The relative polarization of both beams was set to the magic angle. The time resolution of the measurements was approximately 150 fs (FWHM of the instrument response function (IRF)). Transient spectra were recorded at 139-time delay settings, spanning from -1 to 1 ps on a linear time scale, and from 1 ps to 3.4 ns on a logarithmic one. For each delay setting, 2000 spectra were recorded, and the data were averaged over four successive delay scans. To eliminate solvent signal contributions and correct for time-zero artifacts, a solvent measurement was conducted. Its signal was subtracted from the one of the solutions after proper scaling.¹⁰⁸ The sample solutions were flown through a silica cell (0.5 mm, custom QX, Hellma Analytics). The excitation volume was continually exchanged with a micro annular gear pump (MZR 4622, HNP Mikrosysteme). All sample solutions were air-saturated. Time constants and decay-associated difference spectra (DADS) were obtained using a global fitting procedure with a multi-exponential trial function convoluted with the IRF (see eq. 1)¹⁰⁹,

$$\Delta A(\lambda, t) = IRF \otimes \sum_{i=1}^n \Delta A_i(\lambda) \cdot e^{-\frac{t}{\tau_i}}. \quad (1)$$

The fit yields a DADS $\Delta A_i(\lambda)$ for each time constant τ_i .

Time-correlated single photon counting (TCSPC) of the solutions was performed with a FT 300 spectrometer from Pico Quant. A supercontinuum laser (EXW-12 with a spectral extension unit EXTEND-UV, NKT Photonics) was used as the excitation source. The repetition rate was set to 4.88 MHz. For emission detection a hybrid PMT detector from Pico Quant was used. The IRF (FWHM of ~ 100 ps) was recorded using a Ludox HS-30 colloidal silica water suspension (Aldrich). Each sample was excited at 383 nm and the emission was detected at 410 nm. The input and output slit widths were set to 2500 – 4000 μm , resulting in detection band passes of 13.5 nm – 21.6 nm to maintain a consistent pile up rate ≤ 0.6 %. For the sample with the highest SCat concentration an additional measurement with excitation at 412 nm, detection at 425 nm, and slit widths of 800 μm (4.3 nm) was performed. The analysis of the lifetime data was conducted using the ChiSurf software.¹¹⁰ The IRF was taken into account *via* convolution with a multi-exponential trial function.

Time-resolved emission spectra of the NMA solution were obtained by measuring fluorescence decays at multiple wavelengths (393 – 525 nm, in 5 nm intervals) using the above-mentioned set up. The excitation wavelength was set to 370 nm and the input and output slit widths were set to 1850 μm , resulting in a detection bandpass of 10 nm. For analyzing the data, a global fit analysis was carried out using multi-exponential decay functions. The finite time resolution was taken into account *via* convolution with a Gaussian (FWHM ~ 100 ps) representing the IRF.¹⁰⁹ From this analysis time constants (τ_i) and corresponding decay-associated spectra (DAS, $S(\lambda, t)$) were obtained (eq. 2),

$$S(\lambda, t) = IRF \otimes \sum_{i=1}^n S_i(\lambda) \cdot e^{-\frac{t}{\tau_i}}. \quad (2)$$

All solid-state luminescence spectra were recorded using a FLS1000 photoluminescence spectrometer from Edinburgh Instruments. It was equipped with a 450 W Xe arc lamp for

excitation, double-excitation and emission monochromators in Czerny-Turner configuration and a thermoelectrically cooled (-20 °C) photomultiplier tube PMT-980 (Hamamatsu). Emission spectra were corrected for the grating efficiency and PMT sensitivity. Excitation spectra were additionally corrected with respect to the lamp intensity. Gated PLE and PL spectra, as well as gated luminescence decay measurements in the ms time range were recorded using a 60 W Xe flashlamp ($\Delta\tau = 1 - 2 \mu\text{s}$ temporal pulse width). For the PLE and PL gated spectra the repetition rate of the flashlamp was 100 Hz. Since no clear 0-0 transitions in the emission spectra could be detected, singlet-triplet energy gaps were estimated from the energy difference of the maxima of the prompt and time-gated/delayed emission spectra. For that purpose, the emission spectra were rescaled on an energy scale by multiplying the spectra with λ^2 .¹⁰⁶ The errors were estimated by one half of the averaged full widths at half maximum of the two emission bands.

Luminescence decay measurements of the solid-state fluorescence were recorded using TCSPC with an EPL-375 laser diode (Edinburgh Instruments, 0.15 mW average output power, 90 ps temporal pulse width) as the excitation source and varying emission wavelength (see SI). The IRF was recorded using barium sulfate (BaSO_4 , 99.998 %, Lot Nr.: R11I025) from Thermo Fischer Scientific. The analysis of the lifetime data was conducted using the ChiSurf software.¹¹⁰

The IRF was taken into account *via* convolution with a multi-exponential trial function. The detection mode for all gated luminescence decay measurements was single-photon multichannel scaling (MCS). The analysis of the lifetime data was conducted using Origin Pro software.¹¹¹

Absolute quantum yields of the luminescence were measured with a BenFlect-coated integrating sphere using the 60 W Xe flashlamp as the excitation source with 370 nm as the excitation wavelength. Temperature-dependent measurements were performed with a Linkam Scientific

THMS600 (*Linkam Scientific*) temperature cell with an accuracy of ± 0.1 °C in the temperature range between -193 °C and 25 °C.

Single crystal data of SCat and NMA...SCat were measured using a Rigaku XtaLAB Synergy-S Diffraction System with Cu-K α ($\lambda = 1.54184$ Å) radiation of a sealed micro-focus X-ray tube and HyPix 6000 photon detector at 149.99(10) K. CrysAlisPRO (CrysAlisPRO, Oxford Diffraction/Agilent Technologies UK Ltd, Yarnton, England) performed cell refinement, data collection and data reduction. Structure solution was carried out by ShelXT¹¹² using *intrinsic phasing* and data refinement was performed by ShelXL¹¹³ with the software package Olex2.¹¹⁴ All the non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters. In NMA...SCat the fluorine atoms at three of the four CF₃-groups are disordered. All the hydrogen atoms were experimentally refined. In the SCat structure ($Z' = 2$) the fluorine atoms at three of the eight CF₃-groups are disordered. The hydrogen atoms bound to the nitrogen atoms were experimentally refined, all remaining hydrogen atoms were calculated. Further crystallographic details are given in Table S3. Details on SCat single crystals are given in SI. Crystal structure data are deposited in the Cambridge Structural Database with the CCDC No. 2434784 (NMA...SCat) and 2446400 (SCat).

Powder X-Ray diffraction data were obtained with a Rigaku MiniFlex at ambient conditions with Cu-K α ($\lambda = 1.54059$ Å) radiation. Data were collected at $\theta/2\theta$ geometry from 5° to 50° with a step size of 0.01° at 5°/min speed.

The X-ray powder diffraction data used for Rietveld refinement was acquired with a Malvern Panalytical X'Pert Pro Pananalytical powder diffractometer equipped with a Cu-K α 1 source ($\lambda = 1.5406$ Å, Ge(220)-monochromator) in Bragg-Brentano geometry and reflection mode. Rietveld refinement was performed with TOPAS 7.13.¹¹⁵

FTIR measurements were performed on a Bruker Tensor 27 FTIR spectrometer with an ATR unit in the range of 4000 cm^{-1} to 550 cm^{-1} .

The CIE coordinates were determined using the respective emission spectra and the ARL Spectral Fitting software.¹¹⁶

Thermal Analysis. Thermogravimetric analysis (TGA) was executed on a Netzsch TG 209 F3 Tarsus in the range from 30 °C to 600 °C with a heating rate of 5 K min^{-1} under a synthetic air/nitrogen atmosphere. TG curves are presented in the Supporting Information Figure S18.

Quantum Chemical Computations. The ground state geometries of all investigated compounds were optimized using the Gaussian 16 program¹¹⁷ package and DFT at the PBE0¹¹⁸ / def2-SVP¹¹⁹ level of theory. TD-DFT was used for the optimization of the excited singlet states. The Tamm-Dancoff approximation was used for the geometry optimization of the excited triplet states. The analytic calculation of harmonic vibrational frequencies was performed using the Gaussian 16 program package. Solvent effects were addressed using the PCM¹²⁰ model and the QM/MM¹²¹ approach. The basis set superposition error (BSSE) of the complexation energy was estimated according to the Boys-Bernardi counterpoise correction scheme.¹²² Due to technical restrictions, the BSSE estimates do not include solvent effects. For the QM/MM computations the geometric parameters of the unit cell were extracted from the available experimental data. A supercell consisting of 350 aggregates of NMA and Schreiner's catalyst was constructed based on the experimental crystal structure. One aggregate (QM region) was optimized within the vicinity of all other molecules (MM region). Subsequently, the surrounding molecules were exported as point charges and used as an implicit crystal environment for all further calculations.

Vertical and adiabatic excitation energies and optical electronic properties were calculated using the DFT/MRCI¹²³⁻¹²⁶ method. 10 excited states were calculated for each singlet and triplet manifold employing BH-LYP¹²⁷ / def2-SVP¹¹⁹ one-particle functions. The R2016¹²⁵ Hamiltonian parametrized for a configuration selection threshold of 0.8 E_h was used. Spin-orbit coupling calculations in atomic mean-field approximation were performed with the SPOCK package.¹²⁸ Vibrationally resolved absorption and emission spectra were computed using the VIBES^{129, 130} program and the recently implemented VH Method.¹³¹ For computing ISC and rISC rate constants with VIBES, the adiabatic Hessian approach was employed.

AUTHOR CONTRIBUTIONS

Conceptualization: C. M. M., C. C., V. V., M. S., P. G. Formal analysis: M. J., D. K. B. B., T. H. H. S., L. B., T. B., M. Pu., C. M. M., M. S. Funding acquisition: M. J., D. K., C. M. M., C. C., M. S., P. G. Investigation: M. J., D. K. B. B., T. H. H. S., M. Po., L. B., T. B., M. Pu. Supervision: C. M. M., C. C., V. V., M. S., P. G. Visualization: M. J., B. B., T. H. H. S., L. B., T. B., M. Pu. Writing – original draft: M. J., D. K., T. H. H. S., T. B., C. M. M., C. C., V. V., M. S., P. G. Writing – review and editing: M. J., D. K. B. B., T. H. H. S., M. Po., L. B., T. B., M. Pu., C. M. M., C. C., V. V., M. S., P. G.

CONFLICT OF INTEREST

There are no conflicts to declare.

DATA AVAILABILITY

The data that supports the findings of this study are available from the corresponding authors upon reasonable request.

ACKNOWLEDGMENTS

We gratefully acknowledge financial support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft (396890929/GRK2482, “MODISC“ and 440366605). David Klaverkamp and Matthias Jantz are grateful for their Kekulé scholarships donated by the Fonds der Chemischen Industrie. The authors also thank the CeMSA@HHU (Center for Molecular and Structural Analytics @ Heinrich Heine

University) for recording the NMR-spectroscopic data and Tom Förster for the acquisition of the absolute quantum yield measurements of the samples with the integrating sphere setup. Markus Suta gratefully acknowledges funding by the “Young College” of the North Rhine-Westphalian Academy of Sciences, Humanities, and the Arts. Max Stremel and Duong Pham Thuy are acknowledged for their help in performing the Rietveld refinement on the X-ray powder diffraction pattern of the powdered NMA···SCat co-crystals. We further thank Philipp Seiffert and Nabil Assahub for performing TG analysis of the samples.

REFERENCES

1. S. Das, A. M. Powe, G. A. Baker, B. Valle, B. El-Zahab, H. O. Sintim, M. Lowry, S. O. Fakayode, M. E. McCarroll and G. Patonay, *Anal. Chem.*, 2012, **84**, 597-625.
2. M. Zimmer, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 759-782.
3. A. Tromans, *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.*, 2004, **5**, 865-865.
4. A. A. Pakhomov and V. I. Martynov, *Chem. Biol.*, 2008, **15**, 755-764.
5. A. Acharya, A. M. Bogdanov, B. L. Grigorenko, K. B. Bravaya, A. V. Nemukhin, K. A. Lukyanov and A. I. Krylov, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 758-795.
6. F. Tian, G. Xu, S. Zhou, S. Chen and D. He, *Analyst*, 2023, **148**, 2882-2891.
7. T. M. Li, J. W. Hook III, H. G. Drickamer and G. Weber, *Biochem.*, 1976, **15**, 3205-3211.
8. P. A. Van den Berg, K. A. Feenstra, A. E. Mark, H. J. Berendsen and A. J. Visser, *J. Phys. Chem. B.*, 2002, **106**, 8858-8869.
9. M. D. Davari, B. Kopka, M. Wingen, M. Bocola, T. Drepper, K.-E. Jaeger, U. Schwaneberg and U. Krauss, *J. Phys. Chem. B.*, 2016, **120**, 3344-3352.
10. E. Romero, J. R. Gómez Castellanos, G. Gadda, M. W. Fraaije and A. Mattevi, *Chem. Rev.*, 2018, **118**, 1742-1769.
11. S. Ko, H. Jeon, S. Yoon, M. Kyung, H. Yun, J.-H. Na and S. T. Jung, *J. Agric. Food. Chem.*, 2020, **68**, 5873-5879.
12. W. Zou, H. N. Nguyen and M. L. Zastrow, *ACS Sens.*, 2022, **7**, 3369-3378.
13. A. Lukacs, P. J. Tonge and S. R. Meech, *Acc. Chem. Res.*, 2022, **55**, 402-414.
14. A. Sharma, P. Verwilt, M. Li, D. Ma, N. Singh, J. Yoo, Y. Kim, Y. Yang, J.-H. Zhu and H. Huang, *Chem. Rev.*, 2024, **124**, 2699-2804.
15. M. Y. Berezin and S. Achilefu, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 2641-2684.
16. P. Sengupta, S. B. Van Engelenburg and J. Lippincott-Schwartz, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 3189-3202.
17. H. M. Kim and B. R. Cho, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 5014-5055.
18. M. Sauer and M. Heilemann, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 7478-7509.
19. H. Li and J. C. Vaughan, *Chem. Rev.*, 2018, **118**, 9412-9454.
20. A. M. Kelley, *Single-Molecule/Entity Spectroscopy*, American Chemical Society, Washington DC, 2023.
21. M. Minoshima, S. I. Reja, R. Hashimoto, K. Iijima and K. Kikuchi, *Chem. Rev.*, 2024, **124**, 6198-6270.
22. H. Sasabe and J. Kido, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 621-630.
23. V. Maria Angela, A. Anjali, D. Harshini and S. Nagarajan, *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2021, **3**, 550-573.
24. G. Hong, X. Gan, C. Leonhardt, Z. Zhang, J. Seibert, J. M. Busch and S. Bräse, *Adv. Mater.*, 2021, **33**, 2005630.
25. H. Jiang, P. Tao and W.-Y. Wong, *ACS Mater. Lett.*, 2023, **5**, 822-845.
26. H. Wang, Y. Yuan, Z. Wang and Y. Wang, *ACS Appl. Eng. Mater.*, 2024, **2**, 781-810.
27. P. Li, W. Li, Y. Zhang, P. Zhang, X. Wang, C. Yin and R. Chen, *ACS Mater. Lett.*, 2024, **6**, 1746-1768.
28. J. M. Dos Santos, D. Hall, B. Basumatary, M. Bryden, D. Chen, P. Choudhary, T. Comerford, E. Crovini, A. Danos, J. De, S. Diesing, M. Fatahi, M. Griffin, A. K. Gupta, H. Hafeez, L. Hämmerling, E. Hanover, J. Haug, T. Heil, D. Karthik, S. Kumar, O. Lee, H. Li, F. Lucas, C. F. R. Mackenzie, A. Mariko, T. Matulaitis, F. Millward, Y. Olivier, Q. Qi, I. D. W.

- Samuel, N. Sharma, C. Si, L. Spierling, P. Sudhakar, D. Sun, E. Tankelevičiūtė, M. Duarte Tonet, J. Wang, T. Wang, S. Wu, Y. Xu, L. Zhang and E. Zysman-Colman, *Chem. Rev.*, 2024, **124**, 13736-14110.
29. L. G. Franca, D. G. Bossanyi, J. Clark and P. L. Dos Santos, *ACS Appl. Opt. Mater.*, 2024, **2**, 2476-2500.
30. A. Monkman, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, **14**, 20463-20467.
31. A. Farokhi, S. Lipinski, L. M. Cavinato, H. Shahroosvand, B. Pashaei, S. Karimi, S. Bellani, F. Bonaccorso and R. D. Costa, *Chem. Soc. Rev.*, 2025.
32. J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley-Interscience, London, 1970.
33. Y. Hong, J. W. Lam and B. Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 5361-5388.
34. A. Reiffers, C. Torres Ziegenbein, A. Engelhardt, R. Kühnemuth, P. Gilch and C. Czekelius, *Photochem. Photobiol.*, 2018, **94**, 667-676.
35. M. K. Kubitz, W. Haselbach, D. Sretenović, M. Bracker, M. Kleinschmidt, R. Kühnemuth, C. A. M. Seidel, P. Gilch and C. Czekelius, *ChemPhotoChem*, 2023, **7**, e202200334.
36. A. F. Rausch, M. E. Thompson and H. Yersin, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 1928-1937.
37. J. Gierschner, J. Shi, B. Milián-Medina, D. Roca-Sanjuán, S. Varghese and S. Park, *Adv. Opt. Mater.*, 2021, **9**, 2002251.
38. J.-M. Lee, C. H. Kang, J. S. Yoo, H. W. Hwang, S. kwang Hong, Y. M. Ha and B.-K. Ju, *Org. Electron.*, 2021, **99**, 106328.
39. G. F. Trindade, S. Sul, J. Kim, R. Havelund, A. Eyres, S. Park, Y. Shin, H. J. Bae, Y. M. Sung and L. Matjacic, *Nat. Commun.*, 2023, **14**, 8066.
40. A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel and S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 4556-4573.
41. C. Zhong, C. Duan, F. Huang, H. Wu and Y. Cao, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 326-340.
42. S. Scholz, D. Kondakov, B. Lussem and K. Leo, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 8449-8503.
43. Y. Im, M. Kim, Y. J. Cho, J.-A. Seo, K. S. Yook and J. Y. Lee, *Chem. Mater.*, 2017, **29**, 1946-1963.
44. J. Freudenberg, D. Jänsch, F. Hinkel and U. H. Bunz, *Chem. Rev.*, 2018, **118**, 5598-5689.
45. M. D. Sylvinson, H.-F. Chen, L. M. Martin, P. J. Saris and M. E. Thompson, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11**, 5276-5288.
46. E. Tankelevičiūtė, I. D. Samuel and E. Zysman-Colman, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2024, **15**, 1034-1047.
47. Y. Kim, Y. Ham, T. N. Le, H. Yang, J. Lee and M. C. Suh, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2024, **16**, 31372-31383.
48. P. Govindharaj, A. J. Wierzba, K. Keška, M. A. Kochman, G. Wiosna-Sałyga, A. Kubas, P. Data and M. Lindner, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2024, **16**, 23654-23667.
49. J. Schmidt, P. Coudron, A. W. Thompson, K. L. Watters and J. T. McFarland, *Biochem.*, 1983, **22**, 76-84.
50. Z. Li and E. A. Meighen, *Biochem.*, 1995, **34**, 15084-15090.
51. M. Tegoni, M. Gervais and A. Desbois, *Biochem.*, 1997, **36**, 8932-8946.
52. M. D. Greaves and V. M. Rotello, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 10569-10572.
53. L. J. Druhan and R. P. Swenson, *Biochem.*, 1998, **37**, 9668-9678.
54. N. Mataga, H. Chosrowjan, Y. Shibata, F. Tanaka, Y. Nishina and K. Shiga, *J. Phys. Chem. B.*, 2000, **104**, 10667-10677.
55. L. H. Bradley and R. P. Swenson, *Biochem.*, 2001, **40**, 8686-8695.

56. R. Reichenbach-Klinke, M. Kruppa and B. König, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 12999-13007.
57. T. A. Murray and R. P. Swenson, *Biochem.*, 2003, **42**, 2307-2316.
58. M. Kasim, H.-C. Chen and R. P. Swenson, *Biochem.*, 2009, **48**, 5131-5141.
59. S. Salzmann, M. R. Silva-Junior, W. Thiel and C. M. Marian, *J. Phys. Chem. B.*, 2009, **113**, 15610-15618.
60. L. Kammler and M. van Gastel, *J. Phys. Chem. A.*, 2012, **116**, 10090-10098.
61. S. L. Tan, J. M. Kan and R. D. Webster, *J. Phys. Chem. B.*, 2013, **117**, 13755-13766.
62. V. Nandwana, I. Samuel, G. Cooke and V. M. Rotello, *Acc. Chem. Res.*, 2013, **46**, 1000-1009.
63. M. G. Khrenova, A. V. Nemukhin and T. Domratcheva, *J. Phys. Chem. B.*, 2015, **119**, 5176-5183.
64. D. Hamdane, C. Bou-Nader, D. Cornu, G. Hui-Bon-Hoa and M. Fontecave, *Biochem.*, 2015, **54**, 4354-4364.
65. T. Iwata, D. Nozaki, A. Yamamoto, T. Koyama, Y. Nishina, K. Shiga, S. Tokutomi, M. Unno and H. Kandori, *Biochem.*, 2017, **56**, 3099-3108.
66. S. Ko, B. Hwang, J.-H. Na, J. Lee and S. T. Jung, *J. Agric. Food. Chem.*, 2019, **67**, 12037-12043.
67. J. M. Musila and S. E. Rokita, *Biochem.*, 2022, **61**, 703-711.
68. V. Rai-Constapel and C. M. Marian, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 18530-18537.
69. B. Chakraborty, C. Sengupta, U. Pal and S. Basu, *Langmuir*, 2020, **36**, 1241-1251.
70. M. Hempe, N. A. Kukhta, A. Danos, A. S. Batsanov, A. P. Monkman and M. R. Bryce, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2022, **13**, 8221-8227.
71. Y. Mei, Y. Lan, D. Li, J. Wang, L. Xie, X. Peng, J. Li, D. Liu and S.-J. Su, *Chem. Eng. J.*, 2024, **480**, 148351.
72. J. Meissner, B. Kasper, C. M. Marian and R. Weinkauff, *J. Phys. Chem. A.*, 2021, **125**, 8777-8790.
73. M. Siegmund and J. Bendig, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1978, **82**, 1061-1068.
74. M. Mitsui, Y. Ohshima and O. Kajimoto, *J. Phys. Chem. A.*, 2000, **104**, 8660-8670.
75. M. Siegmund and J. Bendig, *Zeitschrift für Naturforschung A*, 1980, **35**, 1076-1086.
76. A. Mukhopadhyay, A. K. Mishra, K. Jana and J. N. Moorthy, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2017, **347**, 199-208.
77. K. A. Thom, F. Wieser, K. Diestelhorst, A. Reiffers, C. Czekelius, M. Kleinschmidt, M. Bracker, C. M. Marian and P. Gilch, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, **12**, 5703-5709.
78. M. Jantz, D. Klaverkamp, L. Bunnemann, M. Kleinschmidt, C. Czekelius and P. Gilch, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2025, **27**, 10444-10455.
79. M. C. Etter and T. W. Panunto, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 5896-5897.
80. P. R. Schreiner and A. Wittkopp, *Org. Lett.*, 2002, **4**, 217-220.
81. A. Wittkopp and P. R. Schreiner, *Chem. Eur. J.*, 2003, **9**, 407-414.
82. P. R. Schreiner, *Chem. Soc. Rev.*, 2003, **32**, 289-296.
83. Z. Zhang and P. R. Schreiner, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1187-1198.
84. P. Klán and J. Wirz, in *Photochemistry of Organic Compounds*, Wiley and Sons, Hoboken New Jersey, 2009, pp. 25-72.
85. S. Strickler and R. A. Berg, *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**, 814.
86. W. W. Parson, *Modern Optical Spectroscopy*, Springer, Berlin, 2007.
87. K. Rurack and M. Spieles, *Anal. Chem.*, 2011, **83**, 1232-1242.

88. K. Hirose, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 2001, **39**, 193-209.
89. P. Thordarson, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 1305-1323.
90. T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 48-76.
91. T. Villnow, G. Ryseck, V. Rai-Constapel, C. Marian and P. Gilch, *J. Phys. Chem. A.*, 2014, **118**, 11696-11707.
92. T. Takeda and T. Akutagawa, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 7763-7770.
93. E. Hamzehpoor, C. Ruchlin, Y. Tao, J. E. Ramos-Sanchez, H. M. Titi, G. Cosa and D. F. Perepichka, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, **12**, 6431-6438.
94. V. Vasylyeva, S. K. Nayak, G. Terraneo, G. Cavallo, P. Metrangolo and G. Resnati, *CrystEngComm*, 2014, **16**, 8102-8105.
95. D. R. W. G. Hunt, in *The Reproduction of Colour*, ed. M. A. Kriss, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, West Sussex, 2004, vol. 6, ch. 22, pp. 393-426.
96. H. Nishimura, T. Yamaoka, K. Hattori, A. Matsui and K. Mizuno, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1985, **54**, 4370-4381.
97. B. Manna, R. Ghosh and D. K. Palit, *J. Phys. Chem. C.*, 2015, **119**, 10641-10652.
98. W. Zheng, Y. Fu, L. Liu and Q. Guo, *Acta Phys. -Chim. Sin.*, 2007, **23**, 1018-1024.
99. K. A. Thom, PhD. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2021.
100. G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford university press New York, 1997.
101. A. B. Köhler, Heinz, in *Electronic Processes in Organic Semiconductors*, Wiley-VCH, Weinheim, 2015, pp. 307-388.
102. F. Rodella, S. Bagnich, E. Duda, T. Meier, J. Kahle, S. Athanasopoulos, A. Köhler and P. Strohriegel, *Front. chem.*, 2020, **8**, 657.
103. X. Liu, J. Li, X. Qiu and Y. Pan, *Front. chem.*, 2022, **10**, 954419.
104. J. Frischeisen, D. Yokoyama, A. Endo, C. Adachi and W. Brütting, *Org. Electron.*, 2011, **12**, 809-817.
105. J. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, New York, 2006.
106. G. Angulo, G. Grampp and A. Rosspeintner, *Spectrochim. Acta A*, 2006, **65**, 727-731.
107. S. Fröbel, L. Buschhaus, T. Villnow, O. Weingart and P. Gilch, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 376-386.
108. M. Lorenc, M. Ziolek, R. Naskrecki, J. Karolczak, J. Kubicki and A. Maciejewski, *Appl. Phys. B*, 2002, **74**, 19-27.
109. H. Satzger and W. Zinth, *Chem. Phys.*, 2003, **295**, 287-295.
110. T.-O. Peulen, O. Opanasyuk and C. A. Seidel, *J. Phys. Chem. B.*, 2017, **121**, 8211-8241.
111. O. Version, *MA, USA.: OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA*, 2021, **5**, 1-15.
112. G. M. Sheldrick, *Found. Crystallogr.*, 2015, **71**, 3-8.
113. G. M. Sheldrick, *Found. Crystallogr.*, 2008, **64**, 112-122.
114. O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. Howard and H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.*, 2009, **42**, 339-341.
115. A. A. Coelho, *J. Appl. Cryst.*, 2018, **51**, 210-218.
116. W. R. Roberts, T. N. Rohrabough and R. M. O'Donnell, *J. Vis. Exp.*, 2021, **174**, e62425.
117. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, Williams, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada,

- M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman and D. J. Fox, Gaussian 16 Rev. C.01, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2016.
118. C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 6158-6170.
 119. F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3297-3305.
 120. E. Cancès, B. Mennucci and J. Tomasi, *J. Chem. Phys.*, 1997, **107**, 3032-3041.
 121. O. Weingart, A. Nenov, P. Altoè, I. Rivalta, J. Segarra-Martí, I. Dokukina and M. Garavelli, *J. Mol. Model.*, 2018, **24**, 1-30.
 122. S. F. Boys and F. Bernardi, *Mol. Phys.*, 1970, **19**, 553-566.
 123. S. Grimme and M. Waletzke, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 5645-5655.
 124. M. Kleinschmidt, C. M. Marian, M. Waletzke and S. Grimme, *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**.
 125. I. Lyskov, M. Kleinschmidt and C. M. Marian, *J. Chem. Phys.*, 2016, **144**, 034104.
 126. C. M. Marian, A. Heil and M. Kleinschmidt, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, 2019, **9**, e1394.
 127. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 1372-1377.
 128. M. Kleinschmidt, J. Tatchen and C. M. Marian, *J. Comput. Chem.*, 2002, **23**, 824-833.
 129. M. Etinski, V. Rai-Constapel and C. M. Marian, *J. Chem. Phys.*, 2014, **140**.
 130. M. Etinski, J. Tatchen and C. M. Marian, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 4740-4751.
 131. T. Böhmer, M. Kleinschmidt and C. M. Marian, *J. Chem. Phys.*, 2024, **161**.

Supporting Information for

Targeted Fluorescence Enhancement of Acridones by Hydrogen

Bonding in Solution and Solid State

Matthias Jantz¹, David Klaverkamp¹, Benedikt Bendel², Takin Haj Hassani Sohi³,
Martin Polko³, Lennart Bunnemann⁴, Tobias Böhmer⁵, Markus Putscher⁵, Christel M.
Marian⁵, Constantin Czekelius^{4*}, Vera Vasylyeva^{3*}, Markus Suta², and Peter Gilch^{1*}

¹Institut für Physikalische Chemie, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät,
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, 40225 Düsseldorf, Germany

²Anorganische Photoaktive Materialien, Institut für Anorganische Chemie und
Strukturchemie, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Heinrich-Heine-
Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, 40225 Düsseldorf, Germany

³Molecular Crystal Engineering, Institut für Anorganische Chemie und
Strukturchemie, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Heinrich-Heine-
Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, 40225 Düsseldorf, Germany

⁴Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie, Mathematisch-
Naturwissenschaftliche Fakultät, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf,
Universitätsstr. 1, 40225 Düsseldorf, Germany

⁵Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie, Mathematisch-
Naturwissenschaftliche Fakultät, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf,
Universitätsstr. 1, 40225 Düsseldorf, Germany

*Corresponding authors' e-mails: constantin.czekelius@hhu.de, vera.vasylyeva-shor@hhu.de
and gilch@hhu.de

Details of data evaluation and modelling

The analysis of the titration curve in Figure 2 relied on a 1:1 binding model $NMA + SCat \rightleftharpoons NMA \cdots SCat$ in which NMA and SCat form a hydrogen-bonded complex $NMA \cdots SCat$. Considering the law of mass action, the dissociation constant (K_D) of $NMA \cdots SCat$ depends on the equilibrium concentrations of NMA, SCat and the coordinated form $NMA \cdots SCat$,

$$K_D = \frac{[NMA][SCat]}{[NMA \cdots SCat]}. \quad (S1)$$

It should be noted that K_D is an effective value, as SCat molecules presumably forms hydrogen bonds among each other. For the coordination of NMA and SCat, the hydrogen bond between the SCat molecules must first be disrupted. Since SCat is present in excess, it can be expected that $[SCat]$ corresponds approximately to the initial concentration $[SCat]_0$,

$$[SCat] \approx [SCat]_0. \quad (S2)$$

The ratio between the free and coordinated form can be calculated accordingly as follows,

$$\frac{[NMA]}{[NMA \cdots SCat]} = \frac{K_D}{[SCat]_0}. \quad (S3)$$

To determine the K_D value, the change in fluorescence signal Δy of NMA upon SCat addition was recorded as a function of the concentration $[SCat]_0$. The following relation between the signal change Δy and the concentration $[SCat]_0$ can be derived:^{1,2}

$$\Delta y = \frac{y_m - y_0}{2[NMA]_0} \cdot ([NMA]_0 + [SCat]_0 + K_D - \sqrt{([NMA]_0 + [SCat]_0 + K_D)^2 - 4 \cdot [NMA]_0 \cdot [SCat]_0}). \quad (S4)$$

y_m is the fluorescence signal at infinite SCat concentration and y_0 is the fluorescence signal in the absence of SCat. Fitting the experimental data to this function affords the equilibrium constant K_D and the fluorescence signal for infinite $[SCat]$.

The dissociation constant K_D can be related with a standard Gibbs free energy ΔG_D^0 consisting of an enthalpic (ΔH_D^0) and entropic (ΔS_D^0) contribution,

$$\frac{K_D}{c_0} = e^{-\frac{\Delta G_D^0}{RT}} = e^{-\frac{\Delta H_D^0}{RT}} \cdot e^{+\frac{\Delta S_D^0}{R}}. \quad (S5)$$

Here, $c_0 = 1 \text{ mol/l}$ is the reference concentration. Assuming that the complexation by SCat does not change the vibrational degrees of freedom, the reaction entropy ΔS_D^0 can be related with the molar volume $\bar{V}_{NMA \cdots SCat}$ of the contact pair and the reference concentration,^{3, 4}

$$\Delta S_D^0 = R \cdot \ln \left(\frac{1}{c_0 \cdot \bar{V}_{NMA \cdots SCat}} \right). \quad (S6)$$

$\bar{V}_{NMA \cdots SCat}$ was obtained by multiplying the van der Waals volume of the contact pair (522.736 Å³), with Avogadro's number N_a , $\bar{V}_{NMA \cdots SCat} = 0.315 \text{ l/mol}$, The van der Waals volume was computed using the MoloVol software⁵ with the quantum-chemically optimized structure as an input. Combining eq. S5 and S6 relates the dissociation constant K_D with the reaction enthalpy ΔH_D^0 ,

$$\Delta H_D^0 = RT \cdot \ln(K_D \cdot \bar{V}_{NMA \cdots SCat}). \quad (S7)$$

Note that for the dissociation the enthalpy $\Delta H_D^0 > 0$ and the entropy $\Delta S_D^0 > 0$.

The fluorescence quantum yield (ϕ_{fl}) is the product of the radiative rate constant (k_{rad}) and the lifetime (τ),

$$\phi_{fl} = k_{rad} \cdot \tau. \quad (S8)$$

If the constant k_{rad} is not affected by complexation, the relative increase of the fluorescence quantum yield must be proportional to the increase of the relative, averaged lifetime.

However, as the fluorescence spectrum of NMA $\cdots$ SCat is shifted with respect to the one of free NMA, a correction factor X to account for the different coverage of the emission spectra by the detection bandpass must be introduced,

$$X = \frac{\frac{Area_{Bandpass}^{NMA}}{Area_{Total}^{NMA}}}{\frac{Area_{Bandpass}^{NMA \cdots SCat}}{Area_{Total}^{NMA \cdots SCat}}} \quad (S9)$$

Here, $Area_{Bandpass}^{NMA}$ is the spectral integral of the NMA fluorescence for the interval given by the detection bandpass in the TCSPC experiment. $Area_{Total}^{NMA}$ is the spectral integral covering the NMA fluorescence completely. $Area_{Bandpass}^{NMA \cdots SCat}$ and $Area_{Total}^{NMA \cdots SCat}$ are respective values for complexed NMA. This correction factor takes into account that for a set spectral detection window varying portion of the fluorescence spectra of the species fall into this window (Figure S1).

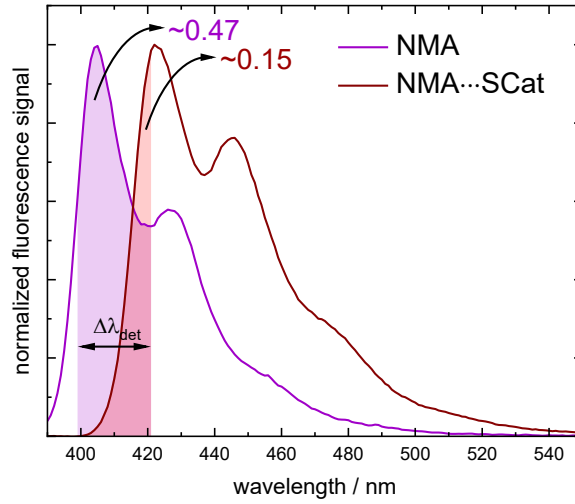


Figure S1: Normalized emission spectra of NMA (9.3 μ M) in the absence (purple) and presence of SCat (2.2 mM, dark red). The residual contribution of free NMA was scaled and subtracted to obtain the NMA $\cdots$ SCat spectrum. The relative portion of the integrals which are covered by the detection bandpass ($\Delta\lambda_{det}$) centered at 410 nm are highlighted with their respective color.

X results from the ratio from the integral covered by the bandpass of each species to the respective integral over the whole emission region. The corrected, averaged lifetime $\overline{\tau^{cor}}$ for the respective concentration can be calculated as follows:

$$\overline{\tau^{cor}}([SCat]) = \frac{\sum_{i=1,2,4} A_{NMA,i}([SCat]) \cdot \tau_{NMA,i}^{+X} \cdot A_{NMA \dots SCat,3}([SCat]) \cdot \tau_{NMA \dots SCat,3}}{\sum_{i=1,2,4} A_{NMA,i}([SCat])^{+X} \cdot A_{NMA \dots SCat,3}([SCat])}. \quad (S10)$$

The relative, corrected, averaged lifetime is obtained by dividing $\overline{\tau^{cor}}([SCat])$ by $\overline{\tau^{cor}}([0])$. The amplitudes and lifetimes obtained from the fits to the TCSPC data are shown in Table S1 while the corrected amplitudes and lifetimes are shown in Table S2.

Femtosecond Transient Absorption Spectroscopy of NMA and NMA...SCat in Solution

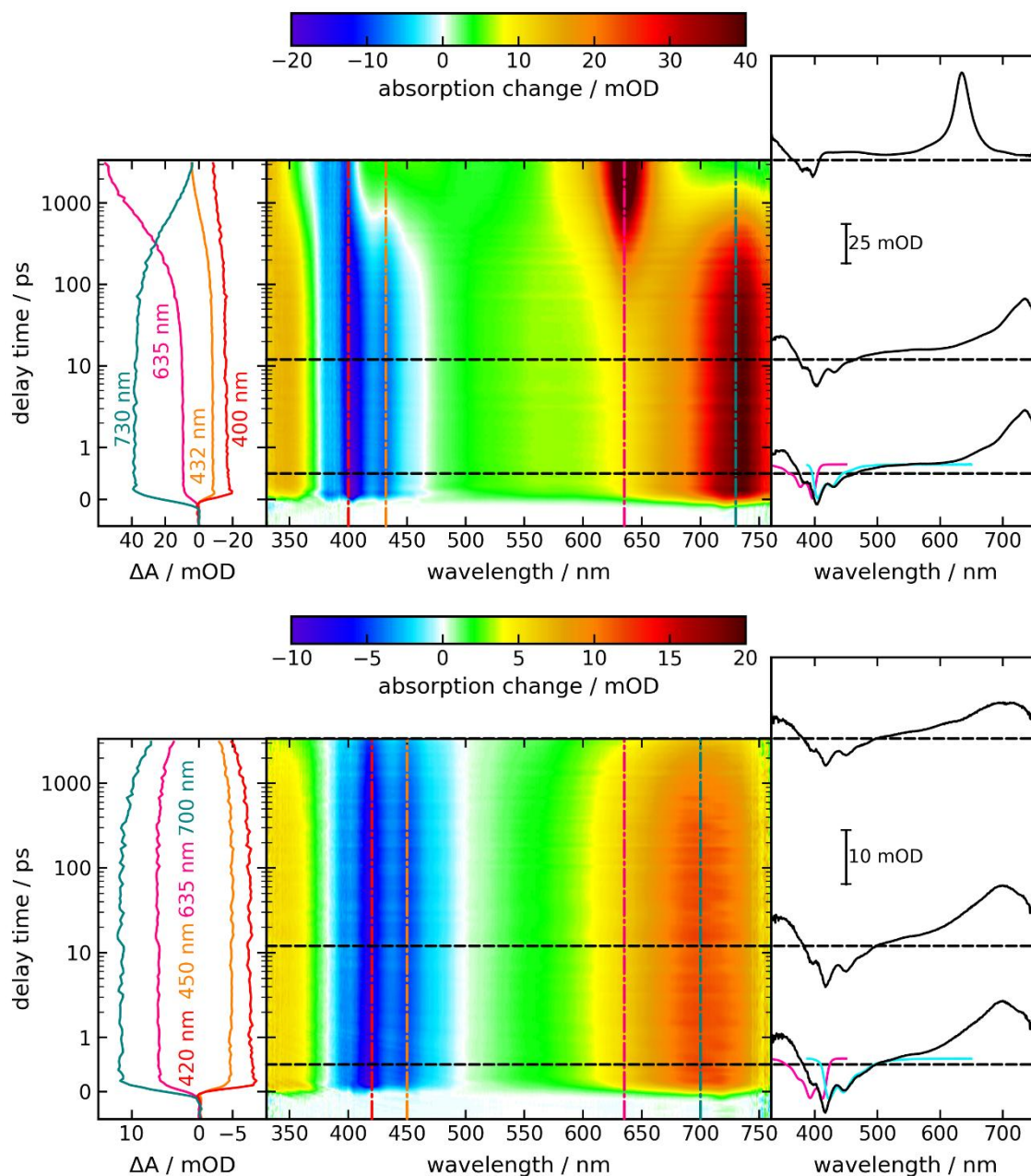


Figure S2: Femtosecond transient absorption (fsTA) measurements on NMA (top; 1.86 mM (NMA)) and NMA in the presence of SCat (bottom; 1.5 mM (SCat)) in toluene. The excitation wavelength was set to 400 nm. In the central contour plots, the difference absorption signal is color-coded. Vertical lines mark the spectral positions corresponding to the time traces displayed on the left, while horizontal lines indicate selected delay times for the difference spectra shown on the right. The spectra at 0.6 ps (black) were compared to the normalized ground state absorption spectra (pink) and fluorescence (light blue) converted into stimulated emission spectra.^{6, 7} The plot for NMA...SCat was corrected for the minor contribution of free NMA.

The determination of the triplet quantum yield (ϕ_T) is based on the comparison of the ground state bleach (GSB) signal at early and late delay times. After 3.3 ns no signal contribution from the stimulated emission is left. The remaining GSB signal can thus be attributed to molecules in the triplet state. To obtain the yield ϕ_T , the absorption spectrum of NMA was flipped, scaled and aligned with the respective ground state bleach at 200 fs and 3.3 ns after excitation (Figure S3). The fraction of the scaling factors for early and late delay times yields ϕ_T to be ~ 0.9 .

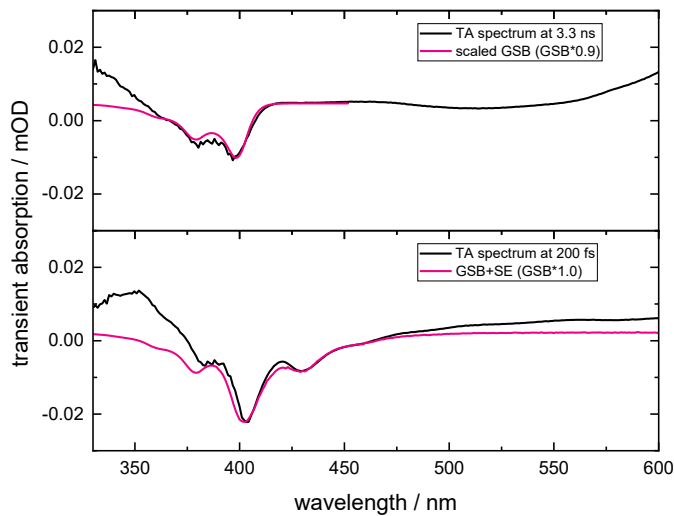


Figure S3: Determination of the triplet yield ϕ_T of NMA in toluene. In the lower panel the transient absorption spectrum at 200 fs is shown in black while the sum of the flipped absorption and stimulated emission spectra is shown in pink (scaling factor 1.0). In the upper panel the transient absorption spectrum at 3.3 ns is shown in black, while the flipped absorption spectrum is shown in pink (scaling factor 0.9).

The determination of the equilibrium constant K between the $^1\pi\pi^*$ and $^3n\pi^*$ states is detailed in ref.⁸ and relies on a single-exponential fit of the spectrally integrated stimulated emission. The fit yields the value of the integral at time zero (I_0) and after equilibration (I_{eq}) (Figure S4). These values are related with the equilibrium constant K via,

$$\frac{I_0 - I_{eq}}{I_{eq}} = K = \frac{[{}^3n\pi^*]}{[{}^1\pi\pi^*]}. \quad (\text{S11})$$

Note, that K is hereby defined with $^3n\pi^*$ as the product. The fit yields a K value of 0.63 and a time constant of 56 ps. Assuming, that only one triplet sub-level is populated and entropy changes can be neglected, the constant K can be correlated to a single-triplet energy gap (ΔE_{ST}) as follows,

$$\Delta E_{ST} = -k_B T \cdot \ln K. \quad (\text{S12})$$

With the thermal energy $k_B T$ at room temperature, the $^3n\pi^*$ state is placed 0.012 eV (95 cm^{-1}) above the $^1\pi\pi^*$ one. For the NMA...SCat complex no indications for an equilibration are found.

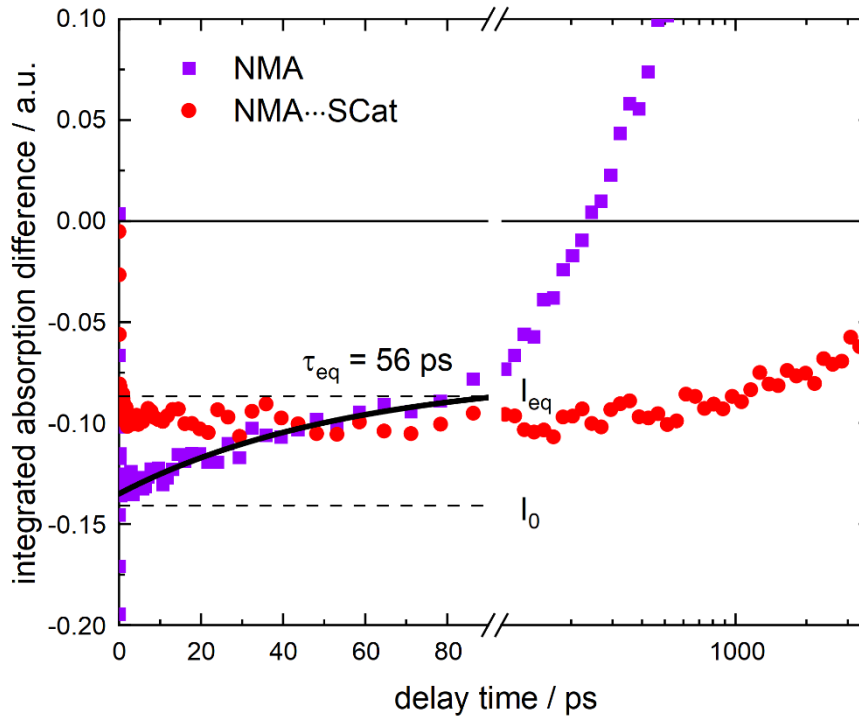


Figure S4: Decay of the spectrally integrated stimulated emission (SE) of NMA (red) and NMA+SCat (purple) in toluene. The boundaries of integration were set within the SE, where SE and the ground state bleach do not overlap (NMA: 420-500 nm, NMA...SCat: 440-550 nm). For NMA the increase in the integrated absorption difference is fitted single-exponentially at early delay times and the parameters I_0 and I_{eq} are marked with dashed lines.

Amplitudes and Time Constants of the TCSPC Measurement in Solution

Table S1: Amplitudes (A) and time constants (τ) obtained from the fits to the TCSPC data of NMA in toluene in the absence and in the presence of different SCat concentrations. Depicted are also the amplitude-weighted average lifetimes ($\bar{\tau}$) and the increase of the averaged lifetime ($\bar{\tau}_{rel}$) compared to the lifetime of NMA in absence of SCat.

[SCat] / 10^{-4} M	A_1	τ_1 / ns	A_2	τ_2 / ns	A_3	τ_3 / ns	A_4	τ_4 / ns	$\bar{\tau}$ / ns	$\bar{\tau}_{rel}$
0	0.5959 ± 0.0358	0.7134 ± 0.0214	0.4040 ± 0.0566	1.0922 ± 0.0218			0.0001 ± 0.00001	18.2915 ± 0.0915	0.8686 ± 0.0686	1.0000
1.84	0.4487 ± 0.1436	0.6917 ± 0.0692	0.3725 ± 0.1674	1.1030 ± 0.0993	0.1787 ± 0.0054	6.8600 ± 0.0343	0.0001 ± 0.00001	60.7553 ± 0.3038	1.9550 ± 0.2184	2.2521
3.69	0.5482 ± 0.0384	0.7510 ± 0.0451	0.1541 ± 0.0986	1.3545 ± 0.2167	0.2975 ± 0.0238	6.8696 ± 0.0343	0.0001 ± 0.00002	59.8018 ± 0.2990	2.6733 ± 0.2173	3.0794
5.53	0.4704 ± 0.0517	0.7340 ± 0.0514	0.1517 ± 0.0971	1.3473 ± 0.2290	0.3777 ± 0.0264	6.8682 ± 0.0343	0.0002 ± 0.00002	57.4952 ± 0.2875	3.1581 ± 0.2311	3.6379
6.33	0.4516 ± 0.0587	0.7437 ± 0.0595	0.1366 ± 0.0984	1.3649 ± 0.2730	0.4117 ± 0.0288	6.8762 ± 0.0344	0.0002 ± 0.00002	62.2727 ± 0.3114	3.3702 ± 0.2480	3.8822
7.38	0.4565 ± 0.0365	0.7591 ± 0.0455	0.0973 ± 0.0613	1.5299 ± 0.0321	0.4461 ± 0.0223	6.8777 ± 0.0344	0.0002 ± 0.00002	58.0402 ± 0.2902	3.5746 ± 0.1838	4.1177
22.1	0.3352 ± 0.0101	0.7919 ± 0.0238	0.0449 ± 0.0081	2.9059 ± 0.6102	0.6196 ± 0.0062	6.9126 ± 0.0346	0.0003 ± 0.00002	59.7140 ± 0.2986	4.6970 ± 0.0611	5.4106
22.1 (412 nm)			0.0130 ± 0.0031	1.3150 ± 0.4077	0.9867 ± 0.0049	6.9349 ± 0.0347	0.0003 ± 0.00003	60.9158 ± 0.3046	6.8802 ± 0.0487	7.9255

Table S2: Amplitudes (A^{cor}) and time constants (τ^{cor}) obtained from the fits of the TCSPC data corrected for the different fractions which were covered by the detection bandpass. Depicted are also the “corrected” amplitude-weighted average lifetimes ($\bar{\tau}^{cor}$) and the increase of the “corrected” averaged lifetime ($\bar{\tau}_{rel}^{cor}$) compared to the lifetime of NMA in absence of SCat.

[SCat] / 10^{-4} M	A_1^{cor}	τ_1 / ns	A_2^{cor}	τ_2 / ns	A_3^{cor}	τ_3 / ns	A_4^{cor}	τ_4 / ns	$\bar{\tau}^{cor}$ / ns	$\bar{\tau}_{rel}^{cor}$
0	0.5959	0.7134	0.4040	1.0922			0.0001	18.2915	0.8686	1.0000
1.84	0.3228	0.6920	0.2675	1.1030	0.4096	6.8600	0.00007	60.7553	3.3327	3.8390
3.69	0.3275	0.7510	0.0920	1.3540	0.5805	6.8700	0.00006	59.8018	4.3619	5.0245
5.53	0.2469	0.7340	0.0799	1.3470	0.6731	6.8700	0.00011	57.4952	4.9192	5.6665
6.33	0.2236	0.7440	0.0678	1.3640	0.7086	6.8800	0.00010	62.2727	5.1400	5.9209
7.38	0.2208	0.7590	0.0470	1.5300	0.7321	6.8800	0.00010	58.0402	5.2819	6.0844
22.1	0.1074	0.7919	0.0144	2.9060	0.8781	6.9130	0.00010	59.7150	6.2027	7.1450

Spectrally Resolved TCSPC Measurement of NMA in Solution

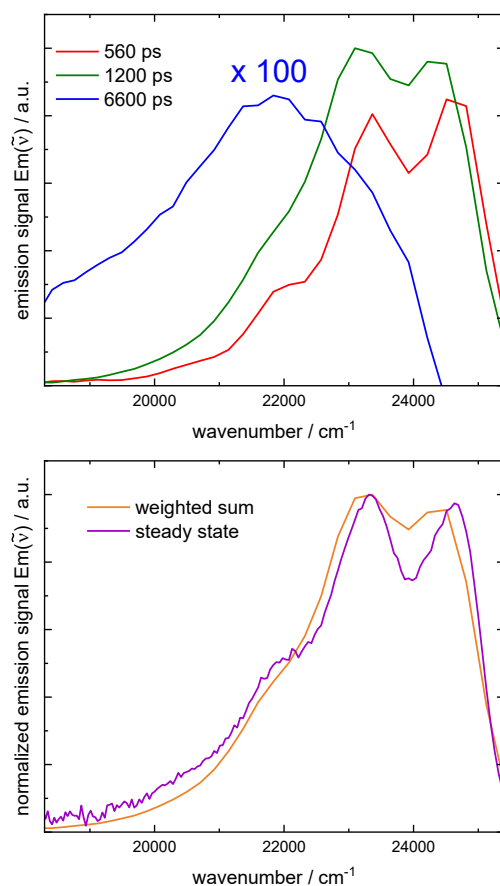


Figure S5: Emission spectrum of NMA in toluene. Top panel: Decay associated spectra (DAS, red, green and blue (scaled by a factor of 100)) obtained from a global fit of the TRES measurement. Bottom panel: Steady state spectrum (purple) and the weighted sum (orange) of the DAS.

¹H NMR Measurement of NMA, SCat and the Mixture in Solution

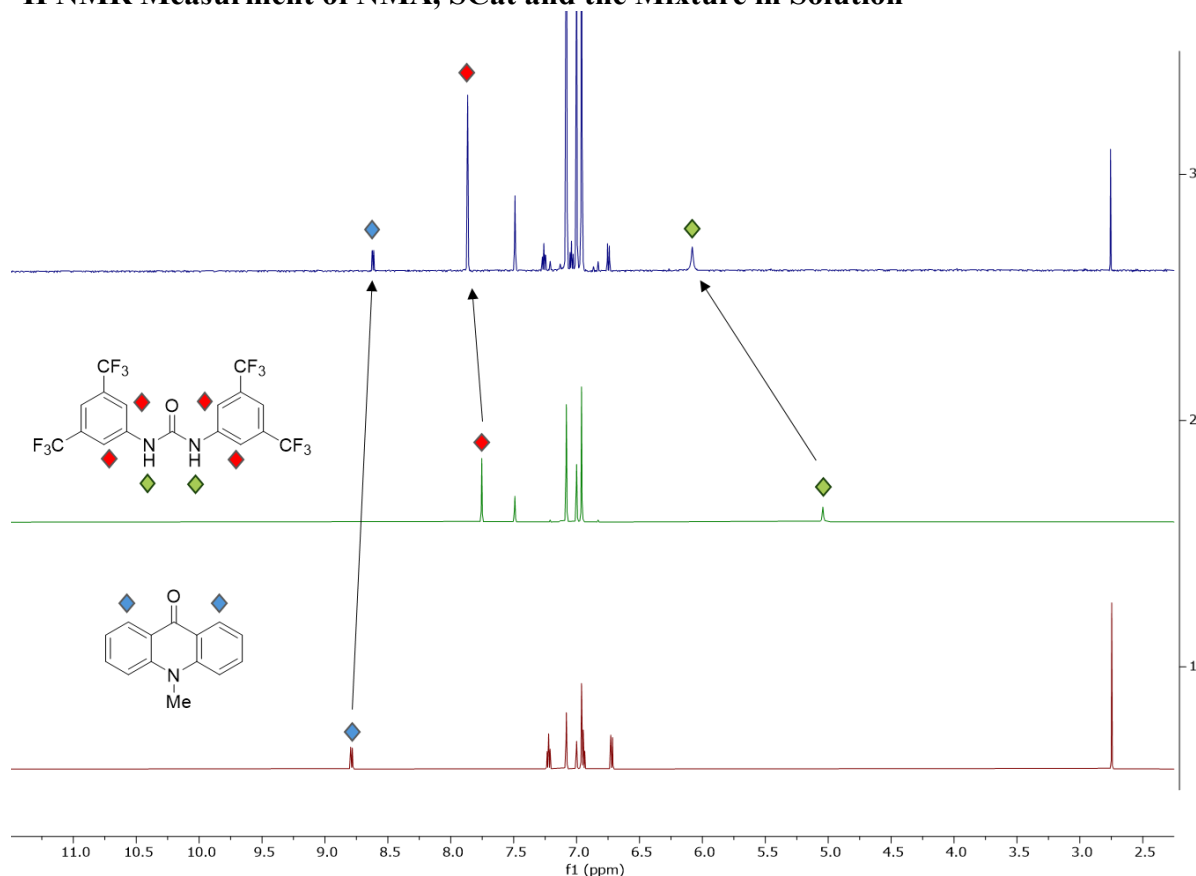


Figure S6: ¹H NMR spectra of 10-methylacridin-9(10*H*)-one, 1,3-bis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)urea and a mixture of both (concentrations always 0.1 M in toluene-*d*₈); in the mixture of both a ratio of ca. 1 to 3:1 acridone to urea was present; the aromatic protons in 1,8-position of the acridone are marked with blue diamonds and the aromatic protons of the 1,3-bis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)urea are marked with red diamonds, the respective urea protons are marked with green diamonds.

Crystallographic details

Table S3: Crystallographic data of NMA...SCat co-crystal and SCat single crystals.

	NMA...SCat	SCat
Empirical formula	C ₁₇ H ₈ F ₁₂ N ₂ O, C ₁₄ H ₁₁ NO	C ₁₇ H ₈ F ₁₂ N ₂ O
Formula weight	693.49	484.25
Temperature /K	149.99(10)	150.00(10)
Crystal system	triclinic	triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$ (no. 2)	<i>P</i> $\bar{1}$ (no. 2)
<i>a</i> / Å	8.4376(2)	9.0838(2)
<i>b</i> / Å	13.4590(3)	12.8101(3)
<i>c</i> / Å	14.4668(3)	16.3601(3)
α / °	115.684(2)	77.989(2)
β / °	96.017(2)	84.130(2)
γ / °	103.868(2)	77.399(2)
<i>V</i> / Å³	1395.90(6)	1813.98(7)
<i>Z</i>	2	4
ρ_{calc} / g/cm³	1.650	1.773
μ /mm⁻¹	1.419	1.799
<i>F</i>(000)	700.0	960.0
Crystal size /mm³	0.23 × 0.09 × 0.04	0.11 × 0.06 × 0.03
Radiation	Cu K α (λ = 1.54184)	Cu K α (λ = 1.54184)
2θ range for data collection / °	6.982 to 152.848	5.532 to 159.314
Index ranges	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Reflections collected	35566	68318
Independent reflections	5637 [<i>R</i> _{int} = 0.0664, <i>R</i> _{sigma} = 0.0349]	7734 [<i>R</i> _{int} = 0.0958, <i>R</i> _{sigma} = 0.0475]
Data/restraints/parameters	5637/9/593	7734/174/677
Goodness-of-fit on <i>F</i>²	1.052	1.030
<i>T</i>_{min} / <i>T</i>_{max}	0.599, 1.000	0.804, 1.000
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0378, w <i>R</i> ₂ = 0.1004	<i>R</i> ₁ = 0.0636, w <i>R</i> ₂ = 0.1204
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0449, w <i>R</i> ₂ = 0.1048	<i>R</i> ₁ = 0.0817, w <i>R</i> ₂ = 0.1279
Largest diff. peak/hole / e Å⁻³	0.22/-0.25	0.45/-0.43

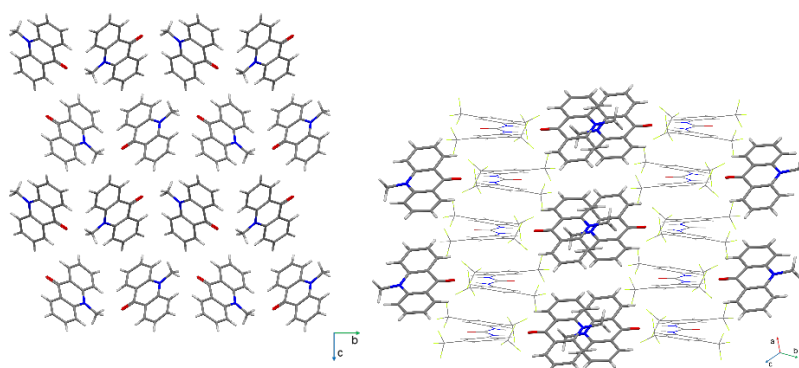


Figure S7: Packing of NMA (left) and NMA...SCat co-crystal (right). The Figure on the left displays the herringbone pattern of stacked NMA units propagating in columns along the a axis. (Right) Rearranged slipped stacking sandwiches of NMA are separated by SCat columns formed *via* strong hydrogen bonds between each NMA and SCat entity. SCat is displayed in wireframe style for clarity.

The X-ray powder diffraction (XRPD) pattern of the NMA...SCat co-crystals at room temperature and the Rietveld refinement based on the single-crystal structure measured at 150 K is depicted in Fig. S8. No additional Bragg reflections could be identified that would indicate the presence of a secondary phase.

Table S4: Derived lattice parameters from the Rietveld refinement of the powder diffraction pattern measured at ambient conditions.

Crystal system	triclinic
Space group	$P\bar{1}$ (no. 2)
Z	2
Radiation, λ / Å	Cu $K_{\alpha 1}$, 1.5406
a / Å	8.583(3)
b / Å	13.66(4)
c / Å	14.70(4)
α / °	114.717(8)
β / °	97.08(2)
γ / °	105.08(2)
V / Å³	1457.75
2θ range / °	5.0 – 70.0
2θ step width / °	0.008
R_{exp}, %	0.845
R_{wp}, %	8.902
R_{p}, %	6.660
R_{Bragg}, %	1.987
G.o.o.F.	10.531

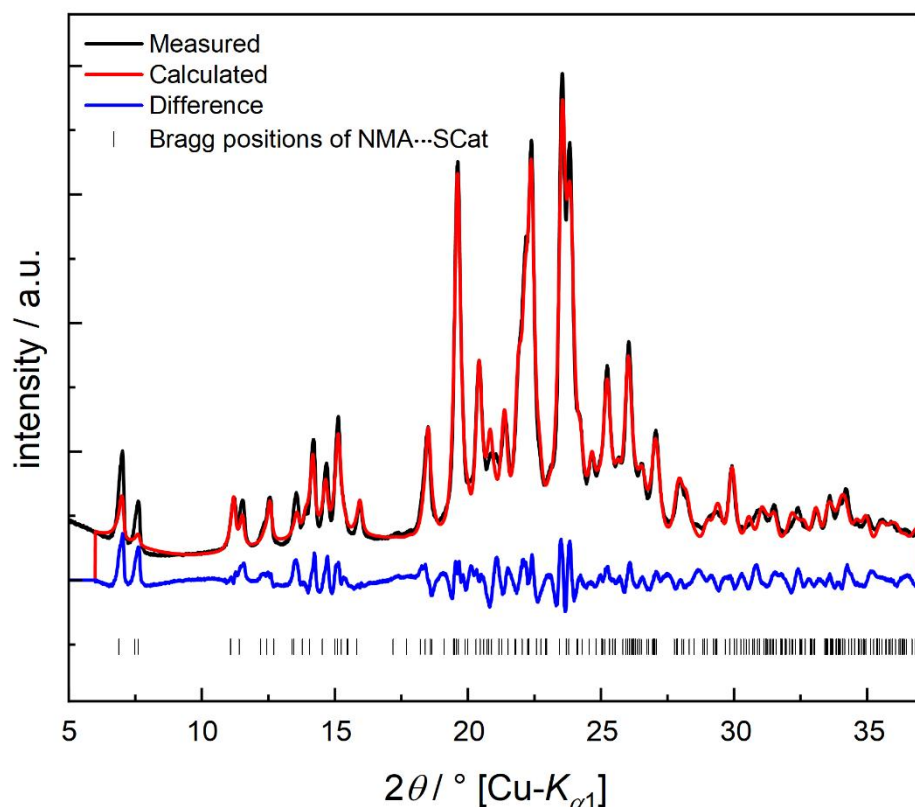


Figure S8: Experimental X-ray powder diffraction pattern of NMA...SCat (black) at 298 K compared to its theoretical pattern (red) simulated from single-crystal data obtained at 150 K (see Table S4).

Experimental and SCXRD Details of SCat Crystal Structure

SCat single crystals were obtained from dissolution of 2 mg (4,13 μmol) SCat in 2 mL toluene and slow evaporation of the solvent at ambient temperature. The asymmetric unit consists of two SCat molecules arranged twisted at a 53° angle. The bifurcated N–H...O interactions (N3A–H...O1A 2.809(2) Å, N4A–H...O1A 2.807(2) Å, and N2A–H...O2A 2.845(2) Å, N1A–H...O2A 2.838(2) Å) between the carboxylic and the urea group form hydrogen bonded chains along the crystallographic *a* axis throughout the crystal structure. Aromatic rings of SCat units

are connected via $\pi\cdots\pi$ stacking interactions with centroid-centroid distances of 3.6535(14) Å and 3.7330(13) Å, respectively.

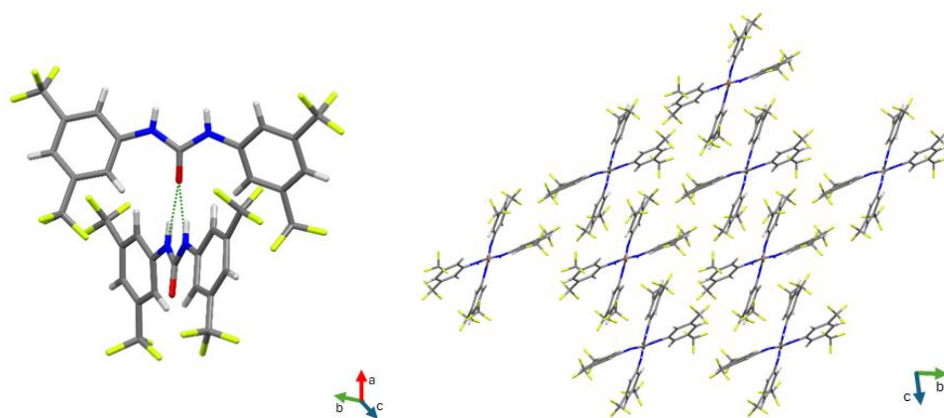


Figure S9: Crystal structure of SCat with $Z' = 2$. Bifurcated N–H $\cdots$ O interactions connect the carboxylic and the urea group. One SCat molecule in the asymmetric unit is involved in π -stacking interactions forming chains along the crystallographic b axis. The crystal packing (right) is displayed in a view along the crystallographic a axis.

IR Spectra of NMA, SCat and NMA $\cdots$ SCat in the Solid State

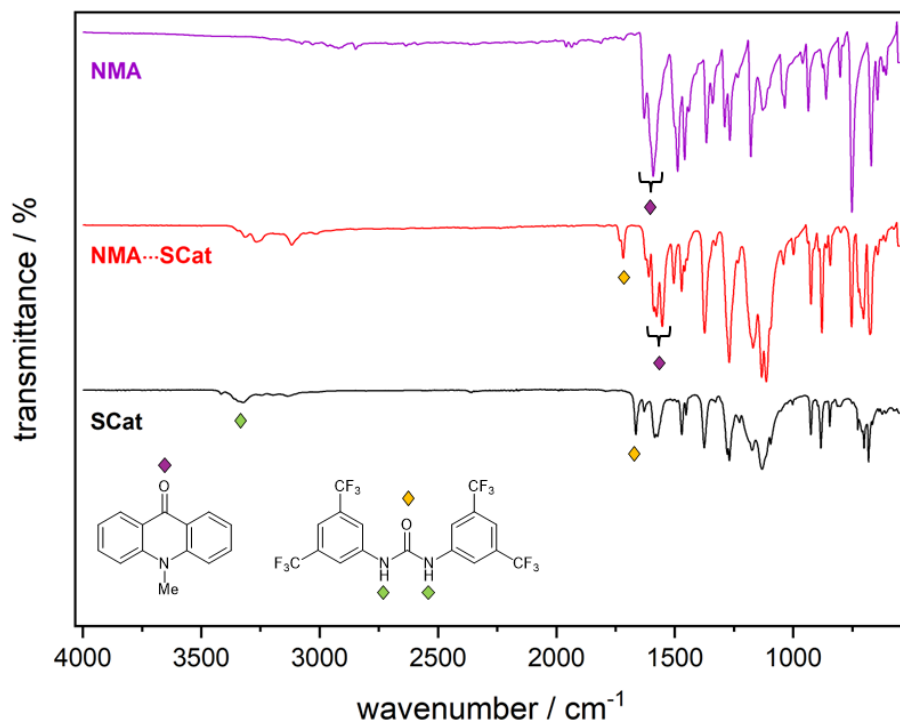


Figure S10: FTIR spectra of the NMA, NMA $\cdots$ SCat co-crystal and SCat measured at ambient temperature in the range of 4000 cm^{-1} to 550 cm^{-1} .

Emission and Excitation Spectroscopy of NMA and NMA...SCat in the Solid State

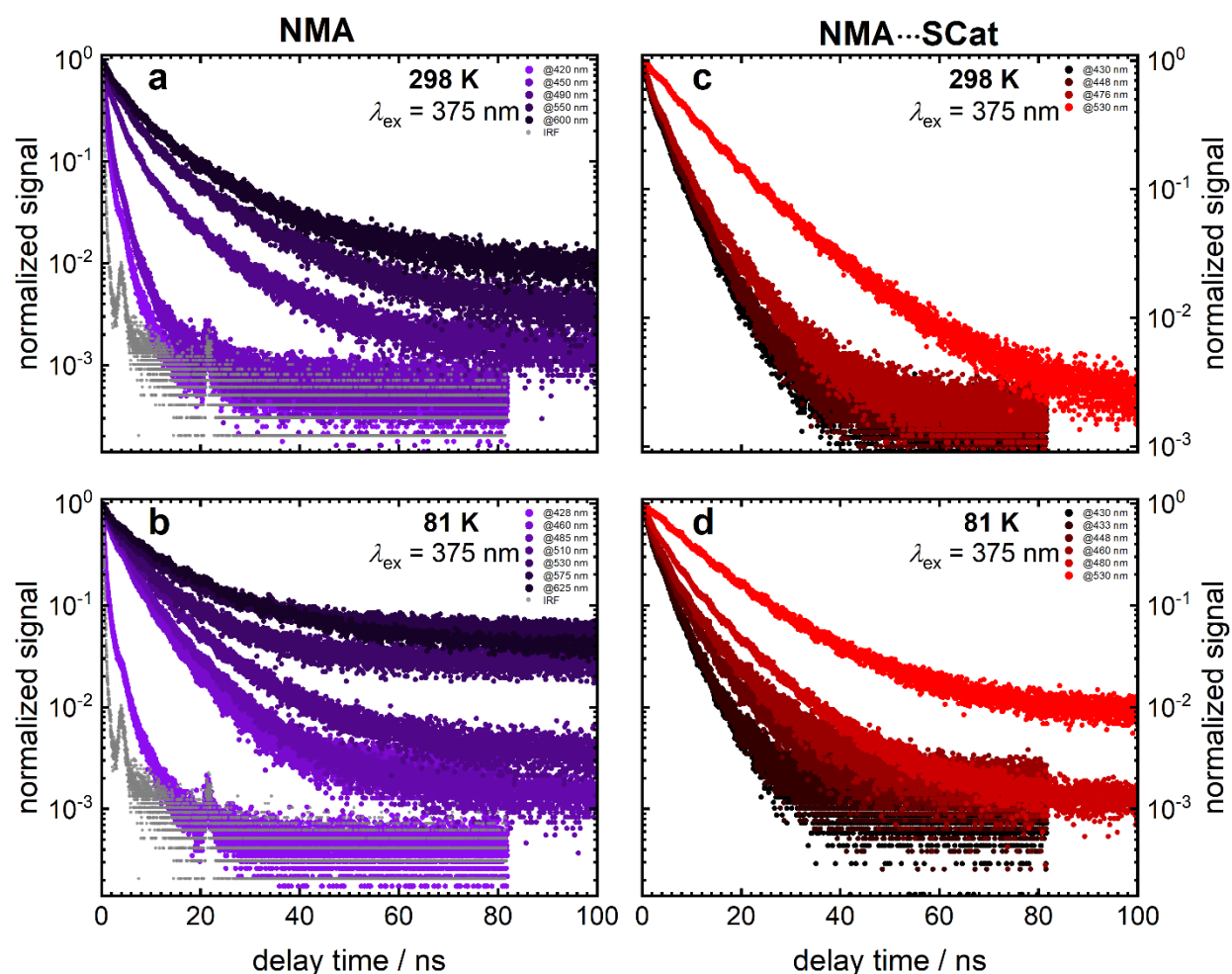


Figure S11: Luminescence decay measurements of NMA and NMA...SCat detected at different emission wavelengths under direct excitation at 298 K (a, c) and 81 K (b, d). The resulting decay times are compiled in Table S5 and S6.

Table S5: Amplitudes and lifetimes of NMA under direct excitation, detected at different emission wavelengths at 298 K. The corresponding luminescence decay measurements are depicted in Figure S11a.

λ_{em}/nm	A_1	τ_1/ns	A_2	τ_2/ns	A_3	τ_3/ns
420	0.848±0.008	0.486±0.015	0.15±0.005	1.988±0.04	0.002±0.001	9.479±1.422
450	0.759±0.008	0.666±0.027	0.235±0.019	2.246±0.067	0.006±0.002	8.723±0.959
490	0.207±0.002	0.550±0.007	0.657±0.002	2.84±0.013	0.126±0.002	10.638±0.077
550	0.472±0.010	2.053±0.029	0.448±0.006	6.336±0.156	0.106±0.007	18.039±0.516
600	0.295±0.0172	2.270±0.079	0.532±0.011	6.506±0.204	0.17±0.01	18.759±0.465

Table S6: Amplitudes and lifetimes of NMA under direct excitation, detected at different emission wavelengths at 81 K. The corresponding luminescence decay measurements are depicted in Figure S11b.

λ_{em}/nm	A_1	τ_1/ns	A_2	τ_2/ns	A_3	τ_3/ns
428	0.777±0.007	0.639±0.032	0.216±0.015	2.327±0.093	0.006±0.002	8.797±1.32
460	0.381±0.006	1.457±0.017	0.632±0.004	5.012±0.065	0.038±0.007	12.856±0.874
485	0.275±0.007	1.545±0.028	0.656±0.005	4.969±0.069	0.081±0.008	12.776±0.429
510	0.298±0.009	1.73±0.038	0.617±0.006	5.642±0.103	0.119±0.009	15.188±0.426
530	0.274±0.013	1.638±0.064	0.583±0.009	6.093±0.188	0.128±0.014	16.97±0.778
575	0.235±0.011	1.778±0.085	0.536±0.009	7.302±0.237	0.161±0.013	21.781±0.823
625	0.259±0.008	2.656±0.086	0.593±0.006	10.622±0.19	0.086±0.006	36.945±1.274

Table S7: Amplitudes and lifetimes of NMA...SCat under direct excitation, detected at different emission wavelengths at 298 K. The corresponding luminescence decay measurements are depicted in Figure S11c.

λ_{em}/nm	A_1	τ_1/ns	A_2	τ_2/ns	A_3	τ_3/ns
430	0.330±0.006	1.241±0.018	0.659±0.004	4.467±0.059	0.022±0.007	12.625±1.817
448	0.229±0.007	1.240±0.023	0.689±0.006	4.622±0.07	0.03±0.01	12.056±1.646
476	0.273±0.009	1.431±0.033	0.681±0.009	5.052±0.103	0.064±0.015	12.433±1.088
530	0.973±0.005	9.580±0.035	0.054±0.005	26.014±1.25		

Table S8: Amplitudes and lifetimes of NMA...SCat under direct excitation, detected at different emission wavelengths at 81 K. The corresponding luminescence decay measurements are depicted in Figure S11d.

λ_{em}/nm	A_1	τ_1/ns	A_2	τ_2/ns	A_3	τ_3/ns
430	0.459±0.004	1.293±0.01	0.558±0.004	3.958±0.015		
433	0.427±0.004	1.254±0.009	0.580±0.004	4.02±0.014		
448	0.443±0.008	1.407±0.018	0.560±0.005	4.562±0.076	0.026±0.006	14.335±1.713
460	0.449±0.007	1.236±0.02	0.609±0.005	4.574±0.075	0.072±0.009	12.399±0.664
480	0.322±0.005	1.438±0.024	0.627±0.006	5.281±0.07	0.158±0.009	12.277±0.237
530	0.954±0.002	10.333±0.029	0.0296±0.003	42.131±3.161		

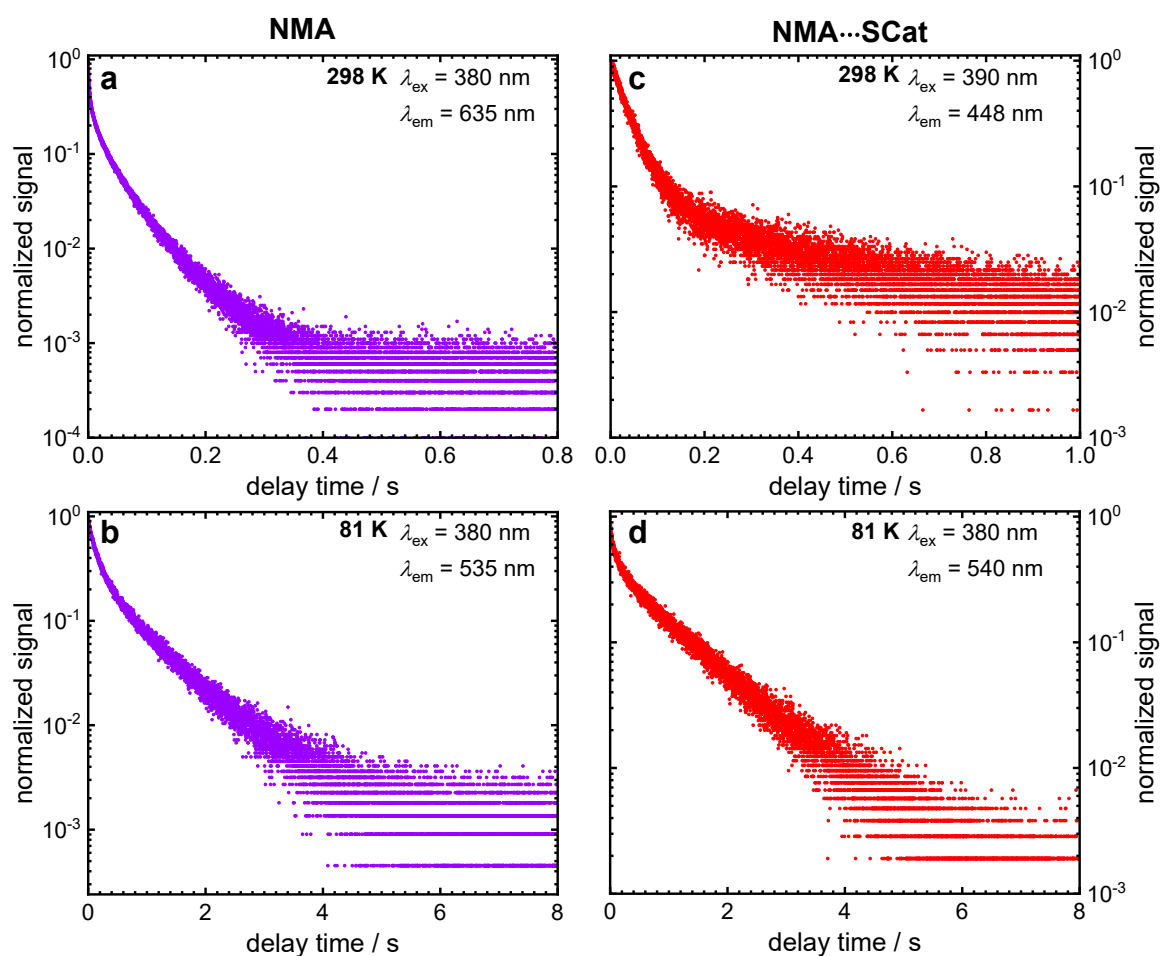


Figure S12: Luminescence decay measurements of NMA and NMA...SCat from 1 ms onwards at 298 K (a, c) and 81 K (b, d). The detected emission wavelength corresponds with the emission maximum after a 1 ms delay. The resulting decay times are depicted in Table S9 and S10.

Table S9: Amplitudes and lifetimes of NMA and NMA...SCat after a 1 ms delay at 298 K. The corresponding luminescence decay measurements are depicted in Figure S12 (a, c).

	A_1	τ_1 / ms	A_2	τ_2 / ms	A_3	τ_3 / ms
NMA	0.537 ± 0.001	1.206 ± 0.005	0.259 ± 0.001	8.987 ± 0.059	0.188 ± 0.001	46.357 ± 0.127
MPK002	0.893 ± 0.002	35.8403 ± 0.145	0.08224 ± 0.002	287.897 ± 9.04		

Table S10: Amplitudes and lifetimes of NMA and NMA...SCat after a 1 ms delay at 81 K. The corresponding luminescence decay measurements are depicted in Figure S12 (b, d).

	A_1	τ_1 / ms	A_2	τ_2 / ms	A_3	τ_3 / ms
NMA	0.152 ± 0.003	21.66 ± 0.746	0.545 ± 0.002	148.274 ± 1.125	0.281 ± 0.002	757.495 ± 3.463
MPK002	0.427 ± 0.002	75.619 ± 0.701	0.417 ± 0.001	948.542 ± 3.023		

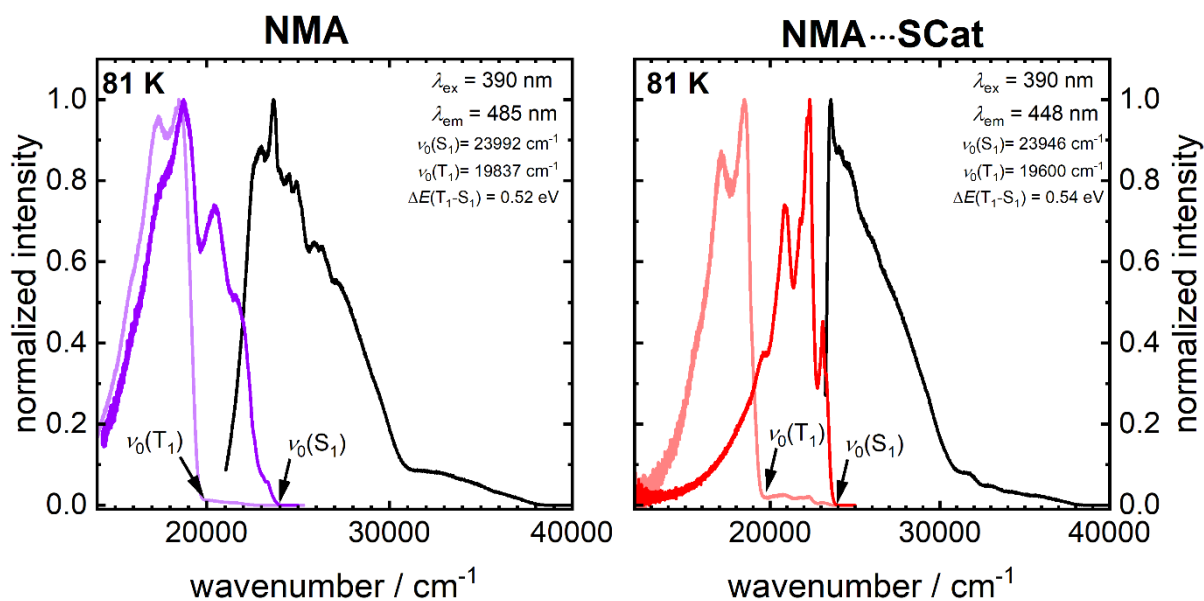


Figure S13: Excitation (black) and emission spectra of NMA (violet) and NMA...SCat (red) at 81 K. The emission after a 1 ms delay is depicted in the corresponding desaturated color. To estimate the energy gap $\Delta E_{\text{S}_1\text{T}_1}$, the highest onset energy of the fluorescence and phosphorescence band was determined (see markings).

Additional quantum chemical results

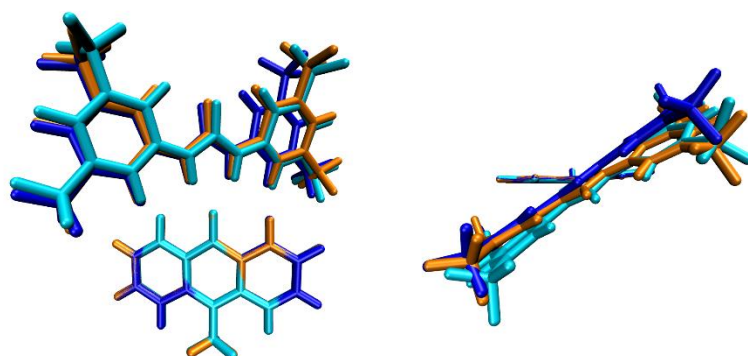


Figure S14: Different perspective on the overlay of optimized geometries in different environments. This overlay shows that the environment (PCM and QM-MM) has only a minute effect on the geometry. Toluene (blue), crystal structure with optimized hydrogen atoms (orange), optimized structure in solid state environment (turquoise).

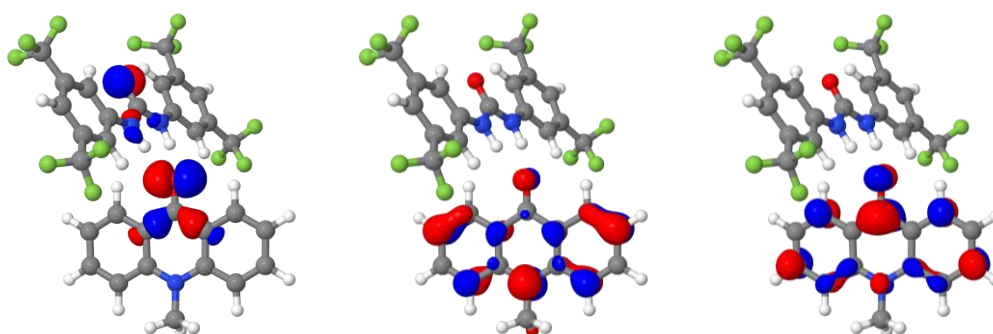


Figure S15: Orbitals that are involved in the relevant energetically lowest transitions at the optimized ground state geometry. From left to right: HOMO-8 (n-orbital), HOMO (π -orbital), LUMO (π -orbital).

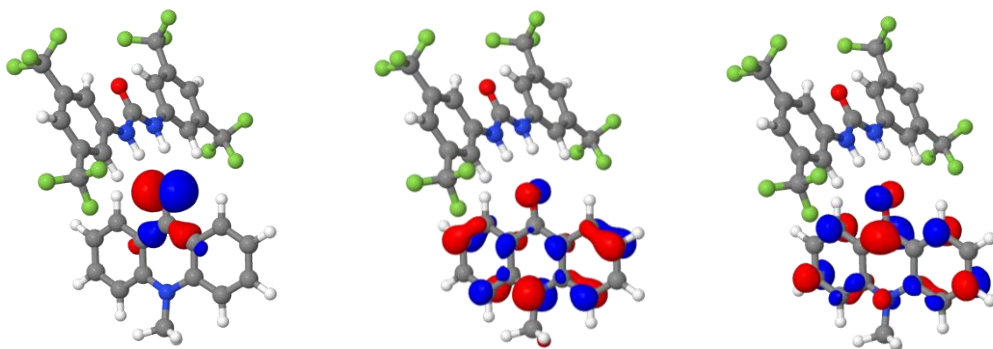


Figure S16: Orbitals that are involved in the energetically lowest transitions at the optimized $n\pi^*$ -triplet state geometry. From left to right: HOMO-8 (n-orbital), HOMO (π -orbital), LUMO (π -orbital).

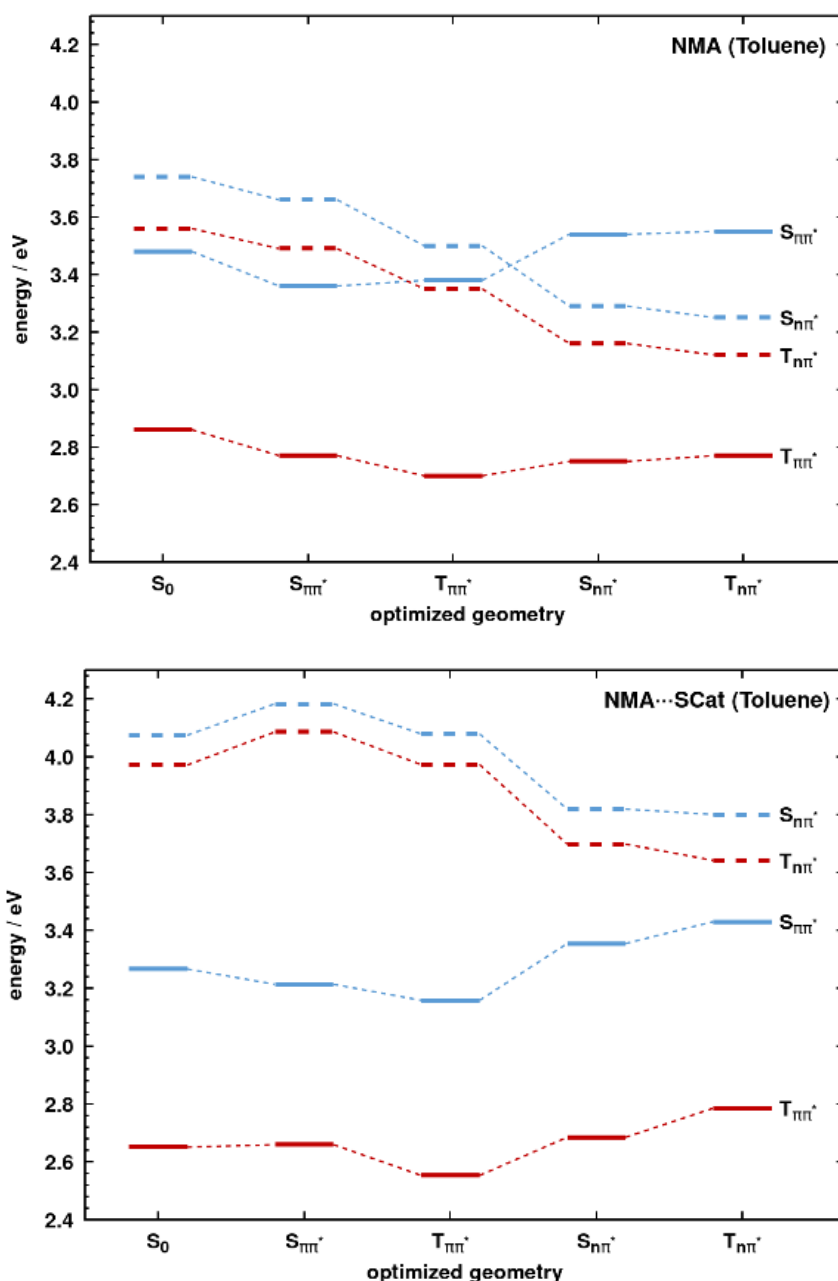


Figure S17: Adiabatic energies without ZPVE correction for the electronic ground state and the optimized geometries of selected lowest excited states of NMA (left) and NMA...SCat (right). In both cases, the $^1n\pi^*$ represents the S_2 state at the ground-state geometry. The $^3n\pi^*$ state is found as the tenth excited triplet state (T_{10}) in the NMA...SCat complex. Intermediate $^3\pi\pi^*$ states lying energetically about 0.9 – 1 eV above the T_1 ($^3\pi\pi^*$) state have been omitted.

Thermogravimetric analysis

The TG data show a complete one-step degradation for each of the starting materials and the co-crystal. Additionally, NMA and NMA...SCat exhibit partial sublimation prior to the onset of thermal decomposition. This effect is more pronounced in the pure NMA which repeatedly causes spikes in the respective curve.

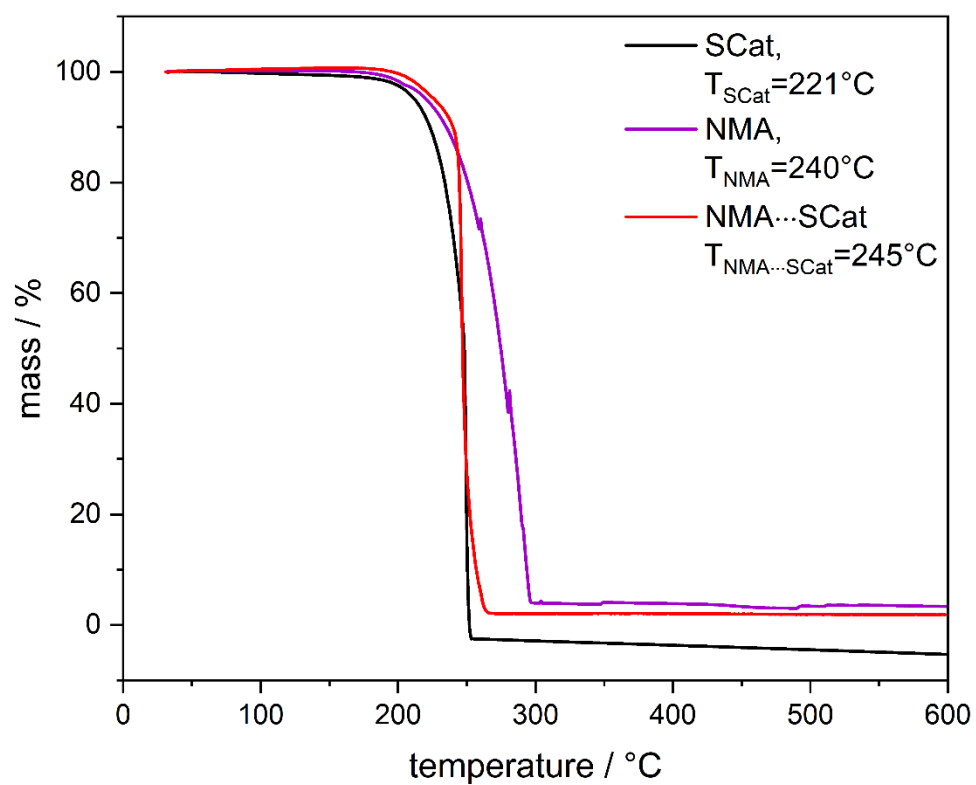


Figure S18: TG curves of NMA, SCat and NMA...SCat with onset decomposition temperatures, measured under the synthetic air/nitrogen atmosphere from 30 °C to 600 °C. The mass loss amounts 96% for NMA, 100% for SCat and 98% for NMA...SCat.

REFERENCES

1. K. Hirose, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 2001, **39**, 193-209.
2. P. Thordarson, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 1305-1323.
3. S. W. Benson, *The Foundation of Chemical Kinetics*, McGraw Hill Book Company Inc, New York, 1960.
4. M.-C. Justice and J.-C. Justice, *J. Solution Chem.*, 1976, **5**, 543-561.
5. J. B. Maglic and R. Lavendomme, *J. Appl. Cryst.*, 2022, **55**, 1033-1044.
6. O. Peterson, J. Webb, W. McColgin and J. Eberly, *J. Appl. Phys.*, 1971, **42**, 1917-1928.
7. A. Deshpande, A. Beidoun, A. Penzkofer and G. Wagenblast, *Chem. Phys.*, 1990, **142**, 123-131.
8. T. Villnow, G. Ryseck, V. Rai-Constapel, C. Marian and P. Gilch, *J. Phys. Chem. A.*, 2014, **118**, 11696-11707.