

INAUGURAL - DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Markus Sailer
aus München

Tag der mündlichen Prüfung: 3.11.2006

**Elektronische Kommunikation auf molekularer Ebene:
Aufbau und Untersuchung
höherer Phenothiazin-Oligomere und -Polymere.**

Gutachter: Prof. Dr. Thomas J. J. Müller
Prof. Dr. Dr. h.c. Rolf Gleiter

Meinen Eltern

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. Thomas J. J. Müller für die Möglichkeit, in diesem faszinierenden Themengebiet arbeiten zu dürfen. Besonders bedanke ich mich für die vielen fruchtbaren Diskussionen und die Freiheit im wissenschaftlichen Arbeiten sowie die Möglichkeit, meine Familie häufig zu besuchen.

Den Mitarbeitern und ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises Müller danke ich für ihre Unterstützung bei der Arbeit. Dabei gebührt mein Dank besonders Herrn Dr. Christoph Kressierer für die Gesellschaft bei langen Laborabenden, vielen fachlichen Diskussionen und der Durchsicht dieser Arbeit. Ich danke auch meiner Vorgängerin Frau Dr. Christa Krämer und meinem Nachfolger Herrn Adam Franz für die gute Zusammenarbeit.

Für ihren Beitrag zu dieser Arbeit danke ich auch meinen Forschungspraktikanten Ann-Katrin Maguerre, Jörg Steindel und ganz besonders Michael Nonnenmacher.

Für die sehr gute handwerkliche Betreuung bedanke ich mich besonders bei Glasgerätebaumeisterin Silke Bender und Metallbaumeister German Sternberger.

Für die Aufnahme der vielen NMR-Spektren danke ich Frau Tanja Coelho und Frau Margarete Fischer, für die Anfertigung der UV/Vis- und IR-Spektren danke ich Frau Petra Krämer. Für die Optimierung der Meßmethode und die Anfertigung unzähliger Massenspektren danke ich Frau Bianca Flock, Herrn Dr. Jürgen Gross, Herrn Norbert Nieth und Frau Angelika Seith. Das Messen und Lösen der Kristallstrukturen übernahmen Herr Dr. Thomas Oeser, Herr Dr. Frank Rominger und Marcus Richter, dafür bedanke ich mich sehr herzlich. Frau Cornelia Vetter und Herr Frank Liebscher danke ich für die Anfertigung der Elementaranalysen. Für GP-Chromatographie danke ich besonders Frau Sandra Seywald vom MPI in Mainz. Für die Anfertigung des OLED danke ich Frau Dr. Jiu Yan Li vom MPI in Mainz.

Für den sehr produktiven und fruchtbaren Aufenthalt am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz möchte ich mich sehr herzlich bei Herrn Prof. Dr. Klaus Müllen bedanken.

Für die Möglichkeit, diese Arbeit in einer Promovendenkabine des Departments für Chemie der LMU München anfertigen zu können, bedanke ich mich sehr herzlich bei Prof. Dr. Thomas M. Klapötke.

Meiner lieben Frau Dr. Gabi Sailer danke ich für ihre Liebe und ihr wärmendes Wesen während der letzten Jahre, was zur Gründung unserer Familie und der Geburt unseres Sohnes Johann Sailer geführt hat.

Meinem Bruder Christof Sailer danke ich für die Unterstützung und seine Präsenz, auf die man sich immer verlassen kann. Ihm und unseren Freunden Ingo Rosenbaum und Till und Andrea Endlich danke ich genauso wie allen, die mir beigestanden haben.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern Herta und Eberhard Sailer für die Sicherheit der Familie und die unermüdliche Unterstützung bei Schule, Studium und Promotion sowie allen anderen Dingen.

Teile dieser Arbeit sind bereits publiziert:

1. Publikationen in Fachzeitschriften:

Syntheses of Phenothiazinyl Boronic Acid Derivatives - Suitable Starting Points for the Construction of Redox Active Materials.

C. S. Krämer, T. J. Zimmermann, M. Sailer, T. J. J. Müller, *Synthesis* **2002**, 1163-1170.

Practical Synthesis of Iodo Phenothiazines - A Facile Access to Electrophore Building Blocks.

M. Sailer, R. A. Gropeanu, T. J. J. Müller, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 7509-7512.

Synthesis and electronic properties of 3-acceptor-substituted and 3,7-bisacceptor-substituted phenothiazines.

M. Sailer, M. Nonnenmacher, T. Oeser, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 423-435.

Ferrocenyl oligophenothiazines as organic-organometallic hybrid electrophores - Synthesis, structure, and electronic properties.

M. Sailer, F. Rominger, T. J. J. Müller, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 299-608.

2. Vorträge und Posterpräsentationen:

Synthesis and Electrochemical Properties of Oligophenothiazines.

M. Sailer, *KOPO 2003*, **2-5.9.2003**, Blaubauren: Vortrag.

Syntheses and Properties of Acceptor-Substituted Oligophenothiazines.

N. Bucci, M. Sailer, T. J. J. Müller, *International Symposium of The Volkswagen-Stiftung*, **29.10-1.11.2003**, Köln: Posterpräsentation.

Synthesis of Defined Oligophenothiazines via Monomer and Oligomer Building Sets.

M. Sailer, T. J. J. Müller, *GDCh-Jahrestagung 2003* **6-10.11.2003**, München: Posterpräsentation.

Synthesis of Defined Oligophenothiazines via Monomer and Oligomer Building Sets.

M. Sailer, T. J. J. Müller, *Orchem 2004*, **9-11.9.2004**, Bad Nauheim: Posterpräsentation, Posterpreis der GdCh.

Synthesis and Electronic Properties of Ferrocenyl Bridged Oligophenothiazines and Phenothiazinophanes.

M. Sailer, R. A. Gropeanu, T. J. J. Müller, *Ferrocen-Jahrestagung 2005*, **25-26.2.2005**, Heidelberg: Posterpräsentation.

Matrix-Assisted Laserdesorption/Ionization Mass Spectrometry of Linear-Chain and Cyclic Phenothiazine Oligomers.

J. H. Gross, M. Sailer, B. Flock, T. J. J. Müller, *6. Iglar MS-Tage*, **17-18.2.2005**, Innsbruck-Igels: Posterpräsentation.

Abkürzungsverzeichnis

14,10	2-Decyl-tetradecyl
Abb.	Abbildung
Ac	Acetyl
ber.	berechnet
bipy	2,2'-Bipyridyl
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
br	verbreitertes Signal
Bu	Butyl
COD	1,5-Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadien
CPS	Counts per second
d	Tag(e) (day(s))
dba	Dibenzylidenacetone
DEPT	Distorsionsless Enhancement by Polarization Transfer
DFT	Dichtefunktion
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMAP	4- <i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin
DMSO	Dimethylsulfoxid
E ⁺	Elektrophil
<i>E</i>	Potential
<i>E</i> _{1/2}	Halbstufenpotential
EKL	Effektive Konjugationslänge
EL	Elektrolumineszenz
eq.	Äquivalent(e)
ext.	extern
FAB	fast atom bombardement
Fc	Ferrocen
gef.	gefunden
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde(n)
Hal	Halogenid
Hept	Heptyl
Het	Hetero
Hex	Hexyl

HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (highest occupied molecular orbital)
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (high performance liquid chromatography)
Hz	Hertz
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarot
ITO	Indium-Zinn-Oxid (indium tin oxide)
LM	Lösungsmittel
LUMO	niedrigstes nicht-besetztes Molekülorbital (lowest unoccupied molecular orbital)
<i>M</i>	molar
MALDI	matrixunterstützte Laserdesorptionsionisierung (matrix assisted laser desorption ionization)
max.	maximal
Me	Methyl
MHz	Megahertz
min	Minute(n)
M_n	Zahlenmittel
M_p	Molekulargewicht mit den meisten Molekülen
MS	Massenspektrometrie
M_w	Gewichtsmittel
<i>n</i>	ganze Zahl
NMR	Kernresonanz
Nr.	Nummer
Oct	Octyl
OLED	Organische Leuchtdiode (organic light emitting device)
ORTEP	Oakridge thermal ellipsoid plot
PEDOT	Poly-(ethylendioxo)-thiophen
Ph	Phenyl
Pin	Pinacolyl
PPE	Poly-(phenylenethinylen)
PPP	Poly-(para)-phenylen
PPV	Poly-(phenylenvinylen)
PS	Polystyrol
PST	Polystyrol-Standard
PT	Phenothiazin
R	Rest
RT	Raumtemperatur
Schmp.	Schmelzpunkt

sh	Schulter
St.	Standart
<i>T</i>	Temperatur
TBDMS	<i>tert</i> -Butyl-dimethyl-silyl
TDAPB	1,3,5-Tris(4-diphenylaminophenyl)-benzol
tert	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TOF	time of flight
TON	Zykluswiederholungen (Turn Over Number)
TPBI	2,2',2''-(1,3,5-benzotriyl)tris-1-phenyl-1 <i>H</i> -benzimidazol
TTF	Tetrathiafulvalen
UV	Ultraviolett
V	Volt
vgl.	vergleiche
Vis	visible
vs.	versus
z. B.	zum Beispiel
λ	Wellenlänge
μ	mikro
Φ_f	Quantenausbeute der Fluoreszenz

Inhalt

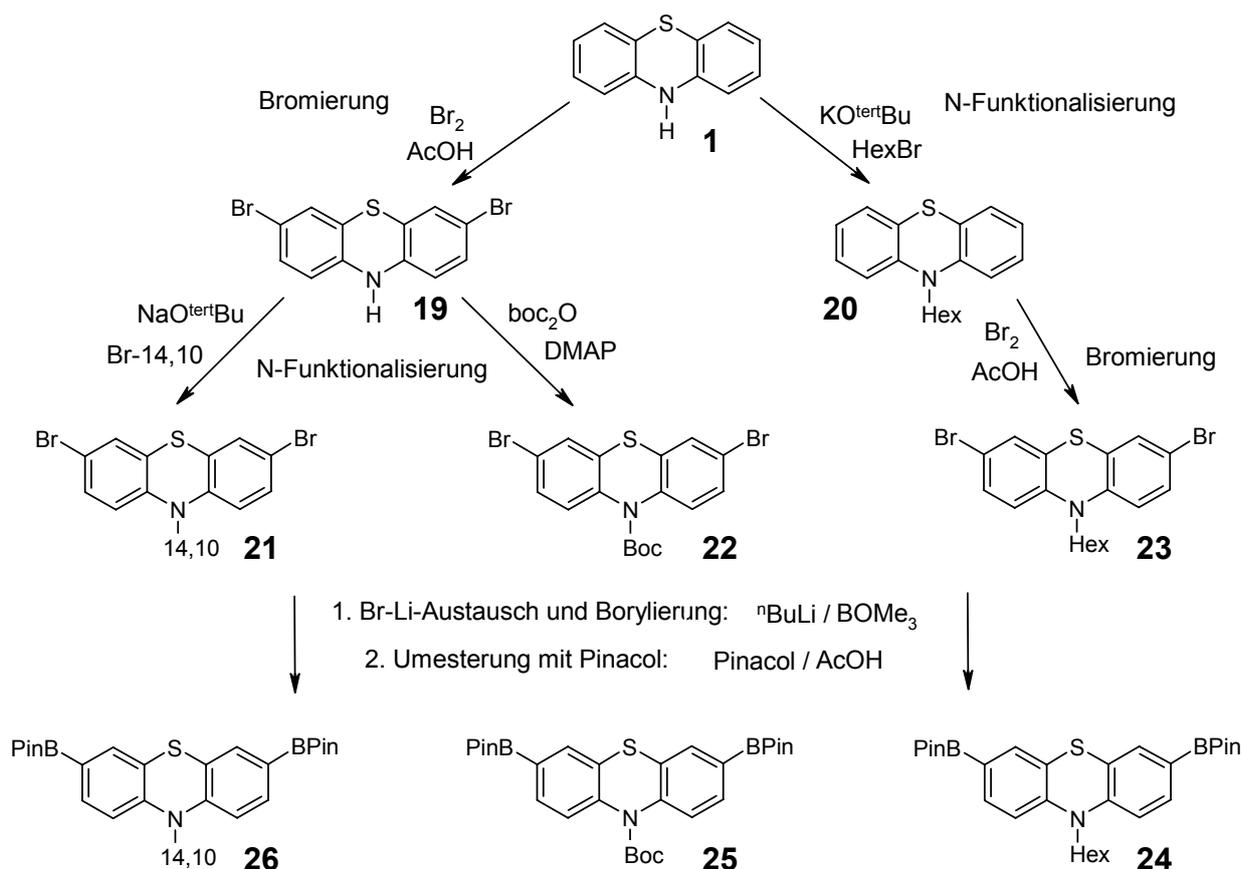
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	1
INHALT	5
1 ZUSAMMENFASSUNG.....	8
2 SUMMARY	16
3 EINLEITUNG.....	24
3.1 Organische Lichtemittierende Dioden	24
3.2 Molekulare Elektronik.....	26
3.3 Aufgabenstellung	33
4 ALLGEMEINER TEIL.....	34
4.1 Kenntnisstand und Literaturübersicht	34
4.1.1 Organische lichtemittierende Displays.....	34
4.1.1.1 Funktion von OLEDs	35
4.1.1.2 Aufbau	36
4.1.1.3 Geeignete Materialien und Grundkörper.....	38
4.1.2 Polymere.....	39
4.1.2.1 Aufbau und Eigenschaften π -konjugierter Polymere	39
4.1.2.2 Homopolymere und Copolymere	40
4.1.3 Oligomere.....	44
4.1.3.1 Oligomere im Bereich der effektiven Konjugationslänge.....	44
4.1.3.2 Oligomere als verbindendes Element: molekulare Drähte.....	45
4.1.4 Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen	46
4.1.5 Phenothiazin	47
4.1.5.1 Aufbau und Eigenschaften	47
4.1.5.2 Synthese und Reaktionen	48
4.1.5.3 Substitution an der 10-Position	49
4.1.5.4 Verwendung	50
4.1.6 Synthesekonzepte	52
4.1.6.1 Modifikation der Halogenfunktionalität.....	52
4.1.6.2 Methoden zur Kupplung aromatischer Systeme	53

4.1.6.3	Metallkatalysierte und -vermittelte Polykondensationen.....	55
4.2	Aufbau von Ausgangsverbindungen.....	56
4.2.1	Monomere.....	56
4.2.1.1	Symmetrische Monomere.....	56
4.2.1.1.1	Bromierung.....	56
4.2.1.1.2	Halogen-Metallaustausch: Symmetrisch funktionalisierte Phenothiazine.....	58
4.2.1.2	Unsymmetrische Monomere.....	60
4.2.1.2.1	Unsymmetrisch substituierte Phenothiazine.....	60
4.2.1.2.2	Halogen-Metallaustausch: Funktionalisierung und Desymmetrisierung.....	61
4.2.2	Modulares System.....	64
4.2.2.1	Arylkupplung nach Lipshutz.....	65
4.2.2.2	Suzuki-Kreuzkupplung.....	66
4.2.2.3	Kombinatorische Suzuki-Kupplung durch konsekutive Zugabe der Kupplungskomponenten.....	69
4.2.2.4	Sequenzielle Suzuki-Kupplung.....	70
4.2.3	Strukturaufklärung und Diskussion der spektroskopischen Daten.....	71
4.2.4	Elektronische Eigenschaften der Phenothiazinbausteine.....	77
4.3	Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen.....	84
4.3.1	Synthese der Donor-Akzeptor-Systeme.....	84
4.3.2	Strukturaufklärung und Diskussion der spektroskopischen Daten.....	90
4.3.3	Elektronische Eigenschaften.....	92
4.4	Ferrocen-Phenothiazin Hybridoligomere.....	100
4.4.1	Synthese.....	100
4.4.2	Strukturaufklärung.....	102
4.4.3	Elektronische Wechselwirkungen.....	103
4.5	Oligomere.....	110
4.5.1	Synthese.....	110
4.5.2	Spektroskopie und Strukturaufklärung.....	112
4.5.3	Elektronische Eigenschaften.....	114
4.6	Polymere.....	123
4.6.1	Synthese.....	123
4.6.1.1	Polykondensation nach Yamamoto.....	124
4.6.1.2	Polykondensation nach Suzuki.....	126
4.6.1.2.1	Homopolymere.....	126
4.6.1.2.2	Copolymere.....	128
4.6.2	Reinigung.....	129
4.6.3	Spektroskopie und Strukturaufklärung.....	133

4.6.4	Elektronische Eigenschaften	139
4.6.5	Organische lichtemittierende Dioden aus Polyphenothiazin	145
5	AUSBLICK.....	149
6	EXPERIMENTELLER TEIL	152
6.1	Arbeitstechniken.....	152
6.2	Synthesekontrolle und Analytik.....	152
6.3	Synthesevorschriften	154
6.3.1	Ausgangsverbindungen	154
6.3.2	Aufbau des Baukastensystems	176
6.3.3	Sequenzielle Suzuki-Reaktionen.....	182
6.3.4	Donor-Akzeptor-Verbindungen	185
6.3.5	Ferrocenverbindungen.....	203
6.3.6	Oligomere.....	208
6.3.7	Polymere.....	212
7	ANHANG.....	221
8	LITERATUR.....	230

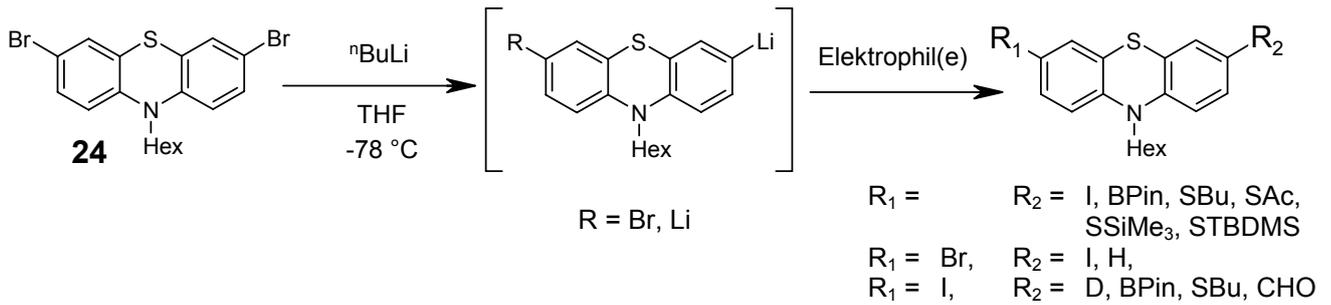
1 Zusammenfassung

Phenothiazine sind gut untersuchte Substanzen, die für ihre Redoxaktivität unter Bildung stabiler Radikalkationen bekannt sind und sowohl in neutraler Form als auch in oxidiertem Zustand verwendet werden. Aus Phenothiazin **1** lassen sich über nucleophile Substitution *N*-Funktionalität und über elektrophile aromatische Substitutionen symmetrische Funktionalisierungen in 3- und 7-Position erzeugen (Schema 1.1).



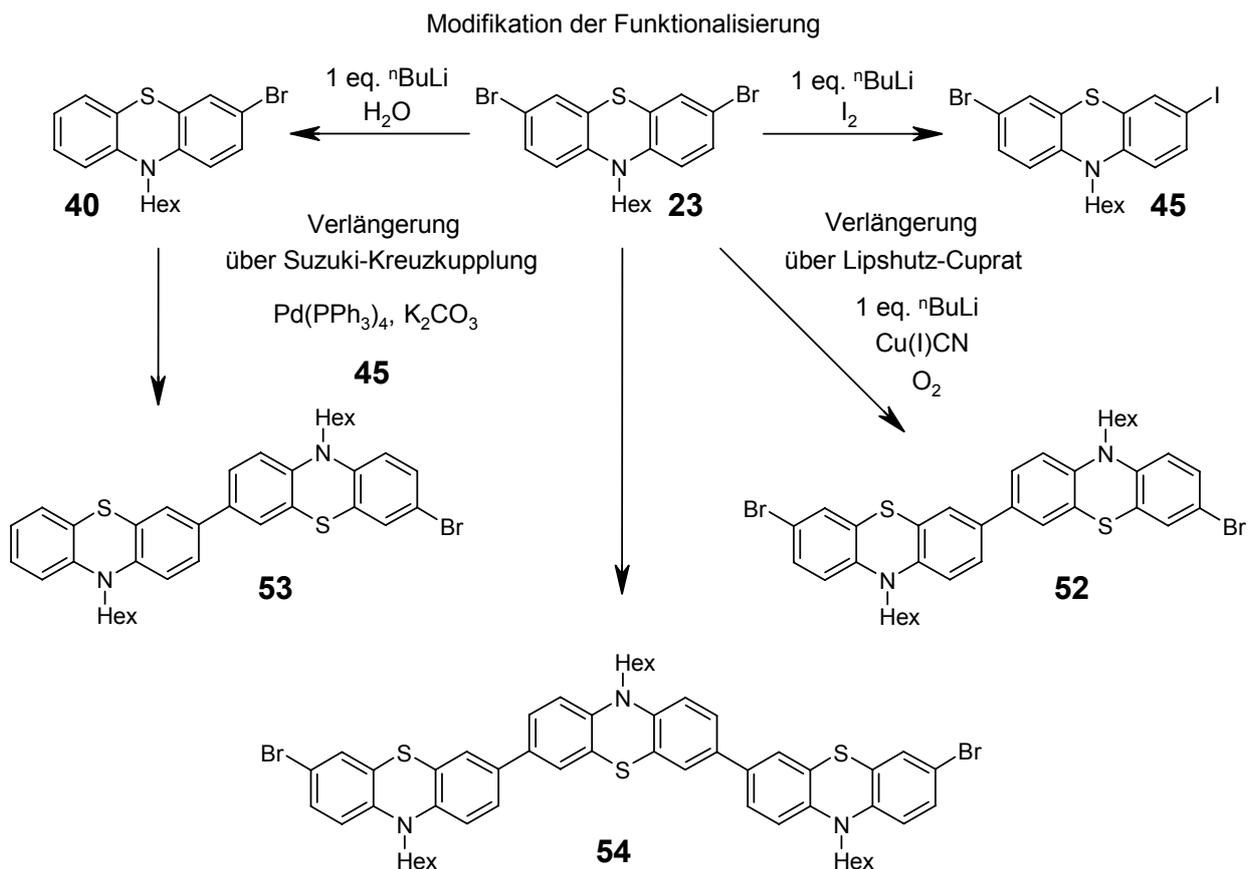
Schema 1.1: Darstellung symmetrischer Monomere zum Aufbau von Oligomeren und Polymeren.

Durch Modifikation der Bromierung über Lithium-Brom austausch und anschließende Reaktion der lithiierten Spezies mit Elektrophilen lassen sich symmetrische Monomere für Suzuki-Polymerisationen (Schema 1.1) oder zur Chemisorption auf Goldoberflächen, bzw. unsymmetrische Verbindungen für weitere Anwendungen (Schema 1.2) darstellen. Für die Synthese unsymmetrischer Verbindungen eignet sich besonders die sequenzielle Umsetzung einer mehrfach lithiierten Arylverbindung mit unterschiedlichen Elektrophilen.



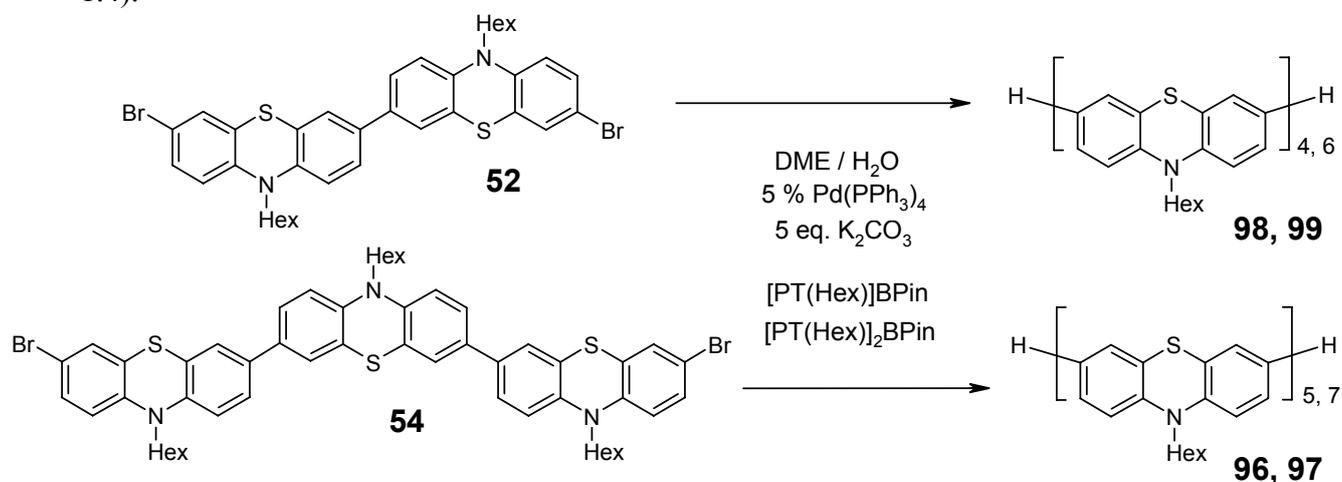
Schema 1.2: Modifikation und Desymmetrisierung der Bromierung über Lithium-Halogen austausch und anschließender Umsetzung mit Elektrophilen.

Mit Hilfe der unterschiedlichen Monomere kann schnell und effizient über die Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion ein Baukastensystem zum Aufbau höherer Phenothiazin-Oligomere erstellt werden (Schema 1.3). So sind einfach funktionalisierte Bausteine (**53**) und zweifach funktionalisierte Oligomersysteme mit sowohl gerader (**52**) als auch ungerader (**54**) Anzahl an Redoxzentren möglich.



Schema 1.3: Aufbau eines Baukastensystems zur Synthese unterschiedlich funktionalisierter höherer Oligomere.

Aus diesen Modulen können über die Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion eine Reihe an oligomeren Phenothiazinsystemen mit vier bis sieben Gliedern aufgebaut werden (Schema 1.4).

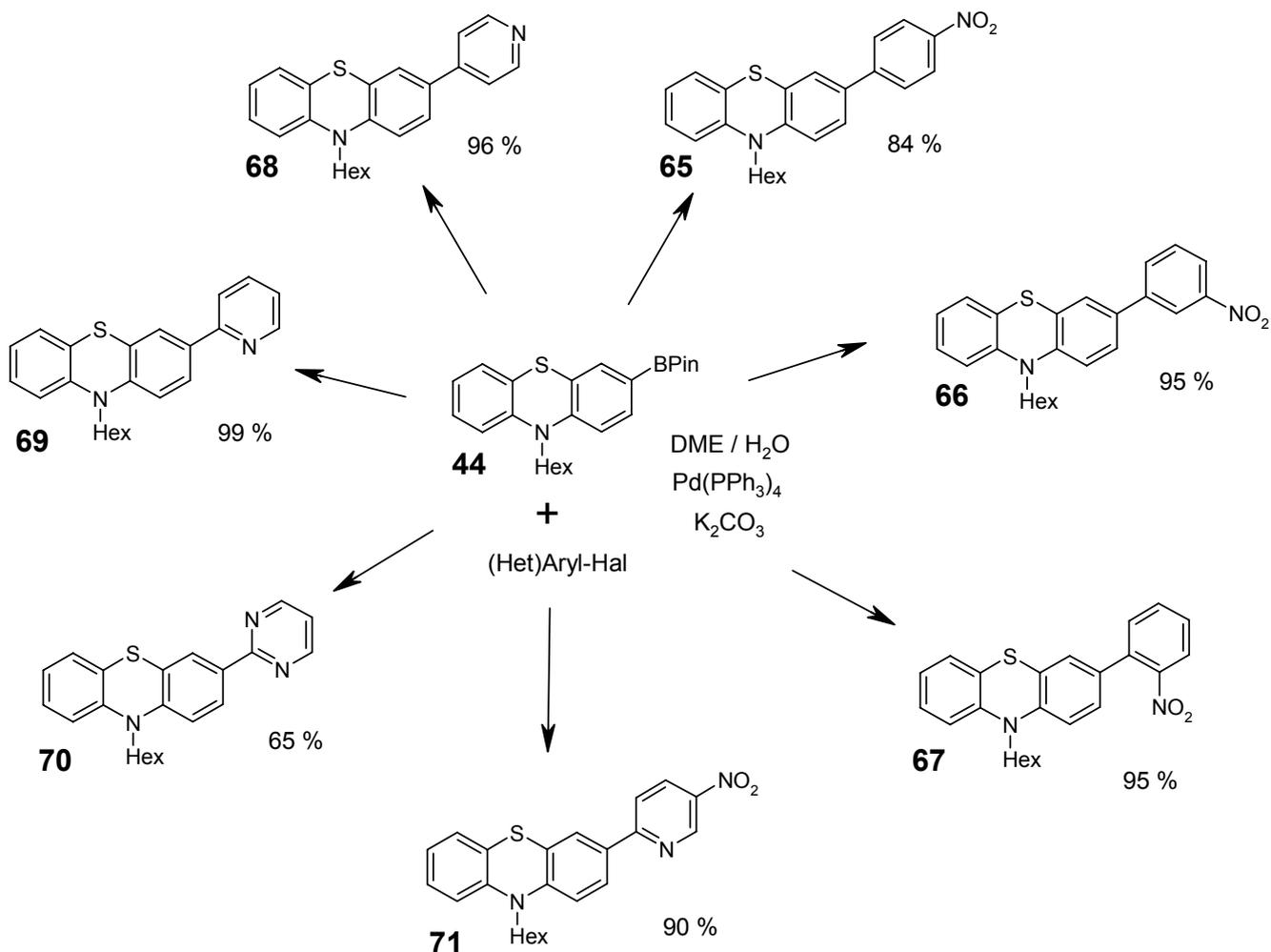


Schema 1.4: Darstellung von Phenothiazin-Oligomeren durch Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion.

Alle Oligomersysteme zeigen intensive Fluoreszenz im blau-grünen Bereich um 480 nm mit Stokes-Shifts zwischen 5900 und 6700 cm^{-1} und Fluoreszenzquantenausbeuten von 62 bis 77 %. Elektrochemische Untersuchungen ergeben eine zunehmende Neigung zur Elektrokristallisation bei den höheren Oligomeren mit Wiederholungseinheiten von 5 bis 7. Gleichzeitig zeigt sich ein Übergang von einer individuellen elektronischen Kopplung der Redoxzentren von niederen Oligomeren hin zu einem Mehrelektronentransferverhalten bei höheren Oligomeren. Demnach liegt die effektive Konjugationslänge (EKL) bei *N*-Hexylphenothiazinsystemen zwischen 4 und 5 Einheiten. Die einzelnen Redoxereignisse von Oligomeren unterhalb der EKL lassen sich den diskreten Redoxzentren zuordnen.

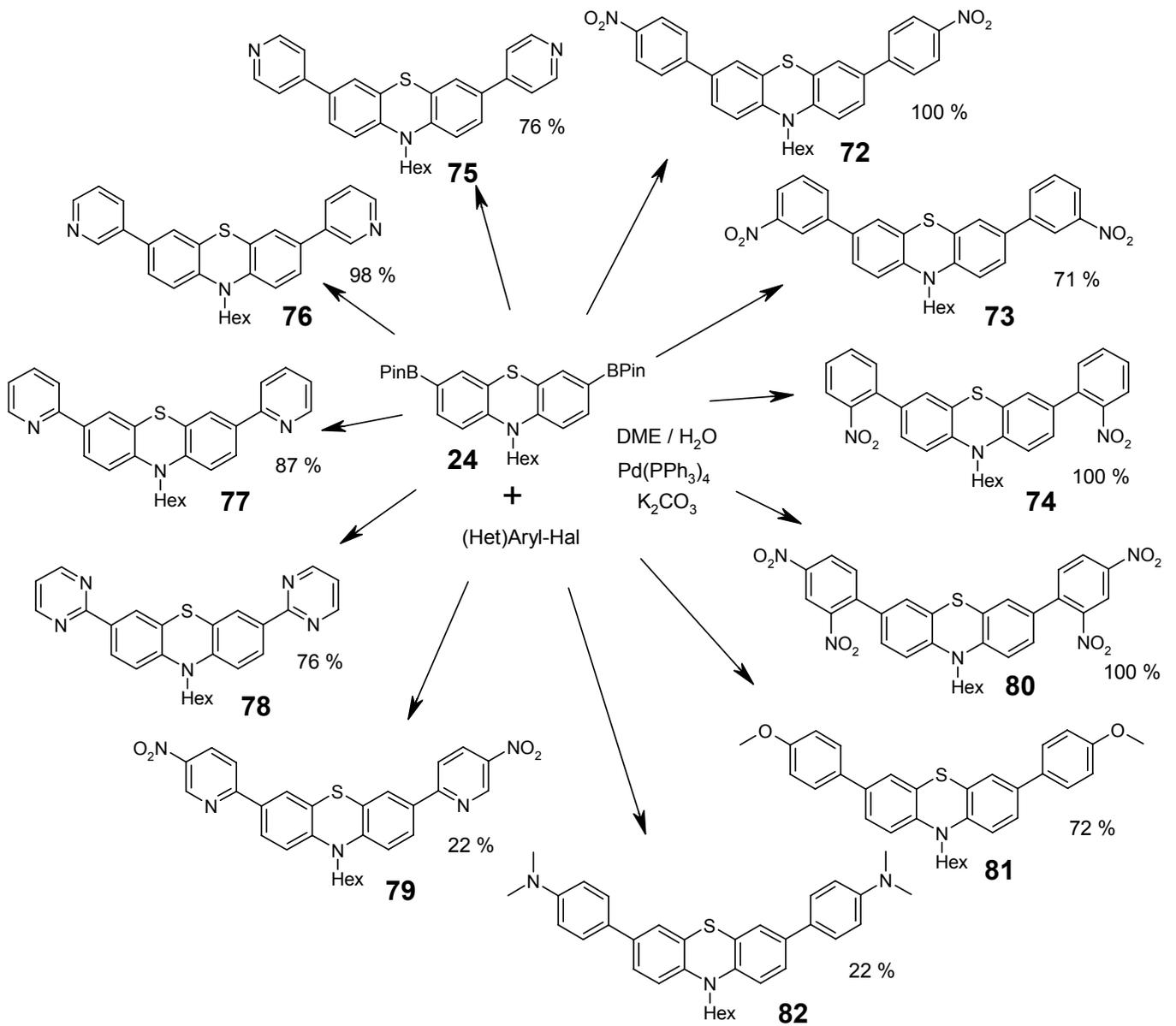
Durch Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion können aus 3-Pinacollyboronsäureester-*N*-Hexylphenothiazin **44** und halogenierten (Hetero)arylsystemen mit Akzeptorcharakter Donor-Akzeptorsysteme aufgebaut werden (Schema 1.5). Auf gleichem Weg können aus dem 3,7-Bis(pinacolyl)boronsäureester **24** Akzeptor-Donor-Akzeptorsysteme und die inversen Systeme **81** und **82** aufgebaut werden (Schema 1.6). Dabei zeigen alle pyridyl- und pyrimidylhaltigen Systeme intensive blau-grüne Fluoreszenz zwischen 490 nm und 510 nm mit Stokes-Shifts der Bisakzeptorsysteme von 6800 bis 8800 cm^{-1} und der einfachen Donor-Akzeptorsysteme von 10100 bis 11400 cm^{-1} . Eine durch Wechselwirkungen des Stickstoffatoms in *ortho*-Stellung mit dem π -System des Phenothiazins hervorgerufene konformative Planarisierung hat Fluoreszenzquantenausbeuten von 21 und 24 % bei den pyridylsubstituierten Systemen **69** und **77** und Werte von 33 und 49 % bei den pyrimidylsubstituierten Systemen **70** und **78** zur Folge. Nitrosubstituierte Akzeptoreinheiten führen zum Quenchen der Fluoreszenz.

Durch die Kopplung des *N*-Hexyl-phenothiazins mit ein oder zwei Akzeptorsystemen mit unterschiedlichem Akzeptorverhalten kann das Halbstufenpotential $E_0^{0/+1}$ im oxidativen Bereich zwischen 0.700 und 0.900 V moduliert werden.

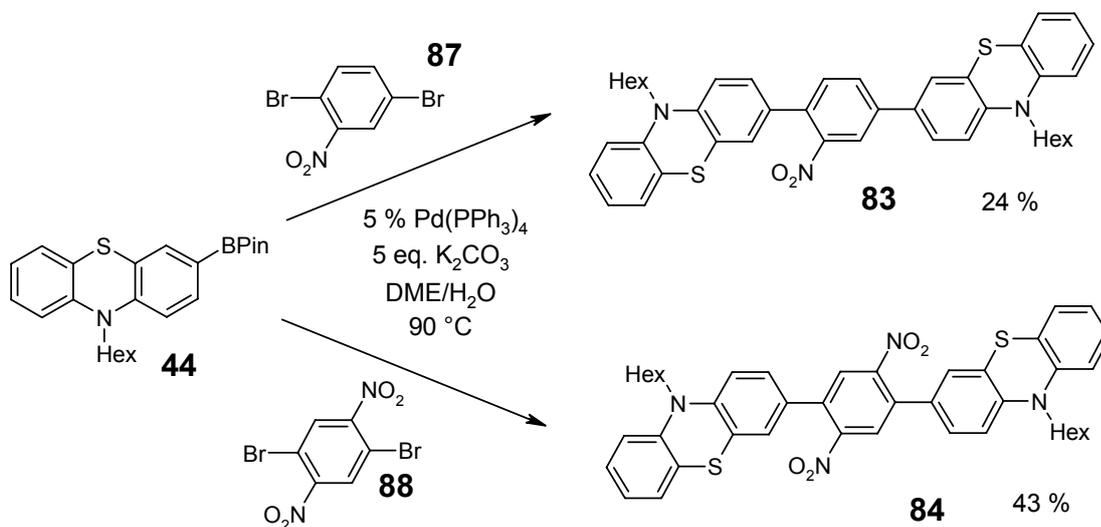


Schema 1.5: Darstellung von Donor-Akzeptorsystemen durch Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion.

Verbrückte Systeme lassen sich ebenfalls durch Suzuki-Kreuzkupplung darstellen (Schema 1.7). Bei den akzeptorverbrückten Systemen **83** und **84** konnten keine diskreten Oxidationsereignisse den einzelnen *N*-Hexyl-phenothiazin-Donoreinheiten zugeordnet werden. Durch Röntgenkristallstrukturanalyse konnte nachgewiesen werden, daß der Transmetallierungsschritt bei der Synthese von **84** gehindert ist.

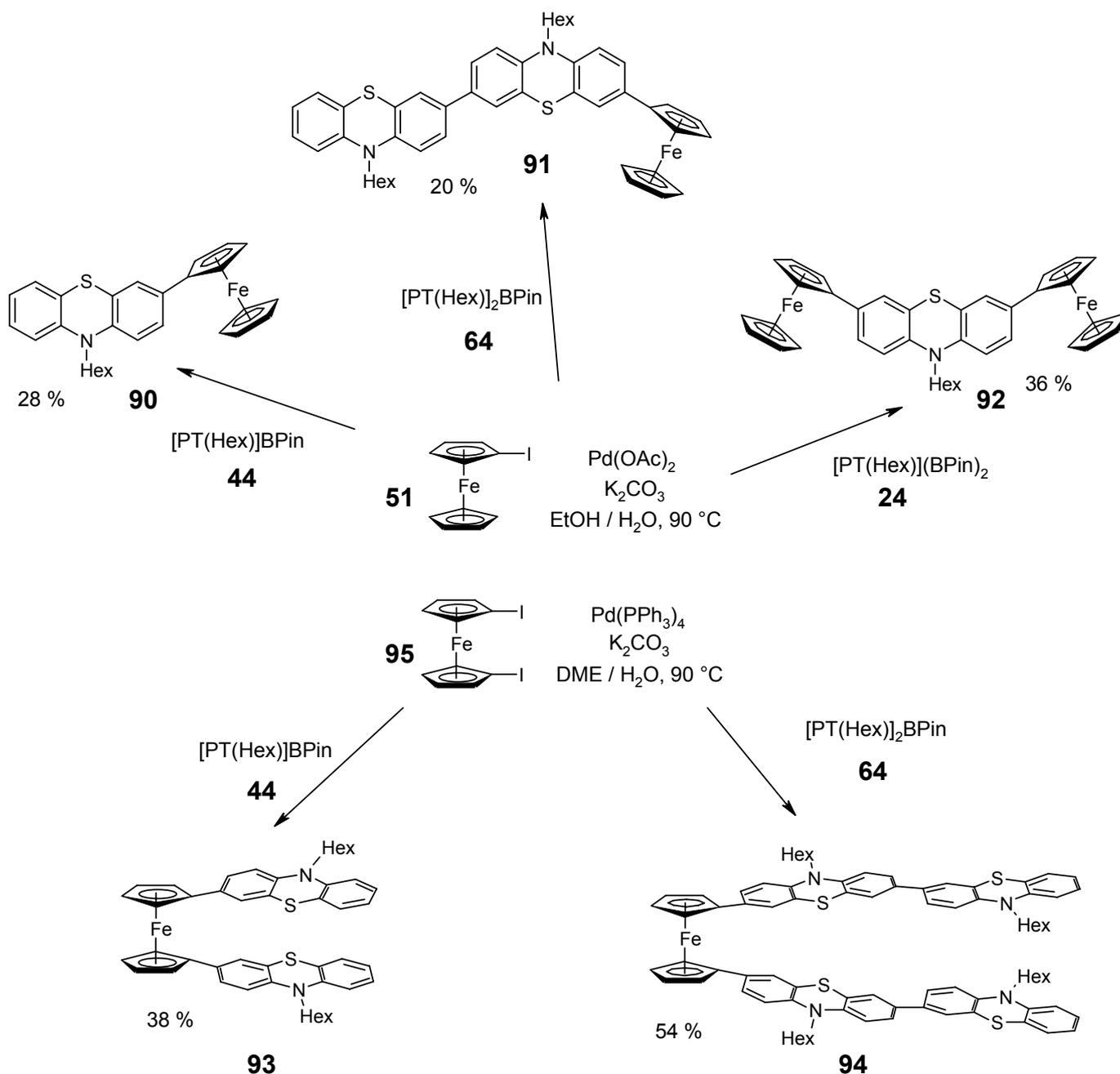


Schema 1.6: Darstellung von Akzeptor-Donor-Akzeptorsystemen durch Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion.



Schema 1.7: Darstellung von Donor-Akzeptor-Donorsystemen durch Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion.

Durch Suzuki-Kreuzkupplung lassen sich auch heterogene Systeme wie die gemischte Ferrocen-Phenothiazin-Verbindung **90** darstellen. Für die Darstellung von Hybridoligomersystemen aus *N*-Hexyl-phenothiazinen und 1-Iodferrocen (**51**) ist eine Modifizierung der Vorschrift hin zum ligandenfreien System mit Palladiumacetat als Katalysator nötig, wogegen Systeme aus *N*-Hexyl-phenothiazinen und 1,1'-Diodferrocen (**95**) problemlos unter Standardbedingungen aufgebaut werden können (Schema 1.8).

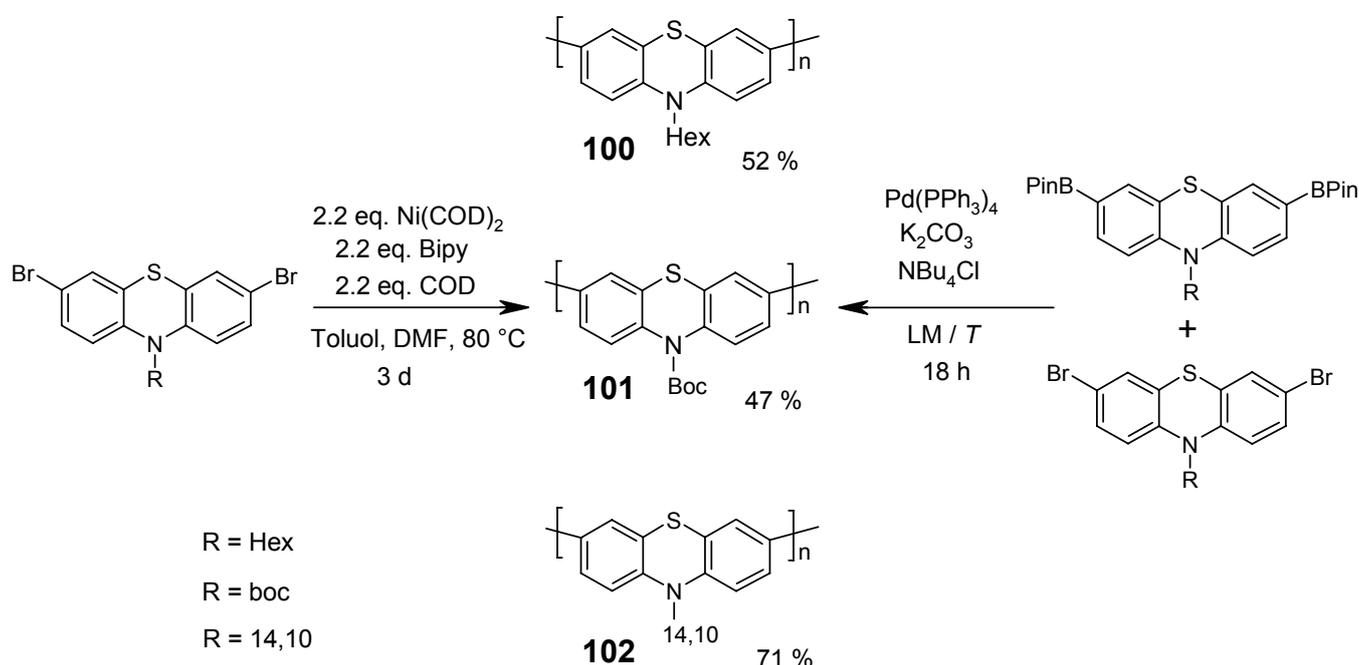


Schema 1.8: Darstellung von Ferrocen-Phenothiazin-Hybridsystemen durch Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion.

Von den Hybridsystemen **90** - **94** wurden die elektronischen Eigenschaften und die Kommunikation der Redoxzentren untereinander untersucht. Demnach ist zwischen Ferrocen

und Phenothiazin im Grundzustand eine nur sehr eingeschränkte Kommunikation möglich, auch ist eine Kommunikation der Ferroceneinheiten über das im Grundzustand gewinkelte Phenothiazin in der Verbindung **92** nicht möglich. Die Phenothiazinylreste der Verbindungen **93** und **94** sind jedoch in der Lage durch π -Stapelung through-space-Wechselwirkungen auszubilden und so unterschiedliche Halbstufenpotentiale zu erzeugen.

Mit Hilfe der Yamamoto-Polymerisation und der Suzuki-Polymerisation können aus den Monomeren (Schema 1.1) Homopolymere aufgebaut werden (Schema 1.9). Die Polymere werden durch mehrtägige Soxhlet-Extraktion oder fraktioniertes Präzipitieren von den Oligomeren abgetrennt.

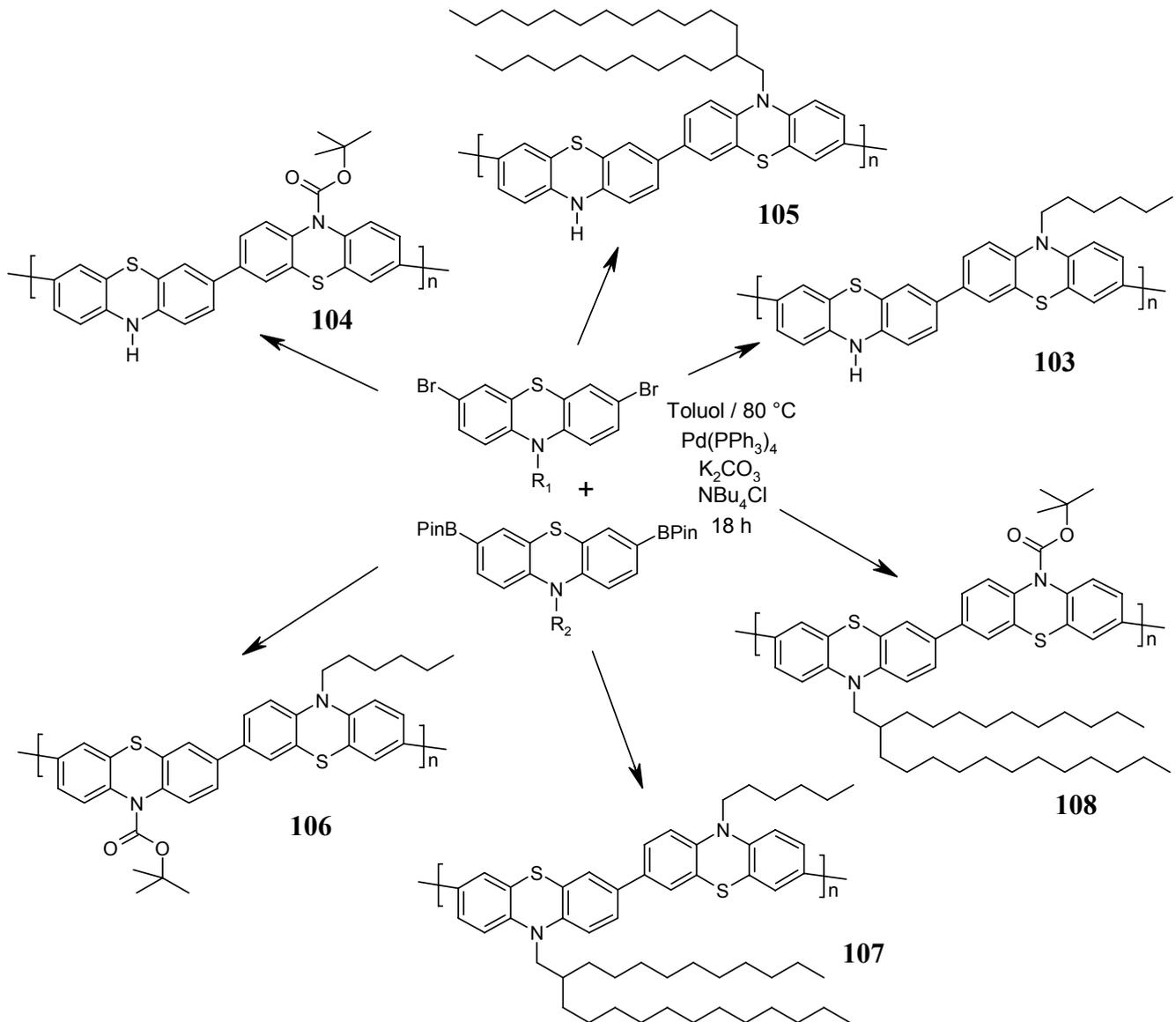


Schema 1.9: Darstellung von Homopolymeren durch Yamamoto- und Suzuki-Polymerisationen.

Die Oligomerenfraktion der Rohpolymere besteht zum größten Teil aus zyklischen Verbindungen mit einer Anzahl an Phenothiazineinheiten von drei bis zehn.

Mit dem Polymer **100** konnte eine OLED aufgebaut werden, die stabile und reversible Emission über mehrere Minuten zeigte.

Mit Hilfe der Suzuki-Polymerisation konnten aus jeweils zwei unterschiedlich *N*-substituierten Phenothiazinen Copolymere dargestellt werden (Schema 1.10). Die Reinigung der Copolymere verläuft analog zu der der Homopolymere.

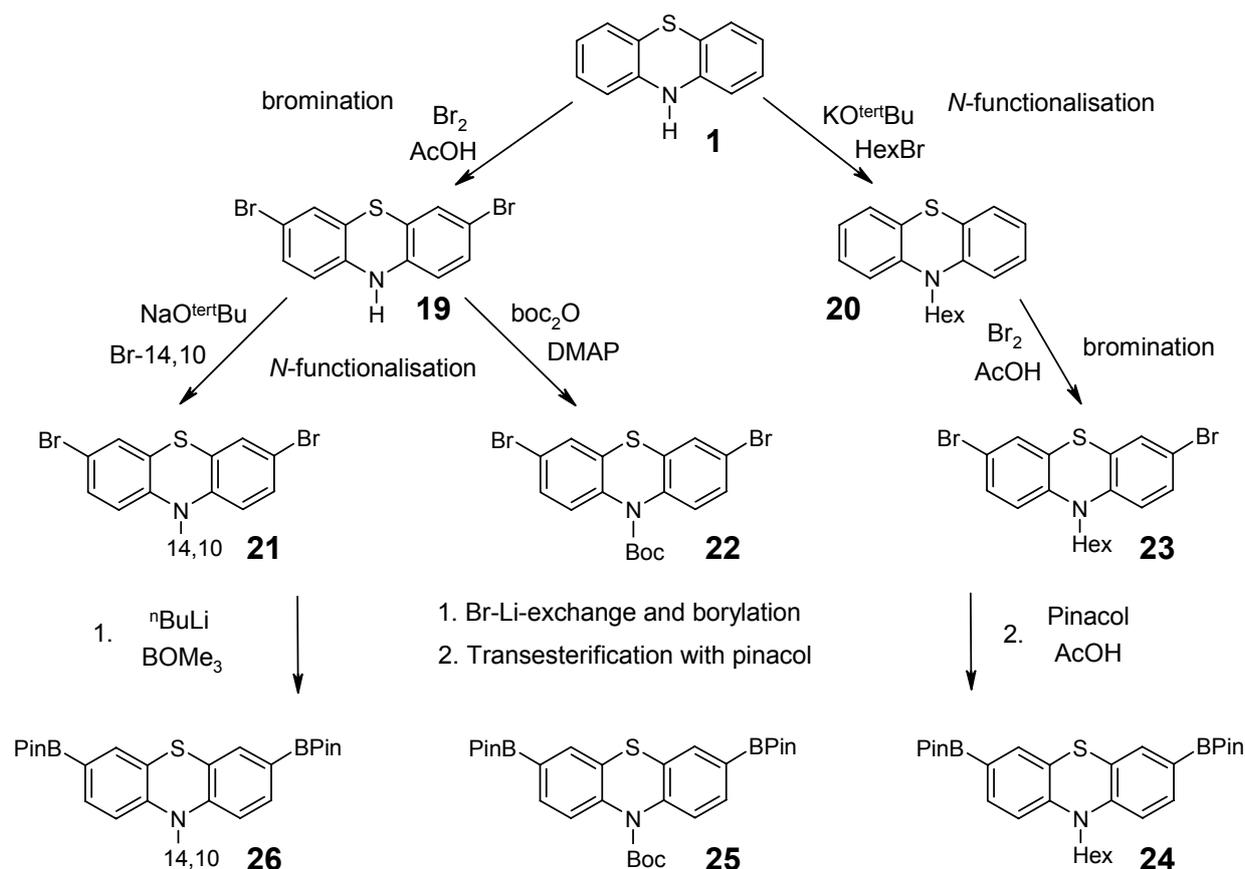


Schema 1.10: Darstellung von Phenothiazincopolymeren durch Suzukipolymerisation.

Die Copolymere der *N*-unsubstituierten Phenothiazine **103** - **105** sind bis auf die Verbindung **105** mit langkettig verzweigter Alkylsubstitution am Stickstoff des zweiten Phenothiazins unlösliche Verbindungen. Die *N*-substituierten Copolymere **106** - **108** zeigen intensive Fluoreszenz.

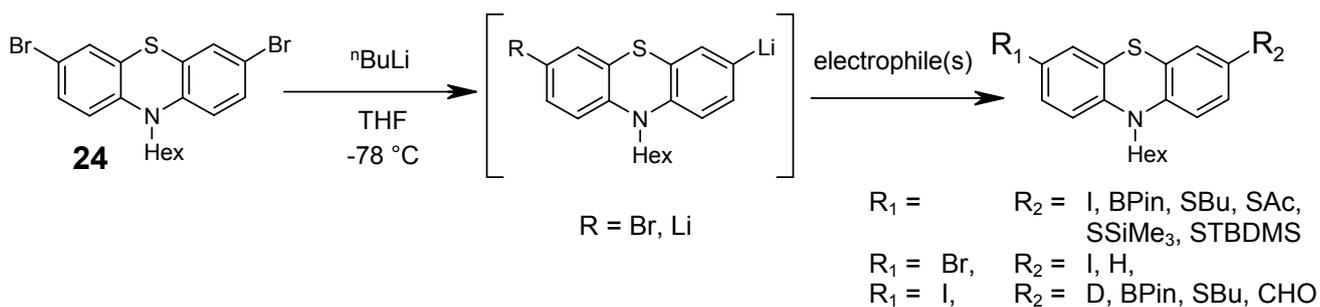
2 Summary

Phenothiazines are well-investigated substances, known for their redox activity with concomitant formation of stable radical cations. Phenothiazines are used both in their reduced and oxidised form. Starting from phenothiazine **1**, *N*-functionality can be introduced by nucleophilic substitution and symmetrical functionalisation in 3- and 7-position by electrophilic aromatic substitution (Scheme 2.1).



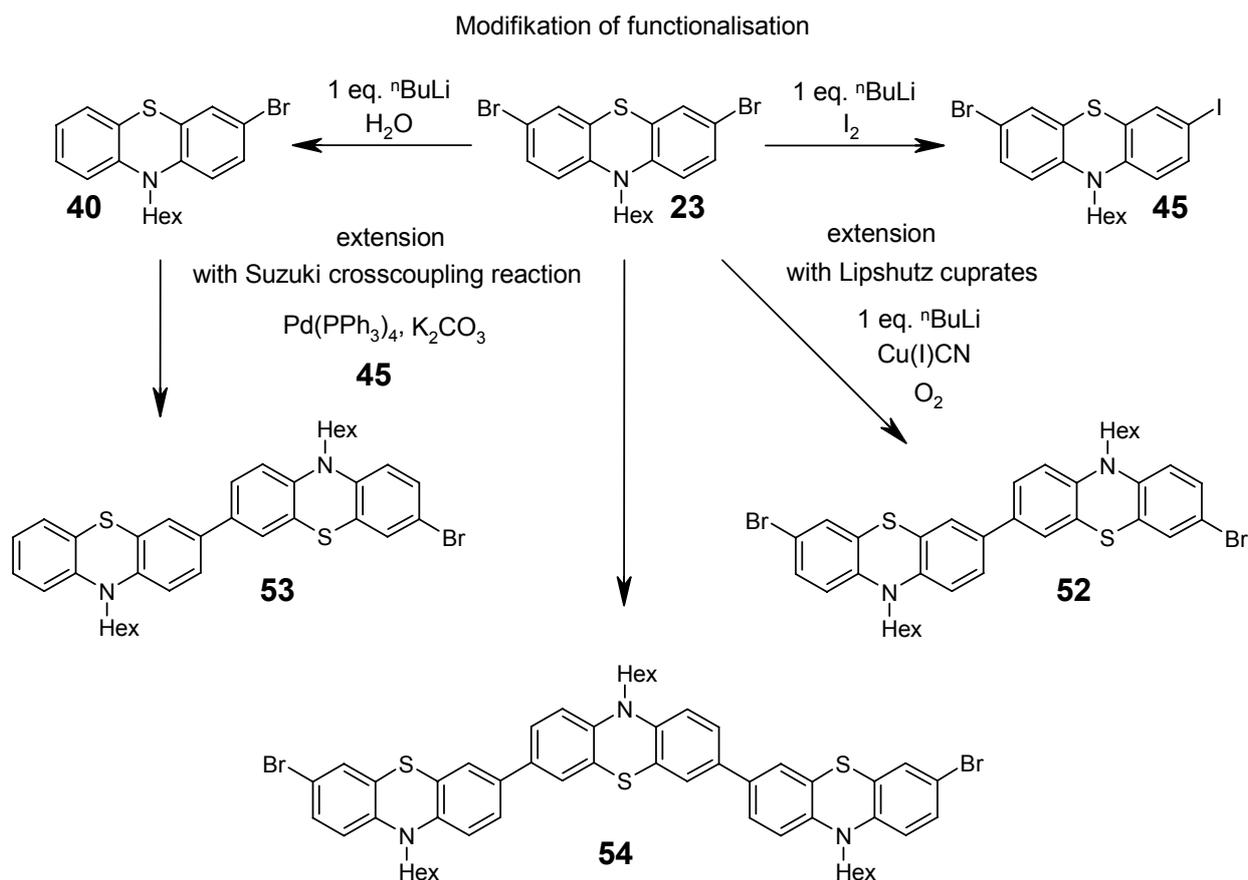
Scheme 2.1: Synthesis of symmetrical monomers as building-blocks for oligomers and polymers.

Transformation of the brominated positions by bromine-lithium exchange and subsequent reaction of the lithiated species with electrophiles leads to symmetric monomers for Suzuki polycondensation or chemisorption on gold surfaces and unsymmetric substances for further manipulations (Scheme 2.2), respectively. For the synthesis of unsymmetrical substances, the sequential reaction of multilithiated aryl compounds with different electrophiles is most suitable.



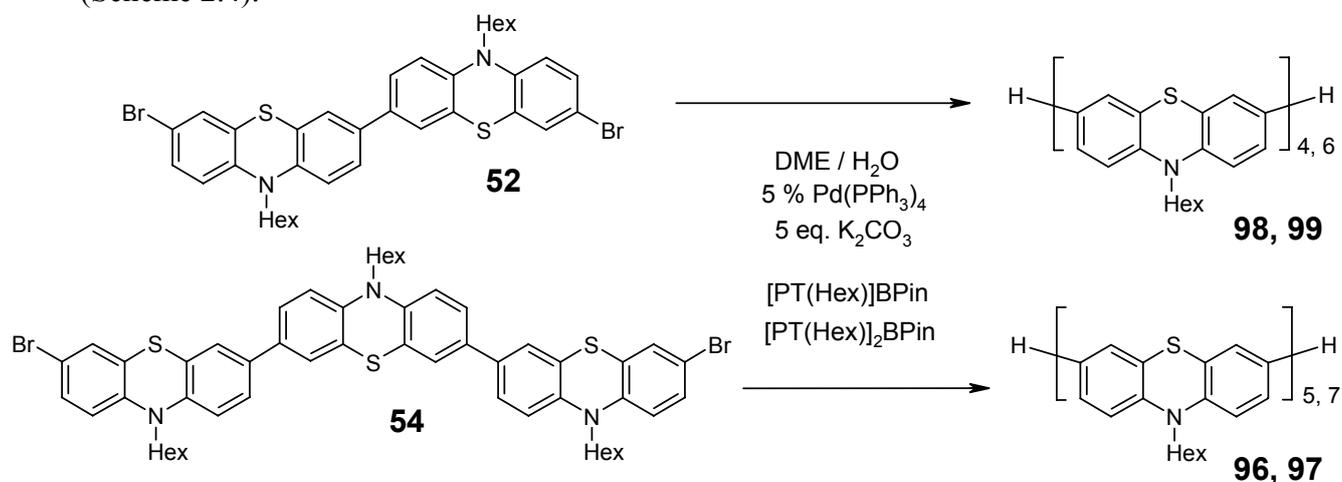
Scheme 2.2: Modification and desymmetrisation with lithium-halogen exchange and following conversion with electrophiles.

With the different monomers it is possible to establish a modular system by application of the Suzuki crosscoupling reaction for the construction of larger systems of oligomeric phthalazine systems (Scheme 2.3). In this way monofunctionalised oligomeric systems (**53**) and double functionalised oligomeric systems with both even (**52**) and odd (**54**) number of redox centers can be built.



Scheme 2.3: Setup of a modular system for the synthesis of differently functionalised oligomer systems.

Taking advantage of these building blocks it is possible to synthesize over Suzuki-crosscoupling reactions an array of oligomeric phenothiazine systems with 4 to 7 elements (Scheme 2.4).

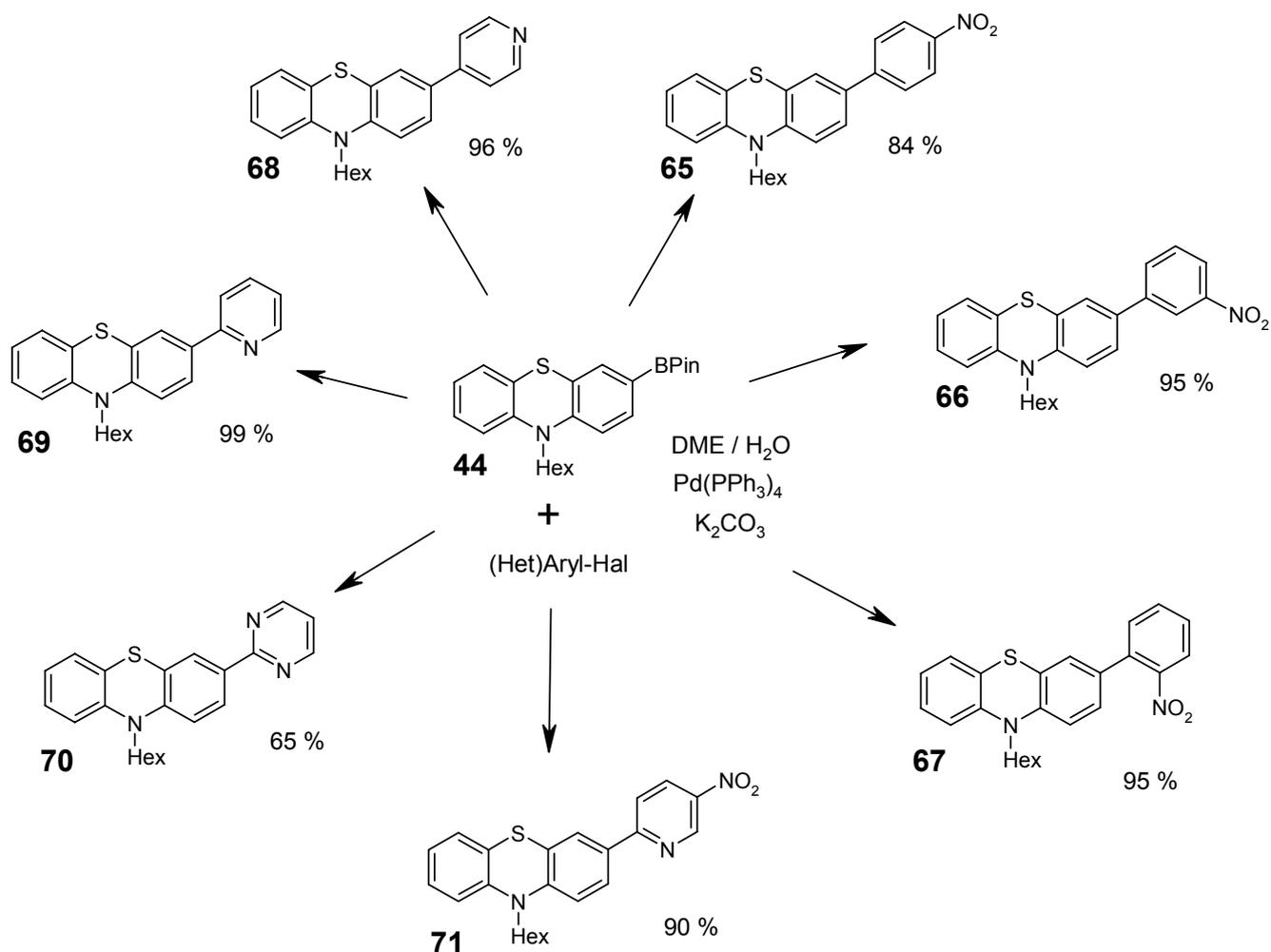


Scheme 2.4: Synthesis of Phenothiazine oligomers with Suzuki crosscoupling reaction.

All oligomeric systems show intense fluorescence in the blue-green range around 480 nm with Stokes shifts between 5900 and 6700 cm^{-1} and quantum yields of 62 to 77 %. Electrochemical measurements showed an increasing propensity for electrocrystallisation of the higher oligomers with 5 to 7 redox units. Simultaneously, there is a change from an individual electronic coupling of the redox centers within the lower oligomers to a multielectron transfer behaviour at higher oligomers. According to these findings the effective conjugation length of *N*-hexyl-phenothiazine systems can be estimated between 4 and 5 units. The single redox events of the oligomers below the effective conjugation length can be attributed to discrete redox centers.

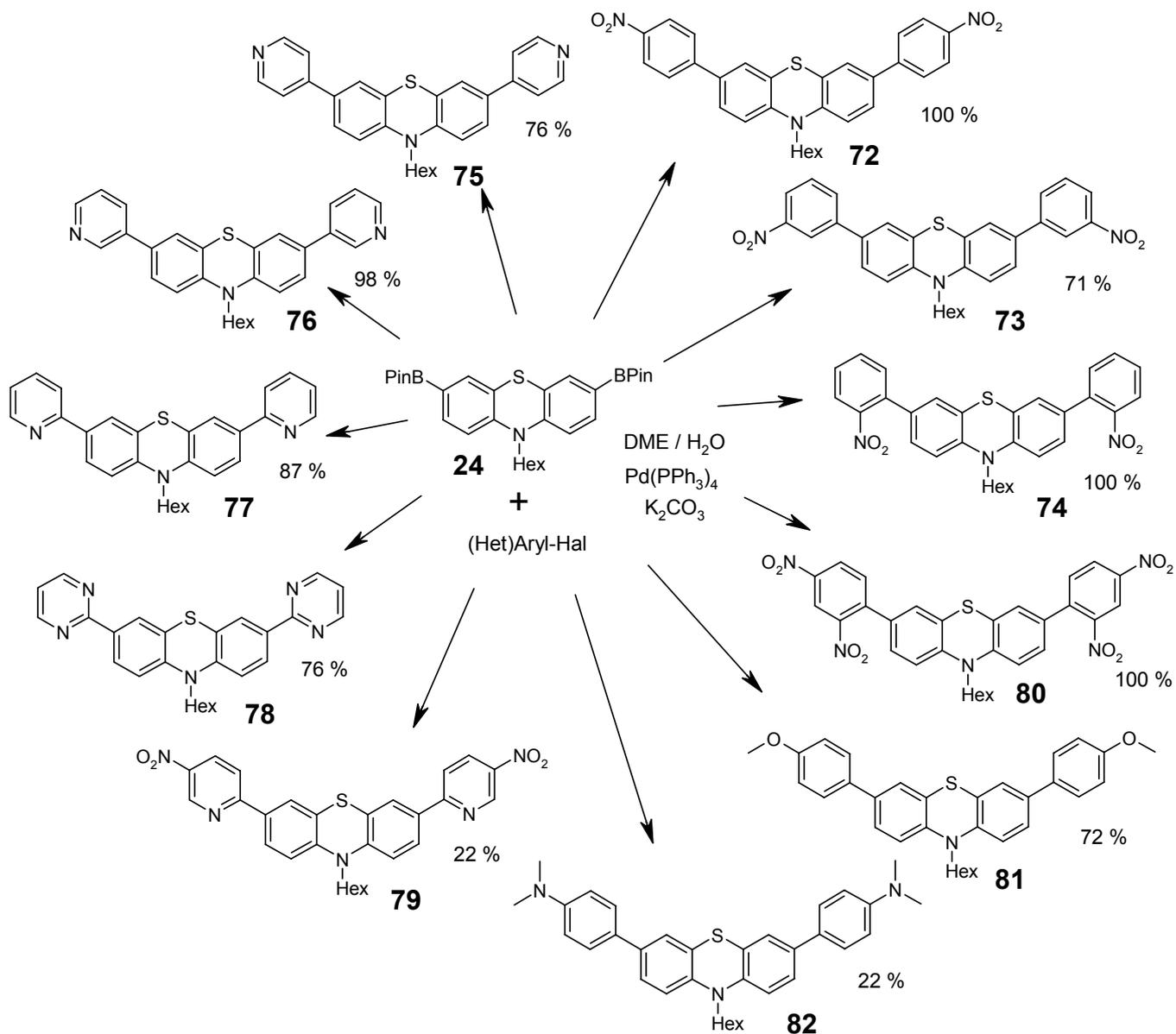
By Suzuki crosscoupling reaction of *N*-hexyl-phenothiazine 3-pinacolylboronate ester **44** with halogenated electrodeficient (hetero)arylic systems the components can be assembled to donor-acceptor systems (Scheme 2.5). Analogously, acceptor-donor-acceptor systems as well as the inverse systems **81** and **82** can be built from the 3,7-bispinacolylboronic ester **24** (Scheme 2.6). All systems with pyridyl and pyrimidyl units show an intense blue-green fluorescence between 490 nm and 510 nm with Stokes shifts of the bisacceptor systems varying from 6800 to 8800 cm^{-1} and the single donor-acceptor systems varying from 10100 to 11400 cm^{-1} . Due to conformational planarisation based on interactions of the nitrogen in *ortho*-position with the π -system of the phenothiazine, quantum yields of 21 to 24 % at pyridyl substituted systems **69** and **77** and 33 to 49 % at pyrimidylsubstituted systems **70** and **78**. Nitrosubstitution on the acceptor-systems quenches the fluorescence.

Upon coupling *N*-hexyl-phenothiazine with one or two acceptor systems having different acceptor behaviour, the redox potential $E_0^{0/+1}$ in the oxidative region can be modulated from 0.700 to 0.900 V.

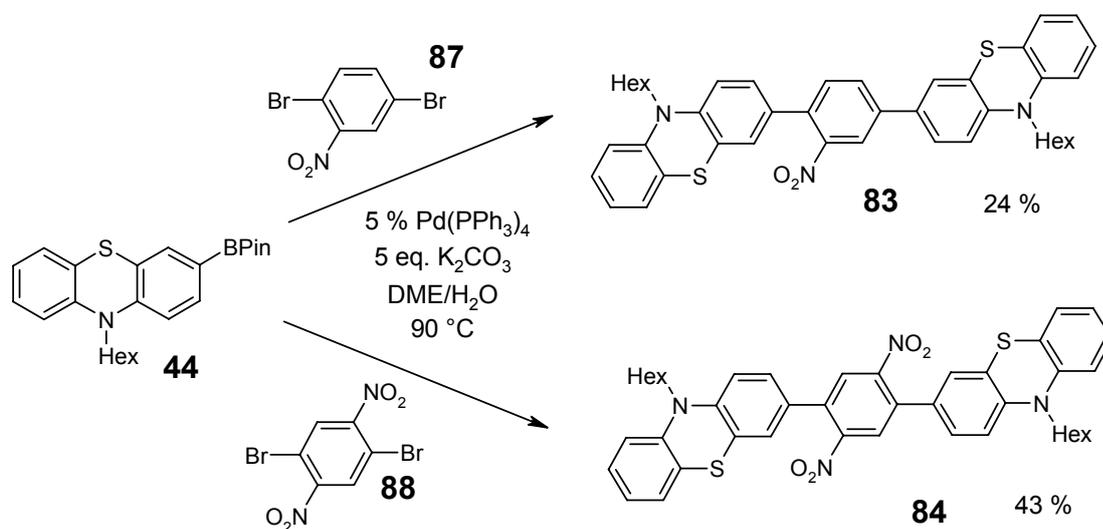


Scheme 2.5: Synthesis of donor-acceptor systems with Suzuki crosscoupling reaction.

Bridged systems can be synthesized by Suzuki crosscoupling, too (Scheme 2.7). For the acceptor bridged systems **83** and **84**, no oxidation events could be attributed to single *N*-hexyl-phenothiazine donor units. An X-ray structure analysis showed that the transmetallation step of the structure of **84** in the catalytic cycle is hindered.

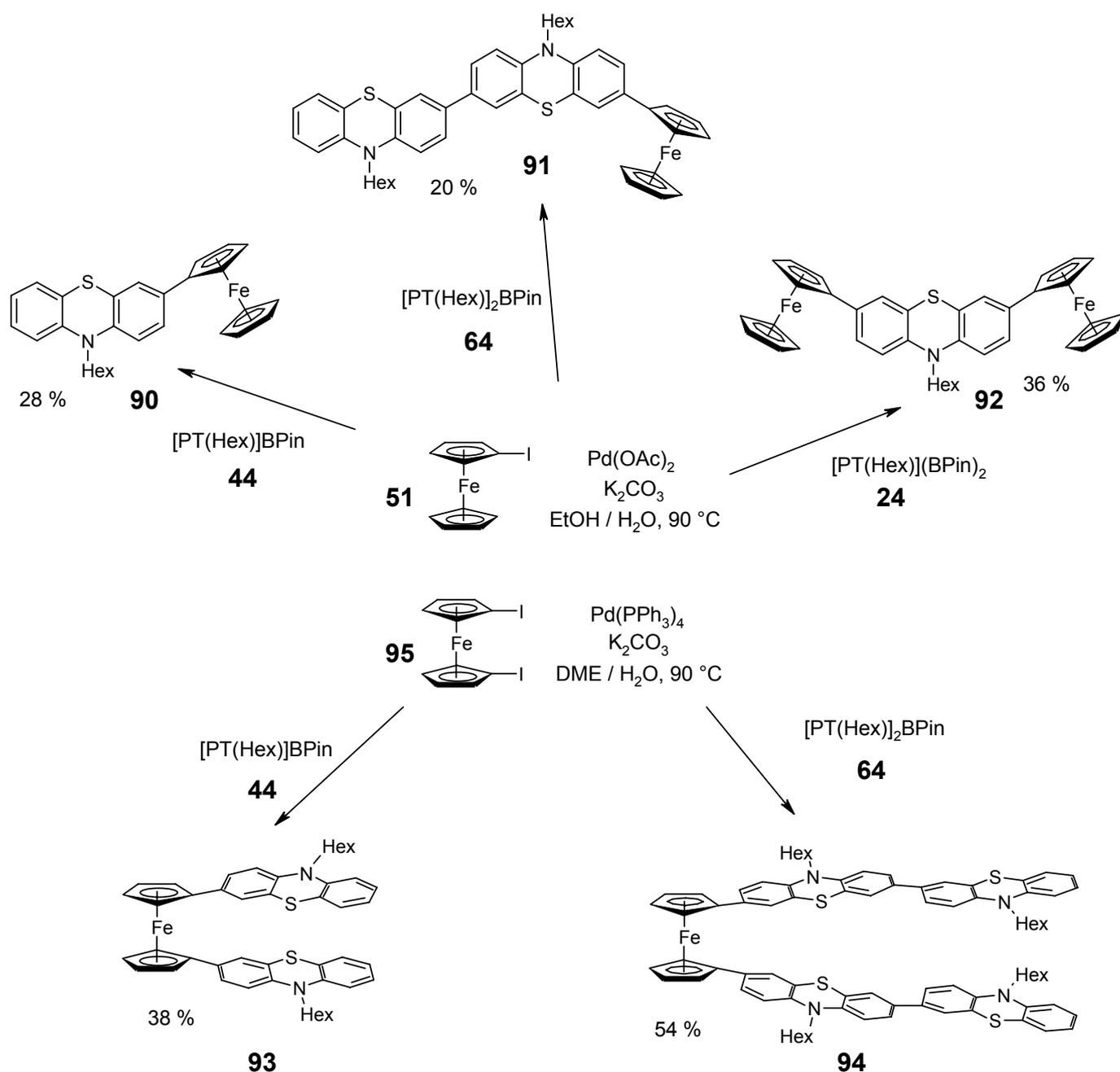


Scheme 2.6: Synthesis of acceptor-donor-acceptor systems with Suzuki crosscoupling reaction.



Scheme 2.7: Synthesis of donor-acceptor-donor systems with Suzuki crosscoupling reaction.

Hybrid systems such as the ferrocenyl phenothiazine **90** can also be synthesized by Suzuki crosscoupling. For the synthesis of hybrid systems from *N*-hexyl-phenothiazines and 1-iodo-ferrocene (**51**), the standard procedure has to be modified. With 1-iodo-ferrocene (**51**), ligand-free conditions are essential using palladium acetate as a catalyst, whereas systems based on *N*-hexyl-phenothiazines and 1,1'-diiodo-ferrocene (**95**) can be assembled under standard conditions (Scheme 2.8).

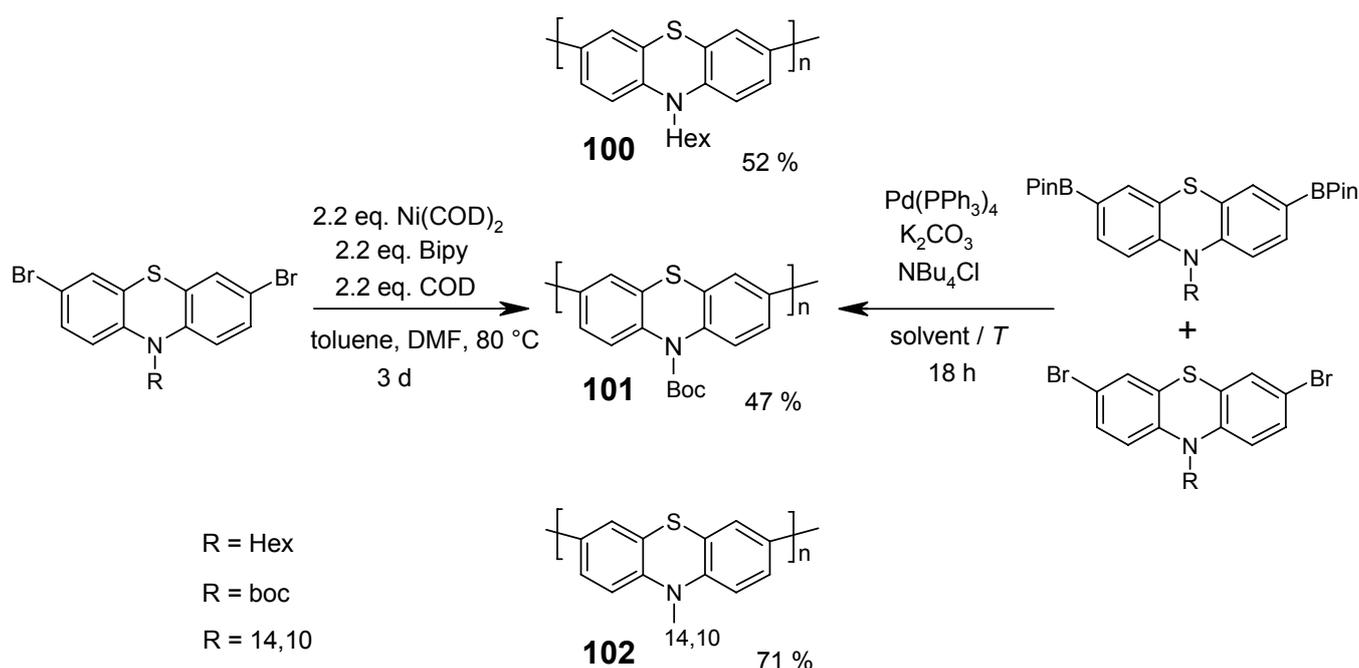


Scheme 2.8: Synthesis of ferrocenyl phenothiazine hybrid oligomeric systems with Suzuki crosscoupling reaction.

Electronic properties of hybridphenothiazines **90** - **94** were measured and the communication between the single redox centers was studied. Accordingly, the communication between

ferrocene and phenothiazine in the native state is hindered. Communication between two ferrocene units over the non planar phenothiazine in the ground state of substance **92** is also not possible. However, the phenothiazinyl moieties of **93** and **94** are able to display through-space-interactions by π -stacking and to create separate oxidations at all redox centers.

Phenothiazine monomers (Scheme 2.1) can be transformed into their homopolymers by Yamamoto and Suzuki polymerisation (Scheme 2.9). The polymers are separated from oligomeric fractions by exhausting soxhlet extraction or fractioned precipitation.

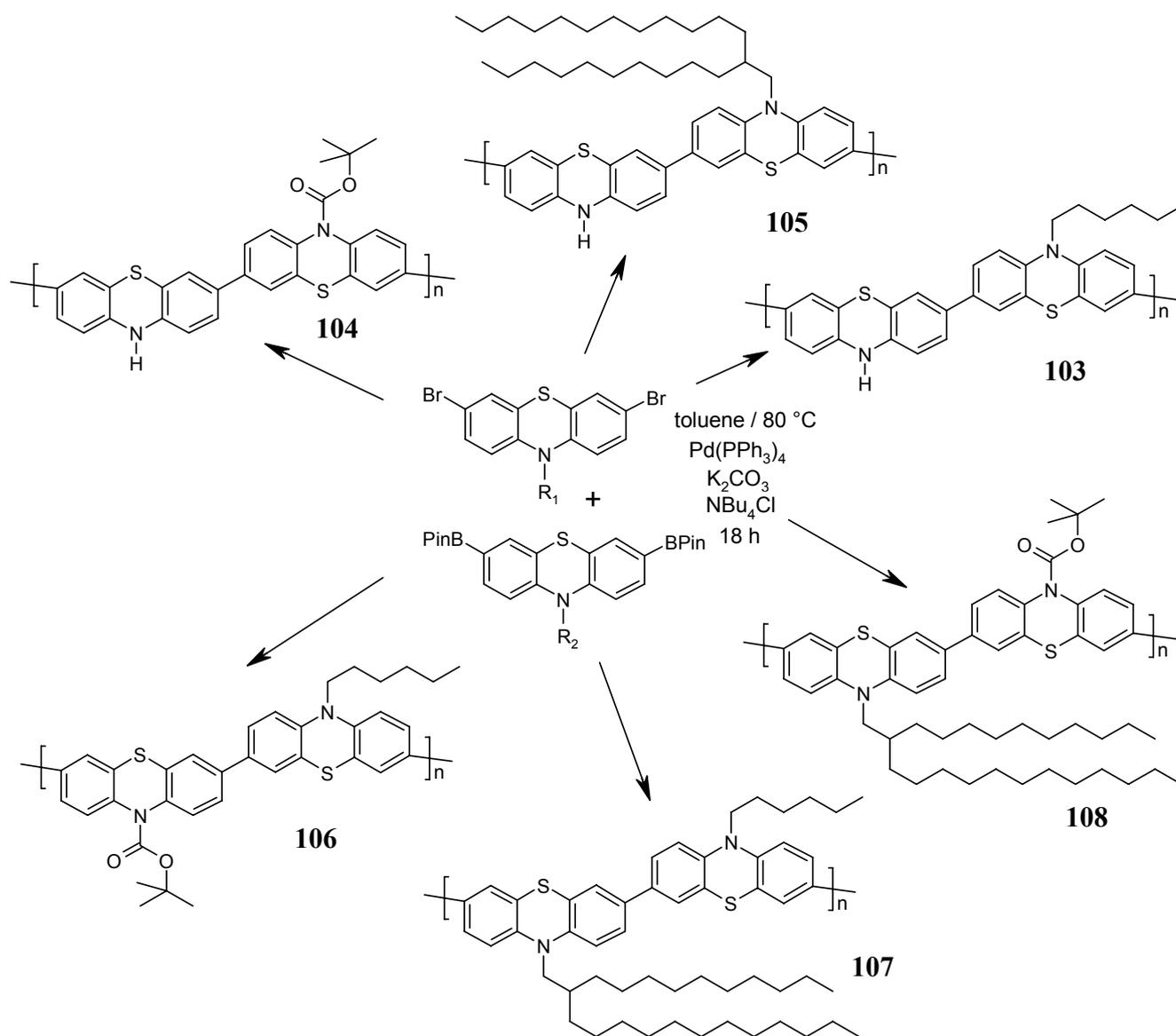


Scheme 2.9: Synthesis of homopolymers by Yamamoto and Suzuki polymerisation.

The oligomer fractions of the raw polymers mainly consist of cyclic substances with 3 to 10 phenothiazine units.

Polymer **100** has been utilised for the setup of an OLED device, showing stable and reversible emission for several minutes.

By Suzuki polycondensation it was possible to synthesize copolymers from two differently substituted phenothiazines (Scheme 2.10). Purification of the copolymers was achieved analogously as for the homopolymers.



Scheme 2.10: Synthesis of phenothiazine copolymers with Suzuki polycondensation.

Copolymers of *N*-unsubstituted phenothiazines **103** to **105** are insoluble except for compound **105** with its alkyl substituent on the second phenothiazine unit. All *N*-substituted copolymers **106** to **108** show intense fluorescence.

3 Einleitung

Elektronentransferprozesse und elektronische Kommunikation auf molekularer Ebene spielen in der Natur eine herausragende Rolle. So ist etwa für die Reizleitung in den Nerven die direkte Übertragung von Ladungen auf zellulärer Ebene nötig.^[1] Für die Energiespeicherung und -versorgung haben Lebewesen Systeme entwickelt, mit deren Hilfe kontrolliert Energie in Form von elektromagnetischen Wellen oder chemischen Stoffen verwaltet werden kann. Die dazu nötigen Redoxprozesse finden in Mediatorsystemen statt, die die Elektronen- und Energieübergänge in einer für den Organismus sinnvollen Art regulieren. Auf diese Weise werden Strukturen etwa über die Lichtreaktion der Photosynthese aufgebaut^[2] oder die Energieversorgung über Systeme wie die Atmungskette^[3] sichergestellt. In beiden Fällen werden große Energieunterschiede durch eine Vielzahl von Zwischenniveaus entschärft. Anstelle eines einzelnen Redoxereignisses mit einer Energiemenge, die dem Organismus Schaden zufügen kann, findet dabei eine Redoxkaskade mit jeweils geringen Energieunterschieden der einzelnen Übergänge statt. Die Kontrolle der elektronischen Übergänge zwischen den einzelnen Komponenten in den Redoxsystemen spielt dabei für die Organismen eine bedeutende Rolle. Das Verständnis dieser Übergänge ist in den letzten Jahren zunehmend in den Fokus der Wissenschaft gerückt. So wurde Rudolph A. Marcus für seine grundlegenden Arbeiten zum Elektronentransfer 1992 mit dem Chemie-Nobelpreis ausgezeichnet.^[4]

In der Technik werden bisher hauptsächlich metallische Leiter und anorganische Halbleiter zum Transport von Elektronen verwendet. Durch die Notwendigkeit zur Miniaturisierung elektronischer Bauelemente und der geforderten hohen Effizienz der Systeme werden neben der Verkleinerung bekannter Systeme neue Wege bei Material und Funktion gesucht.^[5] Im Vordergrund steht dabei die Suche nach neuen leitfähigen molekularen^[6] und polymeren^[7] Materialien, welche die bisher verwendeten metallischen Leiter und Halbleiter ersetzen können. Parallel dazu werden elektronisch aktive molekulare Substanzen gesucht, mit deren Hilfe komplexe Aufgaben auf molekularer Ebene erfüllt werden können^[8]. Ein Höhepunkt in der noch jungen Geschichte dieses Forschungsgebietes war die Verleihung des Chemie-Nobelpreises 2000 an Alan G. MacDiarmid^[9], Hideki Shirakawa^[10] und Alan J. Heeger^[11] für ihre Beiträge zur Entwicklung leitfähiger organischer Polymere.

3.1 Organische Lichtemittierende Dioden

Nach der Verbesserung der Lichtausbeute gegenüber dem einfachen Glühdraht durch Halogenlampe und Neonröhre konnte eine weitere Effizienzsteigerung durch die Nutzung der Elektrolumineszenz in Leuchtdioden (light emitting diode, LED) von etwa einem auf über

zehn Lumen pro Watt erreicht werden. Damit wurde der Schritt von der mittelbaren thermischen Lichterzeugung hin zur direkten Umwandlung von elektrischem Strom in kaltes Licht vollzogen. Den Nachteil der anorganischen LEDs, die Sprödigkeit des Materials und die damit verbundene mangelhafte Prozessierbarkeit für die Erzeugung großflächiger Displays, sucht man durch den Einsatz organischer Materialien in Leuchtdioden^[12] (organic light emitting diode, OLED) zu kompensieren. Zum Bau von OLEDs werden hauptsächlich π -konjugierte Polymere verwendet, die meist aus verbrückten aromatischen Systemen bestehen.^[13] Diese Polymere werden auf einen Träger aufgebracht, der mit einer leitenden Schicht – meist Indium-Zinnoxid (indium-tin oxide, ITO) – versehen ist. Aufgrund der Tendenz zur Filmbildung bei Polymeren können dünne Schichten von 50-100 nm Stärke realisiert werden, auf die eine weitere Elektrode aus Aluminium oder Calcium aufgedampft wird. Durch das Anlegen einer Spannung an beide Elektroden werden aus dem Polymer an der Anode Elektronen entzogen, also „Elektronenlöcher“ erzeugt, während an der Kathode Elektronen injiziert werden. Löcher und Elektronen bewegen sich im Polymer aufeinander zu und erzeugen nach der Rekombination einen elektronisch angeregten Zustand, der unter Aussendung von Licht in den Grundzustand zurückkehrt. Materialien, die für OLEDs verwendbar sein sollen, müssen demnach einigen Anforderungen genügen: Neben der Fähigkeit zur Loch- und Elektronenleitung muß die Wellenlänge des emittierten Lichtes im sichtbaren Bereich des Spektrums liegen. Zudem werden von dem Material hohe Beständigkeit, hohe Verfügbarkeit und gute Verarbeitungseigenschaften gefordert.

Obwohl für OLEDs prinzipiell auch Monomere und Oligomere verwendet werden können, bringt der Einsatz von polymerem Material mehrere Vorteile mit sich. Zum einen sind die Abstände von HOMO und LUMO gegenüber dem Monomer deutlich verkleinert, wie etwa Rechnungen an Phenothiazin und Fluoren zeigen,^[14] zum anderen ist der Aufbau von Polymeren gegenüber monodispersen Oligomeren wesentlich effizienter durchzuführen. Zudem besitzen Polymere zumeist eine vorteilhafte Morphologie und lassen sich aufgrund ihrer Tendenz zur Filmbildung leicht durch Spincoating oder Aufsprühen in entsprechenden Bauelementen verarbeiten.^[15]

Die Effizienz bei der Umsetzung von elektrischer Energie in emittiertes Licht ist bei Polymeren von entscheidender Bedeutung für den Einsatz in elektrolumineszenten Bauelementen. Durch den Aufbau von Leiterpolymeren konnte Müllen et al.^[16] ein sehr effizientes, blaues Licht emittierendes System erzeugen. Durch die Verwendung von Poly-(*para*)-phenylenen (PPP) in Mehrschichttechnik konnten Holmes et al.^[17] beim Aufbau organischer Leuchtdioden große Fortschritte hinsichtlich der Stabilität und Effizienz der Diode machen. Neben Polymeren, bei denen die Aryleinheiten direkt miteinander verknüpft sind, wurden auch ethenverbrückte Poly-(phenylenvinylene) (PPV)^[18] und ethinylverbrückte Poly-(phenylenethinylene) (PPE)^[19] zum Aufbau organischer Leuchtdioden verwendet (Abbildung 3.1).

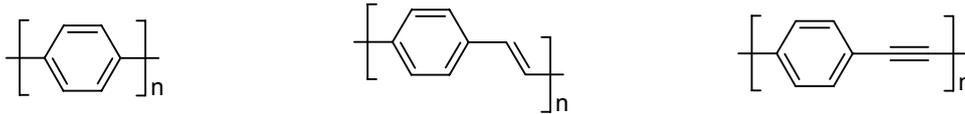


Abbildung 3.1: Poly-(para)-phenylenen (PPP), Poly-(phenylenvinyl) PPV und Poly-(phenylenethinyl) PPE am Beispiel der Phenylpolymere.

Neben dem Einsatz in OLEDs werden π -konjugierte Polymere auch zum Aufbau von Kunststofffasern^[20] verwendet. Nach ersten Versuchen mit gelösten Polymeren^[21] sind mittlerweile auch Lasing-Prozesse mit festen Polymeren untersucht worden.^[22] Solche π -konjugierte Polymere besitzen demnach ein hohes Potenzial für den Einsatz in Bauelementen, in denen elektrische Energie in sichtbares Licht transformiert wird. Dabei können die Wellenlänge und andere Eigenschaften des emittierten Lichtes über die Struktur der eingesetzten Verbindungen gezielt gesteuert werden.^[23]

3.2 Molekulare Elektronik

Seit langem besteht in der Elektronik eine Tendenz zur Miniaturisierung der elektronischen Bauelemente, was eine wachsende Komplexität der Apparate bewirkt. Gordon E. Moore erkannte die Möglichkeit zur Verwendung einer größeren Anzahl von Transistoren in Computerbauteilen, bedingt durch den kostensparenden Einsatz verkleinerter Strukturen. Bereits 1965 sagte er in dem nach ihm benannten Moore'schen Gesetz eine Verdopplung der Komponenten in Mikrochips innerhalb von 12 Monaten vorher^[24] und korrigierte 1975 den Zeitraum für die Verdopplung auf 24 Monate. Obwohl ursprünglich nur für 10 Jahre veranschlagt, wird das Moore'sche Gesetz seit mittlerweile 40 Jahren erfüllt. Dies hat die Technik an die Grenzen der konventionellen Methoden geführt, mit denen in absehbarer Zeit keine weitere Verkleinerung der Bauelemente möglich sein wird. Da herkömmliche Leiterbahnen und Isolatoren bestimmte Mindestbreiten aufweisen müssen und mit zunehmender Miniaturisierung bisher zu vernachlässigende Störfaktoren wie etwa Materialtransport oder Tunnelprozesse an Bedeutung gewinnen, sind neue Materialien und Verarbeitungsformen für eine Fortführung der Entwicklung notwendig.^[8] Im Bemühen um eine weitere Steigerung der Komplexität elektronischer Bauelemente hat sich seit den ersten Berechnungen zu molekularen Gleichrichtern im Jahr 1974^[25] das Forschungsgebiet der molekularen Elektronik^[26] etabliert. Physiker und Chemiker bemühen sich darin um den Aufbau und die Untersuchung von elektronischen Bauelementen im molekularen Maßstab. Für das Arbeiten im molekularen Bereich ist der Aufbau einer völlig neuen nanoelektronischen Architektur^[27] für die molekularen Bauelemente nötig, dabei werden zwei Herangehensweisen favorisiert. Im „Top-down“-Ansatz geht man von bekannten Strukturen in herkömmlicher Architektur aus und verkleinert sie mittels geeigneter Methoden wie der

Lithographie bis auf Strukturen im Nanometerbereich. Dabei erfüllen die verkleinerten Bauteile im kleineren Maßstab die gleichen Aufgaben wie die Vorlagen. Beim „Bottom-up“-Prinzip werden Moleküle mit bestimmten Eigenschaften erzeugt und zu Funktionseinheiten zusammengesetzt, was unter Umständen nur durch die Entwicklung von selbstorganisierenden Systemen erreicht werden kann.^[28] Dabei können auch erweiterte Funktionen wie Schaltungen mit mehr als zwei Zuständen oder Moleküle, die unterschiedliche Funktionen vereinen, genutzt werden. Das ist möglich, da sich die neuen Funktionseinheiten nicht der Architektur unterordnen, sondern die Möglichkeiten der verwendeten molekularen Struktur ausschöpfen und somit selbst architekturbestimmend sind. Die Arbeiten in der molekularen Elektronik betreffen das gesamte Spektrum der elektrotechnischen Einzelkomponenten im herkömmlichen Sinne, von ladungsübertragenden molekularen Drähten^[29] über molekulare Schalter^[30] und Transistoren^[31] bis hin zu molekularen Maschinen.^[32] Das besondere Interesse dieser Arbeit richtet sich auf elektronische Kommunikation und damit auf die kontrollierte Leitung von Ladungsträgern. Deshalb werden molekulare Schaltern und Drähten im Folgenden besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

Elektronenleitende Anordnungen auf molekularer Ebene wurden bereits von mehreren Arbeitsgruppen in teils sehr unterschiedlichen Vorgehensweisen realisiert und auf ihre Eigenschaften geprüft.

So wurde bereits bald nach der ersten Synthese der Carbon-Nanotubes^[33] (Abbildung 3.2) deren Potenzial hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit erkannt^[34] und Leitfähigkeitsmessungen an einzelnen Nanotubes durchgeführt.^[35] Die Informationen zu Struktur, Verhalten, Synthese und Funktionalisierung^[36] der unterschiedlichen Carbon-Nanotubes ermöglichten der Firma Infineon eine produktorientierte Forschung, was bereits zu einer Marktreife erster Produkte mit Verbindungen aus Nanoröhren führte.^[37] Bisher werden dabei die Nanoröhren ausschließlich in ihren Eigenschaften als Leiter verwendet und fungieren als molekularer Draht (Abbildung 3.3). Weitergehende Forschung zur Platzierung von Nanoröhren in elektronischen Anordnungen^[38] und insbesondere Arbeiten zur Substitution von Carbon-Nanotubes lassen weitere Anwendungen wie die Verwendung in photovoltaischen Anlagen^[39] oder Sensoren^[40] erkennen.

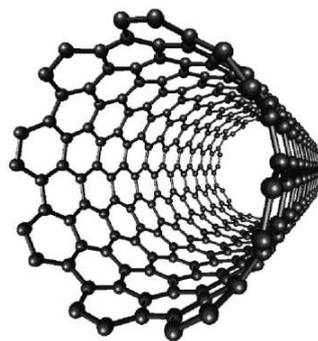


Abbildung 3.2: Carbon-Nanotube.

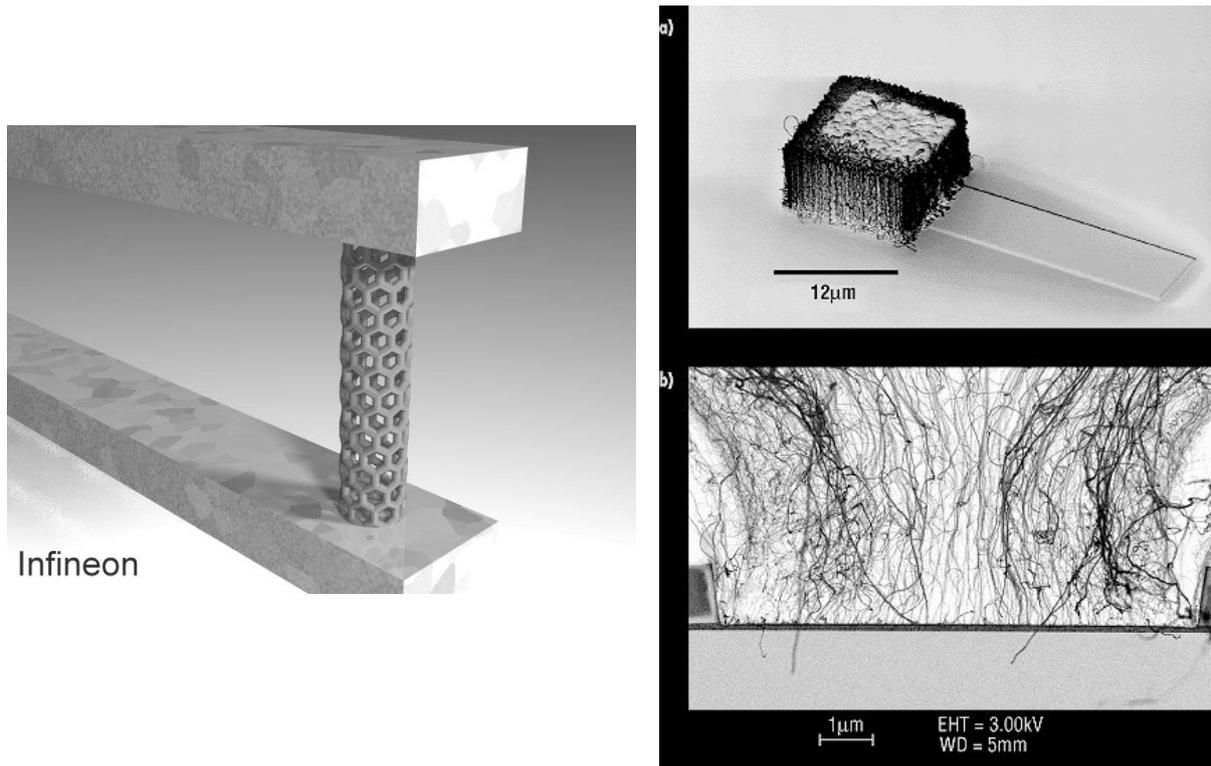


Abbildung 3.3: Anwendung von Carbon Nanotubes als molekularer Draht in schematischer Darstellung (links) und als rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (rechts).

Die Gruppe um Klaus Müllen beschäftigt sich unter anderem mit der Synthese von substituierten Graphitfragmenten,^[41] die flächig übereinander gestapelt sind (Stacking^[42]).^[43] Durch die kolumnare Anordnung wird ein Ladungstransport senkrecht zu den Ebenen^[44] der Graphitmoleküle möglich, was den Einsatz der in Zylinderform angeordneten Graphitscheiben in Bauelementen möglich macht. Durch das Substitutionsmuster der Graphitscheiben können die elektronischen Eigenschaften der Stapel modifiziert und die Art des Kontaktes zu Elektroden beeinflusst werden. Neben der Funktion als molekularer Draht ist durch die Verwendung unterschiedlicher Kontakte an den Stirnseiten und den Enden der kolumnaren Aggregate der Aufbau eines Feldeffekttransistors (FET)^[45] auf molekularer Ebene möglich. Durch die Verwendung von elektronisch unterschiedlichen Stapeln mit jeweils Donor- und Akzeptorcharakter sind Bauelemente für Transistoren oder für photovoltaische Anwendungen möglich.^[46]

Arbeiten zu monomolekularen Drähten wurden unter anderem von Tour et al.^[47] durchgeführt, der auf eine Goldoberfläche in eine selbstorganisierte Monolage aus Alkylthiolaten konjugierte, stabförmige, ethinylverbrückte Oligophenylene einbrachte und den Stromfluß mit Hilfe eines Rastertunnelmikroskops nachweisen konnte. Die Substitution von molekularen Drähten mit Thiolen oder Thioacetaten,^[48] mit deren Hilfe sie durch Chemisorption auf Goldoberflächen aufgebracht werden können, ist bei Arbeiten mit Goldelektroden eine weitverbreitete Methode. Mit Hilfe von Break-Junction-Experimenten^[49]

konnte der Stromfluß durch einzelne Moleküle erstmals vermessen werden. Thiolgruppen an beiden Enden der molekularen Drähte sorgen dabei durch Chemisorption für die Fixierung des molekularen Drahtes zwischen zwei Goldelektroden. Mayor et al. verdeutlichte ebenfalls mit Break-Junction-Technik den Unterschied von molekularen Isolatoren zu organischen Leitern^[50] und zeigte die Notwendigkeit zur Kenntnis der Art eines Kontaktes an Phenyleneinheiten auf.^[51] Demnach spielt es für die Ladungsübertragung eine entscheidende Rolle, an welcher Position eines Aromaten der Kontakt zur Elektrode stattfindet. Gegenüber nicht-selektiv kontaktierenden Methoden wie bei den rastertunnel- und rasterkraftmikroskopischen Messungen von Tour et al.^[52] und Lindsay et al.^[53] konnten so genaue Daten über Ladungsdurchfluß und Widerstand einzelner Moleküle gewonnen werden. Quantenchemische Berechnungen über den Ladungstransport in molekularen Drähten^[54] und Einzelmolekülspektroskopie von π -konjugierten Polymeren^[55] zeichnen ebenfalls ein sehr genaues Bild der Eigenschaften von molekularen Drähten.

Schaltprozesse können auf molekularer Ebene unterschiedlich realisiert werden. Prinzipiell kann jede reversible molekulare Zustandsänderung in stabile Formen als Schaltprozeß bezeichnet werden, beispielsweise eine Konformationsänderung, die gezielt herbeigeführt und detektiert werden kann. Eine Konformationsänderung kann die Leitfähigkeit eines Moleküls auf diese Weise beeinflussen^[56] und eine Schaltung einer molekularen Vorrichtung von leitend zu nicht leitend möglich machen (Abbildung 3.4).

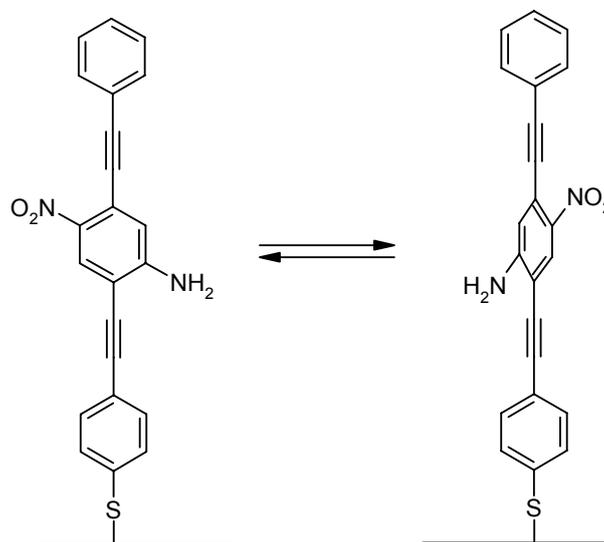


Abbildung 3.4: Durch Konformationsänderung schaltbares elektronisches Bauelement nach Tour und Reed.^[56]

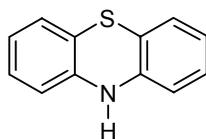
Die von Stoddart et al. entwickelten Catenane und Rotaxane^[57] stellen ein Bindeglied zwischen einer molekularen Mechanik und einer molekularen Elektronik dar. Für die molekulare Elektronik verwendbare Systeme müssen dabei primär durch elektronische Modifikation schaltbare Anordnungen sein. Viele Konzepte in diesem Bereich konzentrieren

sich daher auf den Einsatz von redoxaktiven Substanzen, aus denen entsprechende Systeme aufgebaut werden.

Konjugierte Polymere, wie sie zum Aufbau von OLEDs verwendet werden, finden beim Aufbau elektronischer Bauelemente in molekularer Größe nur in sehr geringem Umfang Verwendung. Grund dafür ist vor allem die Polydispersität, die sich je nach Polymerisationstechnik als Normalverteilung oft über mehrere Größenordnungen erstreckt. Für die Überbrückung des Abstandes zwischen zwei Kontakten durch molekulare Drähte sind gerade bei selbstorganisierenden Systemen Varianzen noch tolerabel, solange durch die Verbindung lediglich der Elektronentransport gewährleistet werden soll. Für weitergehende Anwendungen in der molekularen Elektronik spielen jedoch monodisperse Oligomere^[58] mit definierter Ausdehnung des konjugierten π -Systems eine außerordentlich wichtige Rolle.^[59] Durch ihr in der Regel geringeres Molekulargewicht lassen sie sich im Vergleich zu den Polymeren gut handhaben und besitzen durch ihre definierte Struktur keine Varianz in ihren elektronischen Eigenschaften. Nach dem Erreichen der effektiven Konjugationslänge (EKL)^[60] besitzen die Oligomere hinsichtlich ihrer Elektrochemie sehr ähnliche Eigenschaften wie die Polymere. Bei einer Wiederholungszahl der Monomereinheiten unterhalb der EKL lassen sich Einflüsse der einzelnen aktiven Einheiten nutzen. Besonders zum Aufbau funktionaler Einheiten oder als Spacer zwischen Bauelementen oder Gruppen mit unterschiedlichen Eigenschaften ist die Verwendung von oligomeren Systemen gebräuchlich. Beispiele hierfür sind etwa der Einsatz in Push-Pull-Chromophoren, in denen π -konjugierte Systeme Donor und Akzeptor verbinden. Bei einer Push-Pull-Situation an einem Oligomer mit einem Elektronendonator am einen und Elektronenakzeptor am anderen Ende wird die Eigenschaft des Systems auch durch die Anzahl der Wiederholungseinheiten der verbrückenden Oligomerenreihe bestimmt.^[61] Der Separation der Akzeptor- von der Donoreinheit geht die Entwicklung geeigneter Systeme^[62] voraus, mit deren Hilfe sich Aussagen über das primäre Verhalten der wechselwirkenden Komponenten treffen lassen. Durch die räumliche Trennung der Funktionseinheiten und die dadurch bedingte Energiebarriere besteht die Möglichkeit, das Kommunikationsverhalten von redoxaktiven Endgruppen zu beobachten^[63] und spontane Redoxprozesse in kontrollierbare und induzierbare Transformationen zu verwandeln. Daneben sind photoinduzierter Elektronentransfer^[64] und Elektronentransfer an Elektroden weitere Redoxreaktionen, die kontrolliert eingeleitet werden können.

Bei der inzwischen sehr großen Breite der Arbeiten im Bereich der molekularen Elektronik ist die Konzentration auf ein potentes funktionales Redoxsystem mit vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten von großer Bedeutung. Durch umfangreiche Vorarbeiten von Christa Krämer^[65] konnten Phenothiazine etabliert werden. 10*H*-Phenothiazin (**1**) (Abbildung

3.5) ist als sehr elektronenreicher und nicht natürlicher Heterozyklus aufgrund seiner Eigenschaften bereits Gegenstand intensiver Forschung gewesen und gut beschrieben.^[66]



1

Abbildung 3.5: 10H-Phenothiazin.

Während sich ältere Arbeiten in der Regel mit den Eigenschaften des einfachen Phenothiazins und dessen Derivaten beschäftigen, sind in letzter Zeit auch Untersuchungen zu ausgedehnteren, mehrkernigen Phenothiazinsystemen durchgeführt worden. Theoretische Untersuchungen zur elektronischen Struktur von phenothiazinhaltigen Oligomeren und Polymeren^[67] bereiten dabei die Grundlage zum Verständnis der elektronischen Wechselwirkungen in komplexen, mehrgliedrigen Phenothiazinsystemen. Als elektronenreiche Verbindung eignet sich Phenothiazin sehr gut als Donor in Push-Pull-Chromophoren. Ein am Stickstoff über ein in der Länge variables π -konjugiertes Brückensystem fixierter Akzeptor wurde von Ratner et al.^[68] vorgestellt (Abbildung 3.6). Dieses System ist thermisch über die Torsion der verbrückenden Phenyleinheiten kontrollierbar.

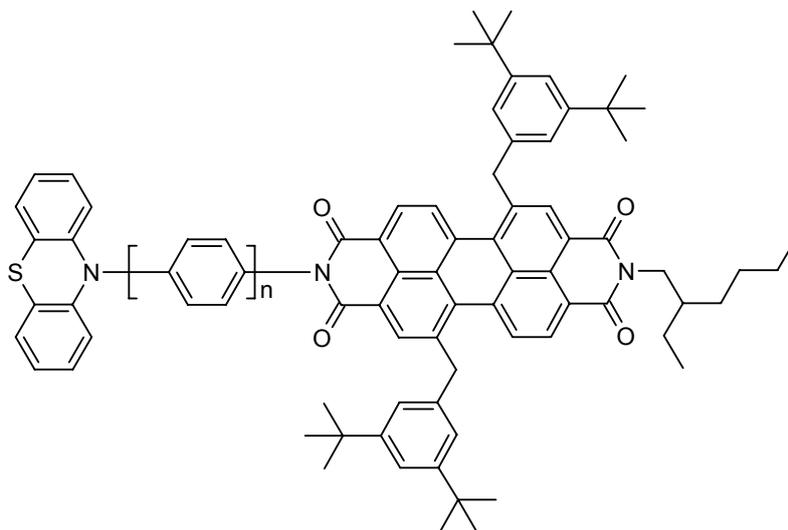


Abbildung 3.6: Durch ein konjugiertes π -System verbrückter Push-Pull-Chromophor mit Phenothiazin als Donoreinheit.^[68]

Für Akzeptor-Donor-Akzeptor-Systeme ist eine zweifache Substitution am Phenothiazin nötig (Abbildung 3.7). Für Verbindungen wie **2**^[69] wurden Fluoreszenzspektren aufgenommen und elektronische Kommunikation der redoxaktiven Zentren nachgewiesen.

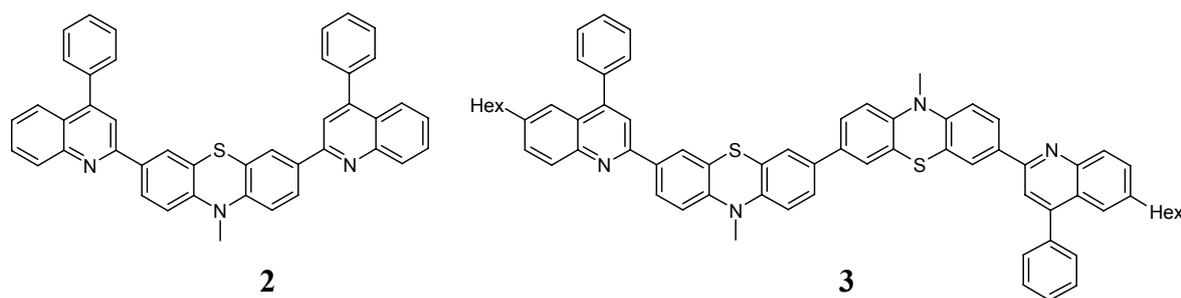


Abbildung 3.7: Akzeptor-Donor-Akzeptor-^[69] und Akzeptor-Donor-Donor-Akzeptorsysteme^[70] **2** und **3** nach Jenekhe et al.

Mit weiter ausgedehnten Systemen wie **3**^[70] lässt sich zudem die Wechselwirkung der Donorsysteme untereinander dokumentieren.

Die Stabilität des Phenothiazins sowohl in der neutralen als auch in der oxidierten, radikalkationischen Form, die damit verbundene Änderung der Konformation des Gesamtsystems und die Leitfähigkeit für Elektronen und Löcher lassen die Verbindung als geeigneten Kandidaten zum Aufbau von Bauelementen der molekularen Elektronik erscheinen. Nach den vorangegangenen konzeptionellen Arbeiten über Fluorophore in Gestalt von funktionalisierten Ethinylphenothiazinen,^[71] arylverbrückten und direkt verbundenen Phenothiazindiaden bzw. -triaden^[72] und alkinylierten Phenothiazinen^[73] von Christa Krämer stehen nun die anwendungsorientierte Synthese und die Untersuchung von phenothiazin-haltigen Systemen im Mittelpunkt des Interesses.

3.3 Aufgabenstellung

Ziele dieser Arbeit waren

- die Entwicklung eines einfachen Zugangs zu einem Baukastensystem, mit dessen Hilfe sich höhere Oligomerensysteme sowie Polymere mit unterschiedlichem Substitutionsmuster in größeren Mengen realisieren lassen,
- die Bestimmung des Einflusses unterschiedlicher Substitutionsmuster am Phenothiazin und an den Substituenten auf das Redoxverhalten des Phenothiazins,
- der Aufbau von direkt verbundenen Phenothiazin-Oligomeren und Untersuchung der elektronischen Eigenschaften mittels spektroskopischer und elektrochemischer Methoden,
- der Aufbau von hybriden Oligomerensystemen sowie Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften durch Cyclovoltammetrie und
- der Aufbau und die Charakterisierung von Phenothiazinpolymeren vom PPP-Typ mit unterschiedlichen Substitutionsmustern.

4 Allgemeiner Teil

4.1 Kenntnisstand und Literaturübersicht

4.1.1 Organische lichtemittierende Displays

Seit der ersten Beobachtung von Elektrolumineszenz bei Anthracenkristallen^[74] hat sich der Einsatz von organischen Emittersubstanzen und deren Verarbeitung in lichtemittierenden Bauelementen zur Marktreife entwickelt. OLEDs^[12, 13] können gegenüber ihren anorganischen Pendanten wegen ihrer Materialeigenschaften sehr gut auf großen Flächen verarbeitet werden. Im Gegensatz zu den eher spröden anorganischen Materialien besteht vor allem die Möglichkeit, die emittierende Schicht auf flexible Träger aufzubringen und auf diese Weise großflächige und biegsame Lichtquellen und Anzeigen zu erhalten (Abbildung 4.1).

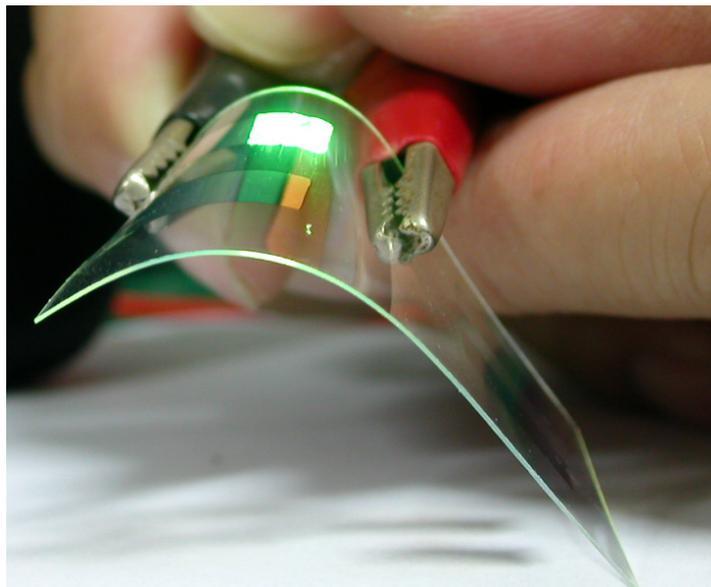


Abbildung 4.1: OLED als flexible Lichtquelle.

Aufgrund der oft noch verbesserungsbedürftigen Lebensdauer von OLEDs und bedingt durch die noch nicht optimale Stabilität der Emittersubstanzen werden OLEDs in der Technik zur Zeit eher zurückhaltend eingesetzt. Um so mehr ist die Entwicklung und Optimierung von unter Betriebsbedingungen stabilen Emittersubstanzen, Lochtransportern und Elektronenleitern und deren optimale Anordnung^[75] eine Notwendigkeit, die nicht zuletzt auch eine hohe wirtschaftliche Bedeutung besitzt.

4.1.1.1 Funktion von OLEDs

Die Elektrolumineszenz und die Photolumineszenz basieren bezüglich der Emission auf demselben Prinzip, sie unterscheiden sich allerdings in der Erzeugung des angeregten Zustandes^[13] (Abbildung 4.2).

Bei der Photolumineszenz wird durch Absorption von Strahlung ein Elektron vom HOMO ins LUMO angehoben. Bei einem typischen konjugierten Polymer werden innerhalb der Bandlücke durch Relaxation zwei neue Energieniveaus erzeugt und mit je einem Elektron besetzt. Aus diesem angeregten Singulettzustand kehrt das System unter Abgabe von Strahlung in den Grundzustand zurück. Die abgegebene Strahlung ist dabei aufgrund der Relaxation weniger energiereich als die aufgenommene und erscheint als rotverschobene Emission.

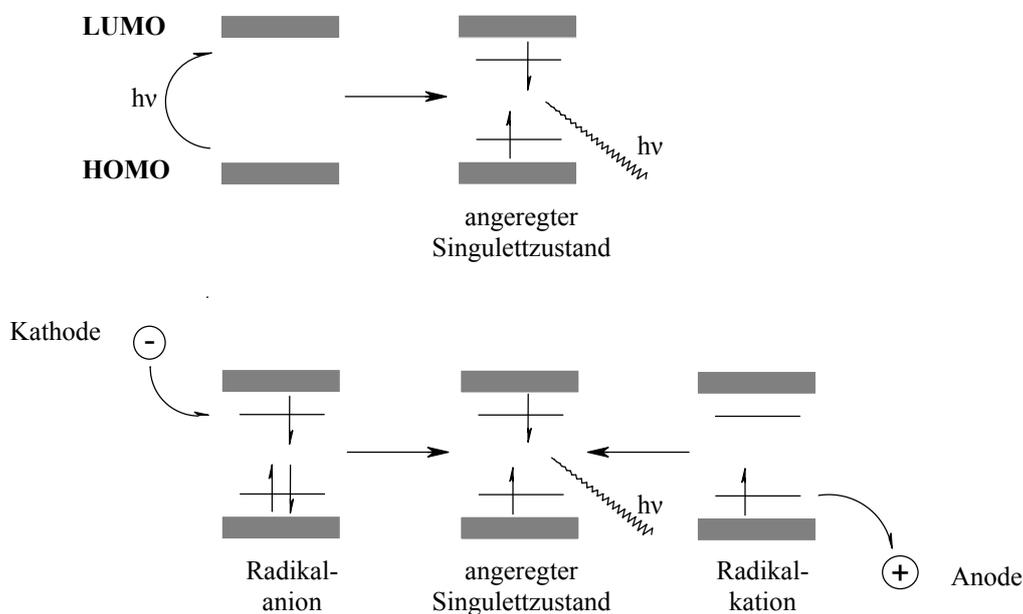


Abbildung 4.2: Emission von Licht aus angeregten Singulettzuständen bei der Photolumineszenz (oben) und der Elektrolumineszenz (unten).

Bei der Elektrolumineszenz wird der angeregte Singulettzustand nicht durch Photoanregung erzeugt, sondern er entsteht aus der Kombination von elektronenreichen mit elektronendefizitären Bereichen, die räumlich getrennt voneinander erzeugt wurden. In die LUMOs des Elektronenleitermaterials werden durch die Kathode Elektronen injiziert, während durch Herausschlagen von Elektronen aus den HOMOs des Lochtransportmaterials an der Anode Elektronenlöcher gebildet werden. Durch die Potentialdifferenz bewegen sich die Elektronen und die Löcher aufeinander zu. Die Lochleitung erfolgt dabei mit wesentlich größerer Geschwindigkeit als die Elektronenleitung, die einen Massetransport darstellt. Beim Aufeinandertreffen der Elektronen mit den Löchern rekombinieren die Ladungsträger, wobei angeregte Singulett- und Triplettzustände entstehen. Die Singulettzustände lassen sich dabei nicht von denen der Photolumineszenz unterscheiden, weshalb die Untersuchung von

Emittiermaterialien mit Fluoreszenzspektroskopie eine gängige Praxis darstellt. Wie bei der Fluoreszenz entsteht bei der Rückkehr aus dem angeregten Singulettzustand in den Grundzustand Strahlung im sichtbaren Bereich. Über die Natur der strahlungslosen Singulett-Triplett- und Triplett-Triplett-Interaktionen ist bisher nur wenig bekannt. Mittels Einzelmolekülspektroskopie von PPV-Polymeren wurde jedoch ein System zur Untersuchung ihres Einflusses auf die Reduktion der Photolumineszenz erarbeitet.^[76]

Bei Polymeren sind die HOMO und LUMO der Materialien nicht auf diskrete Werte reduziert, sondern bilden Bänder mit einer Vielzahl an einzelnen Energieniveaus, die sich untereinander nur minimal unterscheiden. Die verschiedenen Einzelniveaus entstehen durch die Wechselwirkungen innerhalb der polymeren Materialien und werden in der Regel als leicht verbreiterte Linie dargestellt. Durch die Isotropie der Chromophore in der nicht-kristallinen Emitterschicht sind die HOMO- und LUMO-Niveaus statistisch verteilt. Der Ladungstransfer geschieht innerhalb der Emitterschicht sowohl entlang der Polymerstränge als auch zwischen den einzelnen Polymerelementen.^[77]

4.1.1.2 Aufbau

OLEDs werden durch Aufbringen funktionaler Schichten auf eine Substrat- oder Trägeroberfläche aufgebaut. Als Träger dient in der Regel eine Glasplatte oder eine Kunststoffolie, die dann mit ITO beschichtet wird, welches als Anode dient. Auf diese flächige Elektrode werden die weiteren aktiven Substanzen durch Aufsprühen oder im Spincoating-Verfahren aufgebracht. Als Kathode wird eine Schicht Aluminium oder Calcium aufgedampft. Im Aufbau werden bei den OLEDs Einschicht- (Abbildung 4.3) und Mehrschichtanordnungen (Abbildung 4.4) unterschieden.

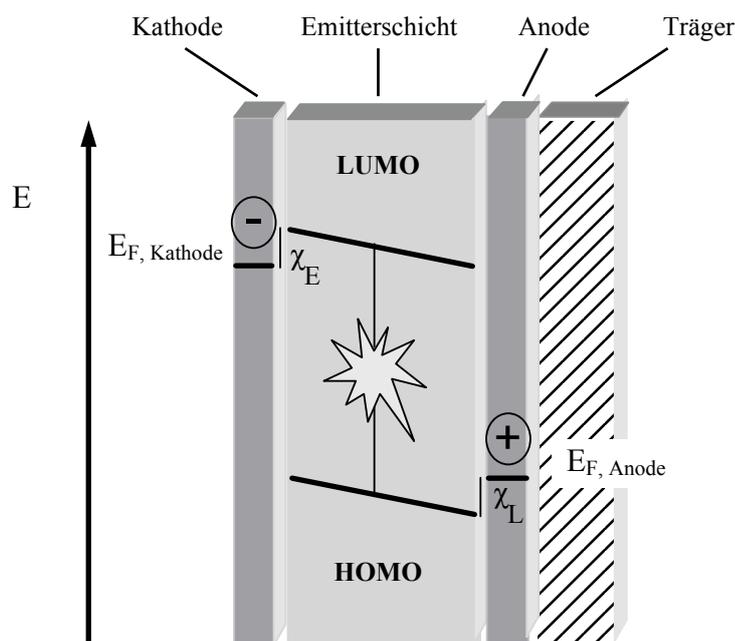


Abbildung 4.3: Aufbau einer Einschicht-OLED als Potentialschema.

Stellt man den Aufbau einer einschichtigen OLED in einem Potentialschema dar, so ergibt sich beim Anlegen einer Spannung ein Bild, das in Abbildung 4.3 dargestellt ist. Beim Überwinden von Flächengrenzen müssen Energiedifferenzen χ zwischen den einzelnen Fermi-Niveaus überwunden werden, beispielsweise die Differenz für die Elektroneninjektion von der Kathode in die Emitterschicht χ_E . Bei einer Bewegung im LUMO der Emitterschicht weg von der Kathode sinkt das Potential der Elektronen, während das Potential der Löcher bei einer Bewegung weg von der Anode im HOMO ansteigt. Auf diese Weise kommen die schrägen Potentialgradienten des HOMOs und des LUMOs zustande.^[12]

OLEDs, die nur aus den Elektroden und der Emitterschicht bestehen, besitzen meist nur eine verminderte Effizienz bei der Umwandlung der elektrischen Energie in Licht. Die Gründe dafür sind die direkte Ladungsinduktion über größere Energiedifferenzen χ hinweg in die organische Emitterschicht, ein barrierefreier Ladungstransport von Löchern und Elektronen durch die Emitterschicht hindurch und ein Quenchen der angeregten Zustände. Eine Lösung liegt im Aufbau mehrschichtiger OLEDs,^[78] bei denen die einzelnen Vorgänge voneinander getrennt und die großen Energiedifferenzen in kleinere Stufen aufgeteilt werden (Abbildung 4.4).

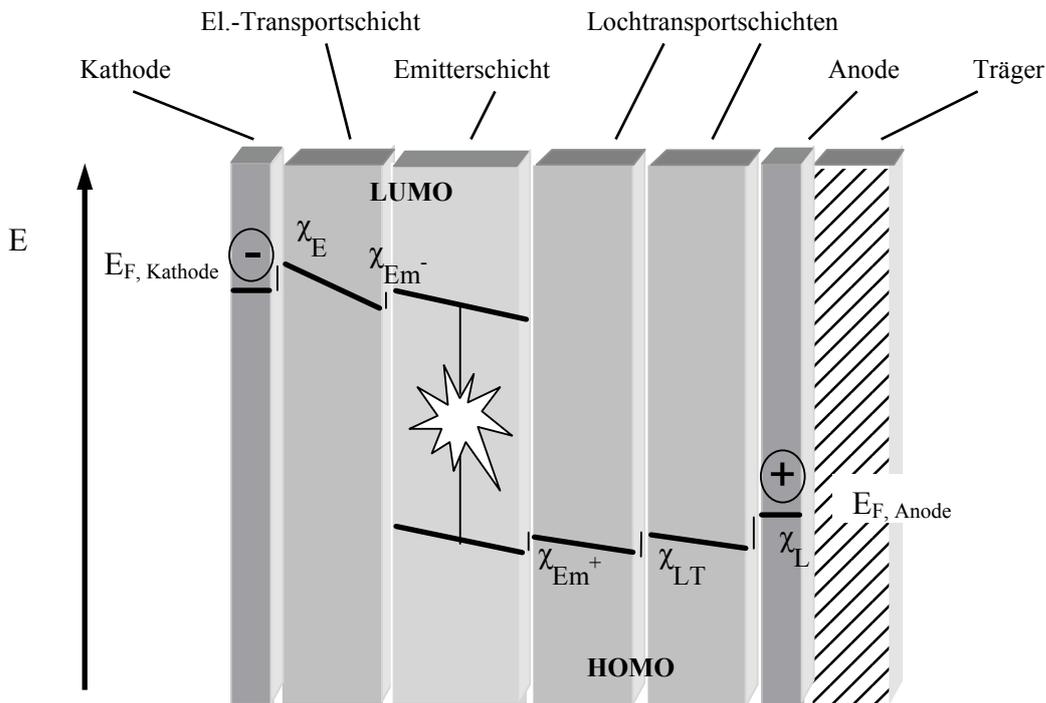


Abbildung 4.4: Aufbau einer Mehrschicht-OLED als Potentialschema.

Der Aufbau von OLEDs in Mehrschichttechnik erlaubt eine Steigerung der Effizienz und eine genauere Abstimmung der emittierten Wellenlänge.^[79] Zusätzlich zu den Elektroden und dem Emittor werden Schichten für Lochinjektoren und -leiter wie 1,3,5-Tris(4-diphenylamino-phenyl)-benzol TDAPB oder PEDOT^[80] und Schichten für Elektronenleiter aufgetragen. Mit

der Trennung der Emitterschicht von den Elektroden durch jeweils hauptsächlich elektronen- oder lochleitende Schichten sinkt der Verlust durch Ladungswanderung ohne Rekombination in der Emitterschicht erheblich.

4.1.1.3 Geeignete Materialien und Grundkörper

Elektrolumineszenz bei organischen Substanzen wurde zuerst bei Anthracen^[74] beobachtet. Als nächstes wurden die Vorteile komplexer delocalisierter π -Systeme gegenüber lokalisierten Systemen sowohl auf oligomere als auch auf polymere^[81] Systeme übertragen. Das Verhältnis der angeregten Singulett- zu den Triplettzuständen $r = \sigma_S / \sigma_T$ ist dabei bei den polymeren Systemen günstiger als bei den entsprechenden oligomeren Systemen.^[82] Untersuchungen mit monodispersen konjugierten Oligomeren dienen besonders zum Verständnis spezieller Anwendungen wie polarisiertes Licht emittierende OLEDs,^[83] sehr kurzweilige Lichtemission^[84] oder Untersuchungen zur Leitung von Ladungen.^[85] Auch verbrückte Donor-Akzeptor-Systeme^[86] wurden direkt oder eingebettet in Polymersysteme auf ihre elektrolumineszenten Eigenschaften hin untersucht. Bei nahezu allen untersuchten Verbindungen handelt es sich um π -konjugierte aromatische Substanzen, bei denen Fluoren-, Carbazol- und Phenothiazin-Grundkörper eine bedeutende Rolle spielen.

Die anfangs verwendeten π -konjugierten Phenyleinheiten finden auch bei polymerbasierenden OLEDs kaum mehr Anwendung, da deren Lebensdauer und Effizienz nicht mehr den Anforderungen entsprechen. Die Phenyleinheiten werden heute meist durch teils redoxaktive Einheiten wie Carbazol, Phenothiazin oder fluoreszierende Grundkörper wie Fluoren ersetzt, auf diese Weise können sehr leistungsfähige elektrofluoreszente Systeme aufgebaut werden. Durch die Verwendung von Copolymeren können dabei die Eigenschaften unterschiedlicher funktionaler Einheiten zusammengeführt werden. Die Verwendung von redoxaktiven Einheiten ist dabei sehr vorteilhaft, da die Leitung von Elektronen und Löchern eine Kette von Redoxreaktionen darstellt. Ein weiterer Fokus ist die Entwicklung von Materialien, die als Radikalkation in einem stabilen Zustand vorliegen, so daß die durch das Elektronendefizit bedingten Neben- und Abbaureaktionen in der OLED weitgehend unterbunden werden.

4.1.2 Polymere

Es gibt unterschiedliche Methoden zur Synthese von konjugierten Polymeren. Bei den Synthesen π -konjugierter Arylverbindungen wird dabei meist auf die gängigen Methoden zum Aufbau von Aryl-Aryl-Bindungen bzw. sp^2 - und sp -Zentren zurückgegriffen. Neben der Yamamoto-Polykondensation^[87] wird vor allem die palladiumkatalysierte Suzuki-Polykondensation^[88] zum Aufbau direkt verknüpfter Aryle verwendet. Für alkenyl- und alkynylverbrückte Arylpolymere werden Heck-Reaktion^[89] und Sonogashira-Kreuzkupplungsreaktionen^[90] eingesetzt. Der besondere Vorteil der Suzuki-Polykondensation besteht darin, daß das Polymer aus zwei unterschiedlichen Bausteinen, einem Dibromid und einer Diboronsäure, aufgebaut wird. Besonders für die Darstellung von Copolymeren ist diese Synthesemethode sehr vorteilhaft, da ein streng alternierender Aufbau des Polymers erreicht wird.

Die Ermittlung der Molekulargewichtsverteilung von Polymeren erfolgt gewöhnlich durch Größenausschluß- oder Gelpermeationschromatographie (GPC), bei der die einzelnen Polymerstränge nach ihrer Größe aufgetrennt werden. Als Standardreinstoffe haben sich Polystyrol (PS) für Polymere mit flexibler Kette und Poly-(*para*)-phenylen (PPP) für stabförmige Polymere etabliert. Mit Hilfe der Molekularmassenverteilung können die mittleren Molekularmassen errechnet werden, die als das Zahlenmittel M_n und das Gewichtsmittel M_w angegeben werden. Der Quotient D aus M_n und M_w gibt die Polydispersität an und ist das Maß für die Qualität des Polymers hinsichtlich einer möglichst geringen Verteilung der Molekulargewichte (Abbildung 4.5).

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^k N_i M_i}{\sum_{i=1}^k N_i} \quad M_w = \frac{\sum_{i=1}^k m_i M_i}{\sum_{i=1}^k m_i} \quad D = \frac{M_n}{M_w}$$

Abbildung 4.5: Definition von Zahlenmittel M_n , Gewichtsmittel M_w und Polydispersität D .

4.1.2.1 Aufbau und Eigenschaften π -konjugierter Polymere

Π -konjugierte Polymere, die für OLEDs, Flüssigkristalle und andere Anwendungen vorgesehen sind, bestehen in der Regel aus Aryleinheiten, die gemäß Abbildung 4.6 miteinander verbunden sind. Obwohl unsubstituierte Phenyleinheiten als Arylkomponenten für heutige Anwendungen kaum mehr Verwendung finden, hat sich für die Art der Verknüpfung der Aryl- oder Heteroaryleinheiten die Terminologie der Polyphenylene erhalten.

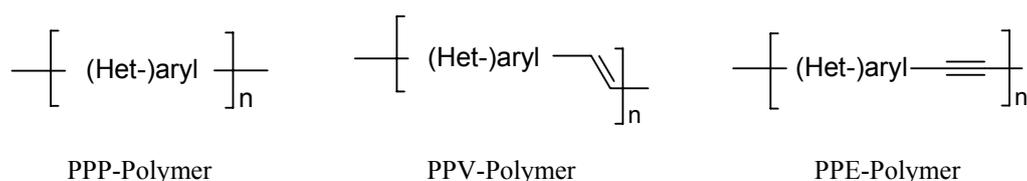


Abbildung 4.6: Unterschiedliche Arten der Arylverknüpfung für π -konjugierte Polymere: Direkte, vinyliche und ethynylische Verknüpfung.

Alle diese Polymere, besonders jedoch die PPP-Polymere, besitzen aufgrund ihrer Konstitution einen kettensteifen Aufbau. Dieser erwünschte Effekt ist gleichzeitig eine der größten Schwierigkeiten bei der Darstellung möglichst hochmolekularer Polymere. Bei der Synthese gilt es daher, folgende beide Hauptprobleme zu lösen: Die Verlängerung der Kette über stufenweise Polymerisation muß durch eine sehr effiziente Art der CC-Bindungsverknüpfung gewährleistet werden und gleichzeitig ist das Löslichkeitsproblem beim Erreichen hoher Molekulargewichte zu bewältigen.^[91] Für die CC-Verknüpfung bieten sich dabei Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen an. Zur Verbesserung der Löslichkeit lassen sich Alkylketten einführen,^[92] die durch ihre sehr hohe Zahl an Konformationen eine enorme Entropiesteigerung des Polymers bewirken, wodurch sich die Löslichkeit erhöht. Sehr gebräuchlich sind dabei Hexylreste, mit deren Hilfe reines PPP, das unsubstituiert bereits mit geringer Kettenlänge unlöslich ist, zu langkettigen Polymersträngen aufgebaut werden kann.^[93] Eine zusätzliche Erhöhung der Freiheitsgrade kann durch die Einführung verzweigter Seitenketten erreicht werden. Müllen et al.^[94] erreichen durch ein ausgedehntes 14,10-Alkylsystem an den Rändern sogar die Solubilisierung von großflächigen polykondensierten Aromaten.

Für die elektrochemischen Eigenschaften des Polymers ist auch die Lage der Phenyleinheiten im Polymer von Bedeutung.^[95] Stehen die Aryleinheiten koplanar zueinander, ist die Konjugation nicht behindert, während bei einer orthogonalen Orientierung der Aryleinheiten keine Überlappung der π -Orbitale möglich ist. Die Diederwinkel der Aromaten können nicht nur über die primäre Architektur des Polymers beeinflusst, sondern auch über Ordnungsprozesse bei der Kristallisation kontrolliert werden. Die Shifts der Absorption und Emission zwischen koplanaren und verdrehten Emittersubstanzen können über 70-80 nm betragen.

4.1.2.2 Homopolymere und Copolymere

Ein Großteil der Erfahrung, die heute zum Aufbau von kettensteifen π -konjugierten Polymeren genutzt wird,^[96] ist durch Arbeiten an verbrückten Phenyleinheiten gemacht worden. Insbesondere die Untersuchungen zur Synthese von PPP,^[97] deren Analytik^[98] und

theoretische sowie spektroskopische Untersuchungen zur elektronischen Struktur der einfachen linearen, arylierten und heteroarylierten Vertreter^[99] waren wichtige Etappen auf dem Weg zu wesentlich komplexeren Arylsystemen.

Für leistungsfähige OLEDs werden Polymere mit ausgeprägt guten Lochleiter-, Elektronenleiter- und Emittereigenschaften benötigt. Die Grundkörper Fluoren, Carbazol und Phenothiazin erfüllen diese Anforderungen und werden in letzter Zeit für Anwendungen in der Elektrolumineszenz vermehrt eingesetzt. Die Homopolymere dieser Verbindungen wurden über die Synthese nach Yamamoto^[100] dargestellt (Abbildung 4.7).

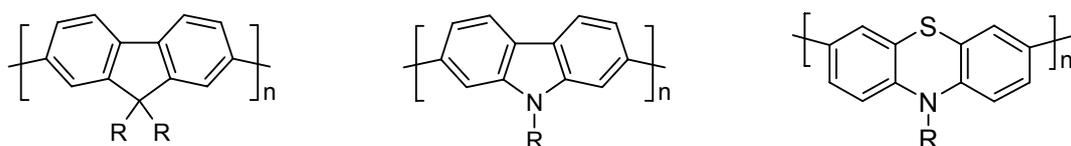


Abbildung 4.7: Polyfluoren, Polycarbazol und Polyphenothiazin.

Die Polyfluorene,^[101] Polycarbazole^[102] und Polyphenothiazine^[103] zeigen durch lange Alkyl- oder Alkoxyketten ein gutes bis sehr gutes Lösungsverhalten in Lösungsmitteln wie THF, Toluol und Dichlormethan und besitzen gute filmbildende Eigenschaften, was den Einsatz des Spincoatings zum Aufbau von Devices ermöglicht. Die Emissionen der Polymere liegen im blauen bis blau-grünen Bereich, wobei die Fluorenpolymere mit Emissionswellenlängen von 420 - 480 nm deutlicher im blauen Bereich emittieren als die Carbazol- und Phenothiazinpolymere mit 490 nm.

Zur Modulation der emittierten Wellenlänge bietet sich eine geeignete Substitution des Grundkörpers oder die Copolymerisation mit weiteren elektronisch aktiven Substanzen an (Abbildung 4.8).^[104]

Auf diese Weise kann Carbazol mit einem verzweigten Rest auf eine Emissionswellenlänge von 440 nm in den blauen Bereich gebracht werden. Eine weitere Verkürzung der Wellenlänge auf 430 nm kann durch die Copolymerisation mit einem Pyridinbaustein erfolgen. Ein Chinoxalinbaustein bewirkt dagegen eine bathochrome Verschiebung auf 502 nm in den grünen Bereich und eine einfach oxidierte Quinquethiopheneinheit eine Emission bei 671 nm im roten Bereich.

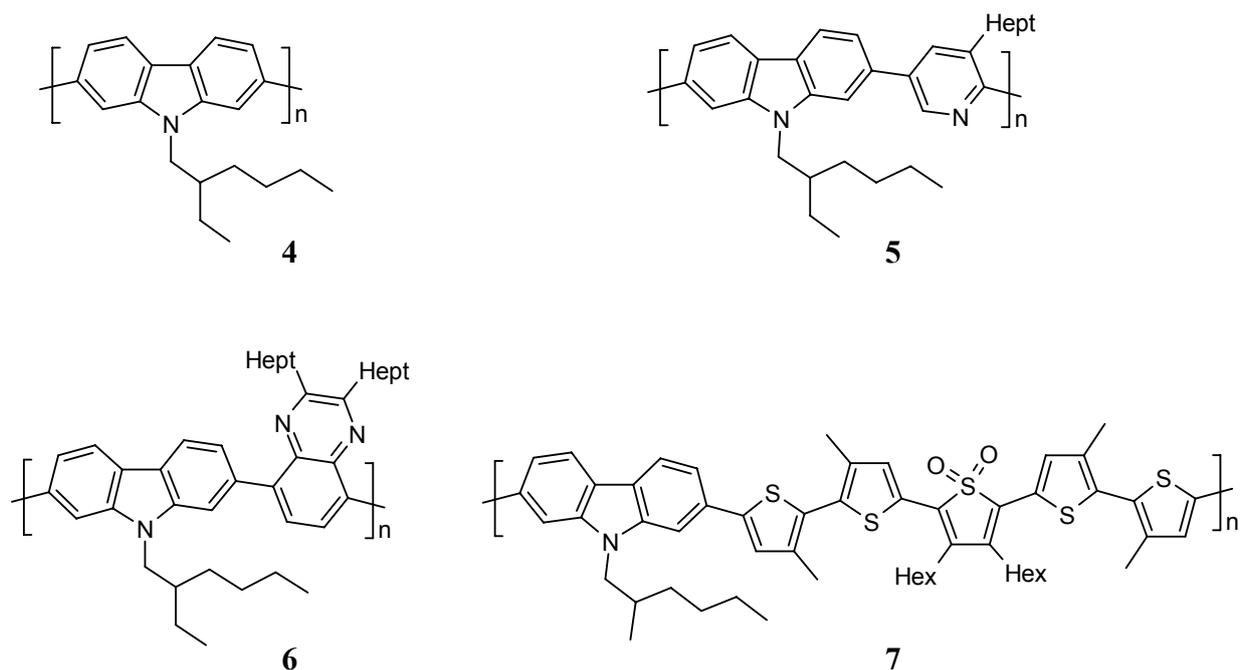


Abbildung 4.8: Homopolymer **4** des Carbazols und Copolymere **5**, **6** und **7** mit unterschiedlich elektronisch aktiven Komponenten zur Modulation der emittierten Wellenlänge von blau über grün bis rot.

Durch den Aufbau von Polymeren mit Donor- und Akzeptorkomponenten können über den intramolekularen Charge-Transfer-Charakter die Lage der HOMOs und LUMOs beeinflusst und so die Bandlücke verringert werden. Sowohl bei Carbazol als auch bei Phenothiazin konnte durch Copolymerisation mit Phenylchinolin als Akzeptor die optische Bandlücke reduziert werden.^[105] Das Phenothiazincopolymer **8** gewährleistet dabei als stärkerer Elektronendonator einen intramolekularen Ladungstransfer, während beim Carbazol durch intermolekularen Ladungstransfer verursachte Fluoreszenz eine zweite Emissionsbande im roten Bereich auftritt. Das durch eine Copolymerisation des Carbazols mit Fluoren erhaltene Polymer **9**^[106] zeigt dagegen nur eine Emission bei 426 - 448 nm (Abbildung 4.9).

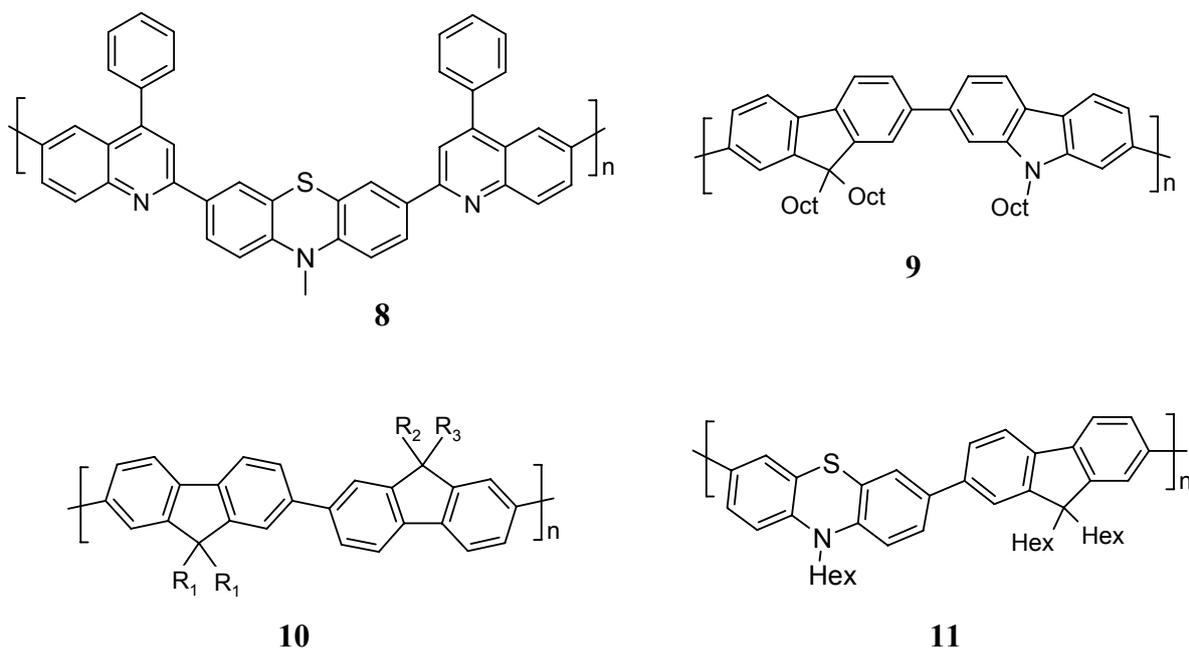


Abbildung 4.9: Copolymere mit unterschiedlichen Komponenten: Donor-Akzeptorsystem **8**; Donor-Donorsysteme **9** und **11**; System für Basendoping **10**.

Große Einflüsse der Substituenten auf die elektrochemischen Eigenschaften der Polymere zeigen sich beim Vergleich der Systeme **9** mit dem Homopolymer des Carbazolpolymers **4**. Dabei zeigt wiederum das mit dem verzweigten Alkylrest versehene Polymer **5** ein vorteilhaftes Emissionsverhalten gegenüber dem unverzweigt *N*-alkylierten isomeren Homopolymer. Durch die beiden Reste am Fluoren lassen sich durch die Kombination unterschiedlicher Reste in 9-Position viele unterschiedliche Effekte erzielen.^[107] Neben einer Emission im Bereich von 408 - 415 nm ist bei Polymeren des Typs **10** mit R₃ = H ein Basendoping des Polymers möglich, durch das die Leitfähigkeit des Polymers im alkalischen sehr stark ansteigt. Äußerst stabile und bei der Lichtausbeute effiziente Polymere werden mit phenothiazinbasierenden Polymeren und Copolymeren des Typs **11**^[103] erhalten. Durch die Stabilität des Radikalkations ist zudem ein intrinsischer Schutz vor Fremdoxidation durch Polaronbildung gegeben. Die Polymere können dabei als alternierende Copolymere wie **11** oder als statistisch verteilte Phenothiazin-Fluoren-Polymerisate^[108] verwendet werden.

4.1.3 Oligomere

Monodisperse Oligomersysteme dienen häufig als Modellschubstanzen für Polymere.^[58] Durch ihre definierte Struktur sind sie für spektroskopische und theoretische Untersuchungen oft besser geeignet als ausgedehntere Systeme mit einer weiten Molekulargewichtsverteilung. Oligomere, die als Modelle für Problemlösungen an Polymeren dienen, besitzen meist eine Anzahl an Wiederholungseinheiten im Bereich der effektiven Konjugationslänge (EKL) oder etwas darüber.

Oligomere werden oft als konjugierte Spacer verwendet. In diesem Fall steht vor allem der Abstand zwischen den Endpunkten und die Eigenschaft der verbindenden Spezies im Vordergrund.^[59] In dieser Funktion dienen Oligomere als molekulare Drähte, Isolatoren oder Abstandhalter, meist ist daher eine Funktionalität an den Enden notwendig.

Um monodisperse Systeme zu erhalten, gibt es verschiedene Vorgehensweisen. Die Isolation aus statistischen Mischungen von Polymerisationsexperimenten ist apparativ sehr aufwendig und führt nur zu sehr geringen Mengen der jeweiligen Verbindung. Um genug Material für Untersuchungen zur Verfügung zu haben, eignet sich daher besser der kontrollierte Aufbau. Dabei kann man modular oder stufenweise vorgehen. In jedem Fall erfordert die Synthese den Einsatz von Schutzgruppen und differenzierte Funktionalitäten, um ein unkontrolliertes Wachstum zu vermeiden.

4.1.3.1 Oligomere im Bereich der effektiven Konjugationslänge

Die effektive Konjugationslänge ist die Anzahl von Wiederholungseinheiten, ab der die elektronischen Eigenschaften zu konvergieren beginnen. Die EKL kann als solche experimentell nicht nachgewiesen werden, sondern muß mittelbar über spektroskopische oder elektrochemische Untersuchungen ermittelt werden. Sie unterscheidet sich bei Oligomeren-systemen unterschiedlicher Redoxsysteme oft erheblich. So wurden Fluorensysteme aufgebaut,^[109] deren spektroskopische Eigenschaften sich bereits nach fünf Wiederholungseinheiten sehr stark annähern, während die EKL bei alkylierten Thiophenen^[110] erst im Bereich von 20 Einheiten liegt.

Für das Verständnis der elektronischen Eigenschaften von konjugierten π -Systemen sind auch theoretische Arbeiten zur elektronischen Struktur und die daraus resultierenden Folgen für den Ladungstransport^[111] sehr wichtig. Demnach sind die als Polaron bezeichneten Radikalkationen mit zunehmender Ausdehnung des π -Systems entlang der konjugierten Kette frei beweglich.

Berechnungen und spektroskopische Studien der elektronischen Zustände in Abhängigkeit von Konformationsänderungen von Fluoren-Thiophen-Oligomeren im Bereich unterhalb der effektiven Konjugationslänge^[112] verdeutlichen die Unterschiede der Übergänge von

unterschiedlich verdrillten Arylen. Die einzelnen Arylzentren sind demnach im Grundzustand verdrillt, die Konformation ist jedoch wegen niedriger Rotationsenergien entlang der Torsionsachse als dynamisch aufzufassen.

4.1.3.2 Oligomere als verbindendes Element: molekulare Drähte

Eine sehr gängige Methode, Oligomere als molekularen Draht zu nutzen, ist die Fixierung des Oligomers an Goldelektroden über Schwefel-Gold-Anbindungen.^[48] Auf diese Weise konnten Tour et al. Versuche zur Leitfähigkeit mit in Alkylverbindungen eingebetteten π -konjugierten monodispersen Oligomeren durchführen.^[59,56] Mayor et al. konnte durch Chemisorption der Thiole an Gold-Break-Junctions die Leitfähigkeit von Einzelmolekülen bestimmen.^[49] Die Leitfähigkeit von ethinylverknüpften Thiophen- und Phenylen-Oligomersystemen mit Wiederholungseinheiten zwischen 10 und 20 kann studiert werden.^[113]

Martin et al. verwenden unterschiedlich lange π -konjugierte Verbindungen aus vinylverbrückten Phenyleinheiten, um Donoren wie Porphyrine^[114] oder expandierte Tetrathiafulvalene^[115] mit dem Akzeptor C_{60} zu verbinden (Abbildung 4.10).

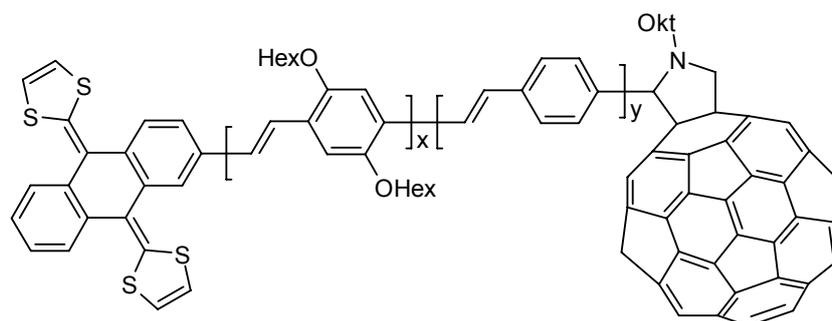


Abbildung 4.10: Oligomer aus mehreren unterschiedlichen Phenyleinheiten als π -konjugierte Brücke zwischen Donor und Akzeptor mit variablen Brückenlängen durch Kombination der Bausteine $x = 0 - 3$ und $y = 1 - 4$.

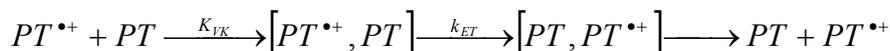
Durch unterschiedlich lange Oligomerbrücken mit Längen bis zu 50 Å kann im Grundzustand keine Kommunikation zwischen Donor und Akzeptor nachgewiesen werden. Nach photoinduziertem Elektronentransfer kann jedoch das ladungstrennte System TTF^{*+} -Oligomer- $C_{60}^{\bullet-}$ mit einer relativ langen Lebensdauer von 465 - 557 ns beobachtet werden. Die geringe Abhängigkeit von der Länge der Brücke qualifiziert die Verbindungseinheit als guten molekularen Draht.

4.1.4 Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen

Donor-Akzeptor-Systeme mit intramolekularen Elektronentransferreaktionen liegen seit langem im Fokus intensiver Forschung.^[116] Die elektronischen Eigenschaften des Phenothiazins lassen die Verbindung als geeigneten Kandidaten für wechselwirkende Systeme erscheinen. Der ausgeprägte Donorcharakter und die Ausbildung stabiler Radikalkationen der Phenothiazine sind für die Konzeption und das Studium von Donor-Akzeptor-Systemen besonders vorteilhaft. Das System von Ratner et al.^[68] (Abbildung 3.6) verwendet Phenothiazin als Donor für den photoinduzierten Elektronentransfer und kann dank der Stabilität von Phenothiazin nicht nur berechnet,^[117] sondern auch spektroskopisch untersucht werden.

Die im Arbeitskreis Müller bisher untersuchten Phenothiazine sind nicht über den Stickstoff in 10-Position, sondern über die 3- und 7-Position über einen Phenylring mit Akzeptor- oder anderen Systemen verbunden. Die elektronische Kommunikation zwischen den Systemen ist durch diese Anordnung stark ausgeprägt, was durch cyclovoltammetrische Messungen nachgewiesen werden konnte.^[71,72,73]

Bedingt durch die Stabilität des Phenothiazinradikalkations kann dieser Zustand auch als Akzeptor fungieren, wodurch die elektronische Kommunikation zwischen reduzierter Form und Radikalkation als Donor-Akzeptor-System untersucht werden kann.^[118] Beim intermolekularen Elektronentransfer zwischen neutraler Form und Radikalkation spielt vor allem die Bildung eines Vorläuferkomplexes^[119] $PT_2^{\bullet+}$ mit cofacialer planarer Struktur für die Elektronentransferrate und die Marcus-Reorganisationsenergie des Elektronentransfers eine entscheidende Rolle.



Dieser Prozeß ist prinzipiell bei der Lochleitung senkrecht zur Molekülachse im intermolekularen Bereich von großer Bedeutung.

4.1.5 Phenothiazin

4.1.5.1 Aufbau und Eigenschaften

Phenothiazin ist das Dibenzothiazin und wird gemäß der IUPAC-Nomenklatur analog zu aromatischen anellierten Systemen beziffert (Abbildung 4.11). Der Trivialname Phenothiazin für den Grundkörper setzte sich gegenüber der ursprünglich gewählten Bezeichnung Thiodiphenylamine für die Farben der Methylenblaugruppe durch.^[120]

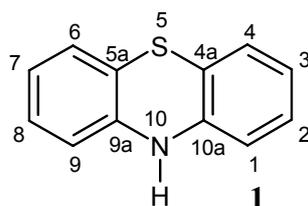


Abbildung 4.11: Nummerierung des 10H-Phenothiazins (1).

Phenothiazine sind meist stabile, in organischen Lösungsmitteln lösliche Verbindungen. Bei längerem Kontakt mit Licht und Sauerstoff neigen sie zur Bildung von Radikalkationen und daraus entstehenden Reaktionsprodukten. Dies macht sich durch Farbveränderungen der ursprünglich meist farblosen bis gelben Verbindungen nach violett und grün bemerkbar. Die Eigenschaften von Phenothiazinen sind intensiv untersucht worden. Neben Röntgenstrukturaufklärung von Phenothiazin^[121] und dessen Radikalkation^[122] wurden Raman- und Dichtefunktionalstudien^[123] durchgeführt, die Photoionisation^[124] untersucht sowie Halbstufenpotentiale^[125] bestimmt. Phenothiazin besitzt eine gewinkelte Struktur bezüglich der N-S-Achse mit einem Winkel von 158.3 °, der sich bei großen Substituenten in 10-Position auf bis zu 139.4 ° beim Chlorpromazin verkleinert. Diese Form wird auch als Schmetterlingsstruktur bezeichnet. Das Ionisationspotential von 7.26 eV verringert sich leicht durch elektronenschiebende Substituenten wie Alkylgruppen am Stickstoff um 0.1 bis 0.2 eV. Obwohl sich das Ionisationspotential beim 10-Methylphenothiazin auf 7.15 eV verringert, steigt das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ in Dichlormethan von 547 mV beim Phenothiazin auf 652 mV. Dieser anomale Effekt, der bei allen Alkylphenothiazinen zu beobachten ist, läßt sich auf die spezielle Molekülgeometrie des Phenothiazins zurückführen, durch die das Elektronenpaar des Stickstoffs bei einer *intra*-Konformation des Substituenten zur Wechselwirkung befähigt wird (Abbildung 4.12). Größere Substituenten ohne funktionales π -System belegen aus sterischen Gründen die extra-Position und führen durch die Unterbindung der Wechselwirkung zu einer Erhöhung des Halbstufenpotentials.

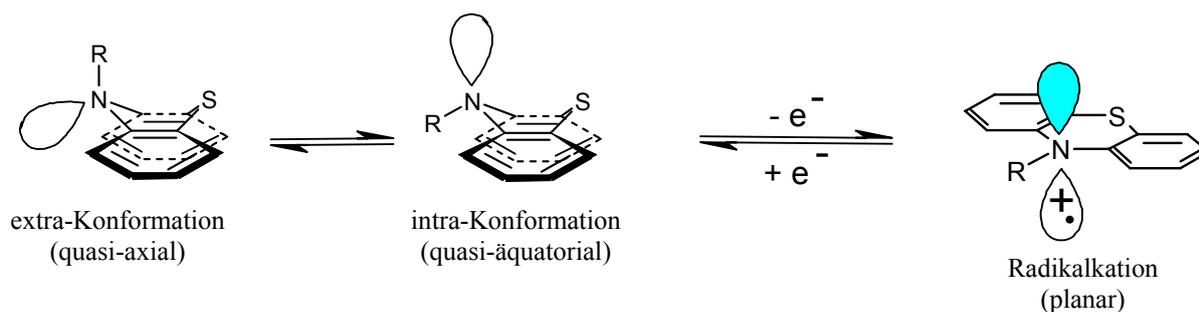


Abbildung 4.12: Konformationen des Phenothiazins: Bei der intra-Konformation kann das Orbital des Stickstoffs mit den aromatischen Systemen der Phenylringe wechselwirken, nach Elektronenabgabe nimmt das Radikalkation eine planare Konformation ein.

Bei der Formierung des Radikalkations weitet sich die Faltung des Moleküls mit einem Winkel von 172° nahezu zur Planarität^[126] auf, wodurch eine bessere Überlappung der π -Orbitale von sowohl C- und N-Atomen als auch C- und S-Atomen ermöglicht wird. In Übereinstimmung mit ESR-Untersuchungen^[127] läßt sich sagen, daß das Stickstoffzentrum des Phenothiazins im reduzierten Zustand pyramidal und im radikal-kationischen Zustand planar ist. Durch Ramanspektroskopie zeigten Hester et al., daß die Ladungsdichte des ungepaarten Elektrons im Radikalkation überwiegend am Stickstoff lokalisiert ist.^[128]

Durch die Veränderung der Molekülgeometrie ändern sich bei der Oxidation die Eigenschaften des Moleküls deutlich. Während man wegen der gewinkelten Struktur bei Phenothiazin im reduzierten Zustand bei den beiden Phenylringen von zwei getrennten aromatischen Systemen ausgehen muß, liegt beim Radikalkation ein über das gesamte Molekül delokalisiertes System vor.

4.1.5.2 Synthese und Reaktionen

Phenothiazin ist ein synthetisch sehr gut zugänglicher Heterocyclus.^[66, 129] Eine industriell bedeutsame Synthese ist die Umsetzung von Diarylaminen mit Schwefel und katalytischen Mengen an Iod nach Bernthsen, wodurch Phenothiazin günstig und in großen Mengen als Grundkörper zur Verfügung gestellt werden kann (Abbildung 4.13). Die Verwendung von unsymmetrisch substituierten Diarylaminen führt dabei zu entsprechenden Substitutionsmustern beim Phenothiazin.

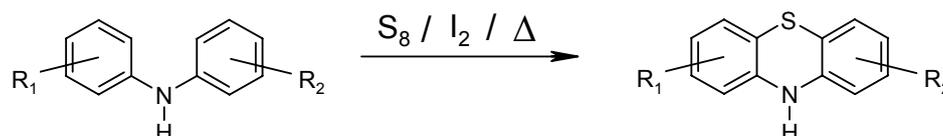


Abbildung 4.13: Reaktion von Diarylamin mit Schwefel unter Iodkatalyse zu unsymmetrisch substituierten Phenothiazinen.

Eine weitere Möglichkeit unsymmetrisch substituierte Phenothiazine zu erhalten, erschließt sich durch die Smiles-Umlagerung.^[130] Besonders in 3-Position bromierte Phenothiazine^[131] lassen sich über diesen Syntheseweg sehr sauber und im größeren Maßstab über die verbesserte Synthese nach Zimmermann^[132] herstellen (Abbildung 4.14).

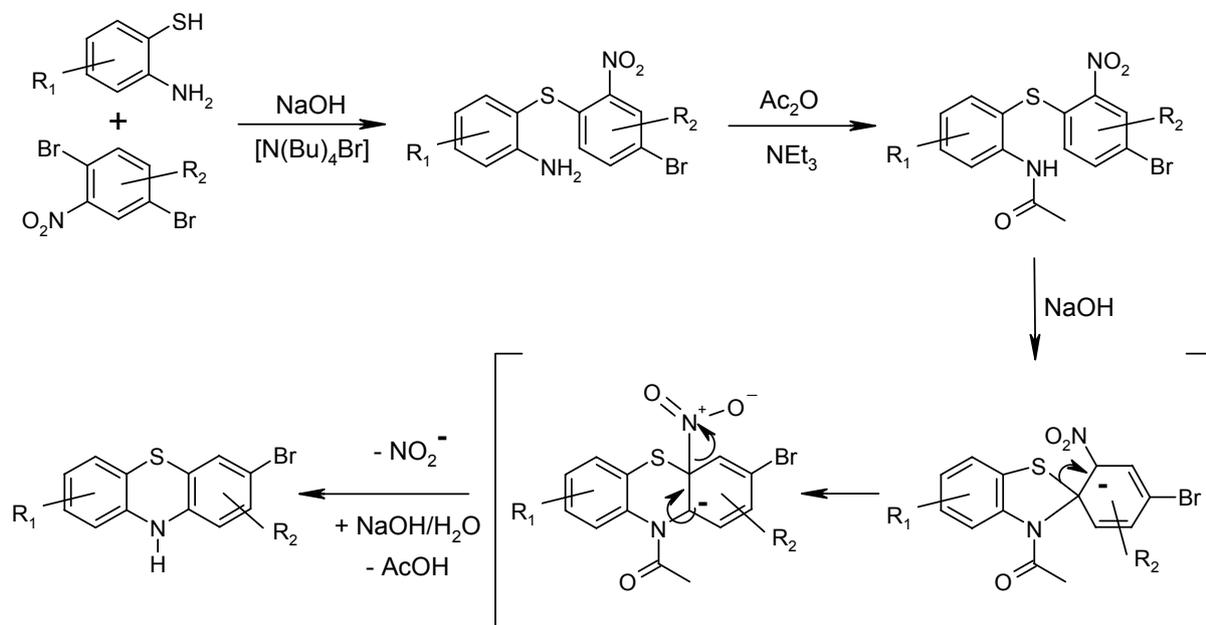


Abbildung 4.14: Synthese unsymmetrischer Phenothiazine nach Smiles in der überarbeiteten Version von Zimmermann.^[132]

Die Bromierung von Phenothiazinen ist eine schon lange bekannte Reaktion. Erste Ergebnisse zur 3,7-Dibromierung wurden von Kehrman et al.^[133] bereits 1915 vorgelegt. Spätere Arbeiten beschrieben auch Polybromierungen,^[66a, 134] wobei diese Umsetzungen nur bei starker Erwärmung der Reaktionsmischungen stattfinden. Ein großes Hindernis bei der genauen Beschreibung der Reaktion ist die Bildung von stabilen Radikal- und Dikationen als Oxidationsprodukte mit überschüssigem Brom. Die leichte Oxidierbarkeit der Phenothiazine führte auch zum Vorschlag eines Mechanismus auf Basis der nucleophilen Substitution.^[135] Der tatsächliche Mechanismus konnte jedoch als elektrophile Substitution nachgewiesen werden.^[136]

4.1.5.3 Substitution an der 10-Position

Durch die Einführung von Substituenten lassen sich die Eigenschaften der Phenothiazine entscheidend beeinflussen. Durch das Stickstoffatom an der 10-Position lassen sich an dieser Stelle einerseits Substituenten besonders leicht durch nucleophile Substitution einführen. Andererseits lassen sich, bedingt durch den Amincharakter und die Änderung der bevorzugten Konformationsorientierung sperriger Substituenten, auch sehr starke Veränderungen der

Moleküleigenschaften hinsichtlich der Redoxeigenschaften und der Löslichkeit erzielen (Abbildung 4.15).

Eine Möglichkeit der Substitution sind funktionale Verknüpfungen, durch die das Phenothiazin über die 10-Position in räumliche Nähe zu einem Elektronenakzeptor^[68] gebracht oder auf Oberflächen fixiert wird.

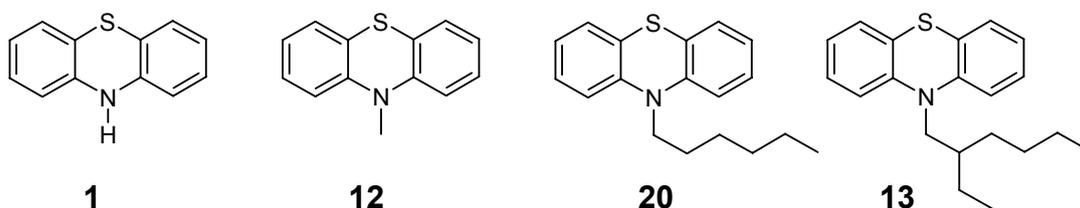


Abbildung 4.15: Alkylsubstituenten zur Verbesserung der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln.

Wird die Verknüpfung mit funktionalen Einheiten an anderen Stellen hergestellt, besteht die Möglichkeit, über die Substitution an der Position 10 die Eigenschaften des Phenothiazins innerhalb eines funktionalen Systems zu modifizieren. Auf diese Weise können Redoxpotential, Löslichkeit und physiologische Wirkung durch geeignete Substituenten stark beeinflusst oder die Position geschützt werden. So besitzt *N*-Methyl-phenothiazin (**12**) ein geringeres Redoxpotential als das wesentlich besser lösliche *N*-Hexyl-phenothiazin (**20**).^[65] Verzweigte Alkylketten wie beim *N*-(2-Ethyl-hexyl)-phenothiazin (**13**)^[104] erhöhen durch die Vergrößerung der Freiheitsgrade des Systems nochmals die Löslichkeit.

In der vorliegenden Arbeit dient die Verwendung von Alkylsubstituenten primär der Erhöhung der Löslichkeit, was bei der Synthese höherer oligomerer und polymerer Systeme eine entscheidende Rolle spielt.

4.1.5.4 Verwendung

Phenothiazine sind Struktureinheiten einiger Farbstoffe. Dabei handelt es sich allerdings meist um die oxidierten Spezies von unterschiedlich 3,7-*N*-disubstituierten Verbindungen wie Thionin (**14**), Azur A (**15**), Metylenblau (**16**) oder Methylengrün (**17**). In der reduzierten Form besitzen viele Phenothiazine pharmakologische Wirkung (Abbildung 4.16). Besonders an Position 2 und 10 substituierte Verbindungen können die Blut-Hirn-Schranke überwinden und werden daher vor allem als Psychotherapeutika eingesetzt. Die jüngsten Ergebnisse in der Prionenforschung haben zudem gezeigt, daß Phenothiazinderivate die Produktion von Prionen hemmen und den Verlauf der Creutzfeldt-Jakob-Krankheit verlangsamen.^[137] Hier zeigt besonders das bereits seit 1952 in der klinischen Psychiatrie verwendete Chlorpromazin (**18**) positive Effekte.

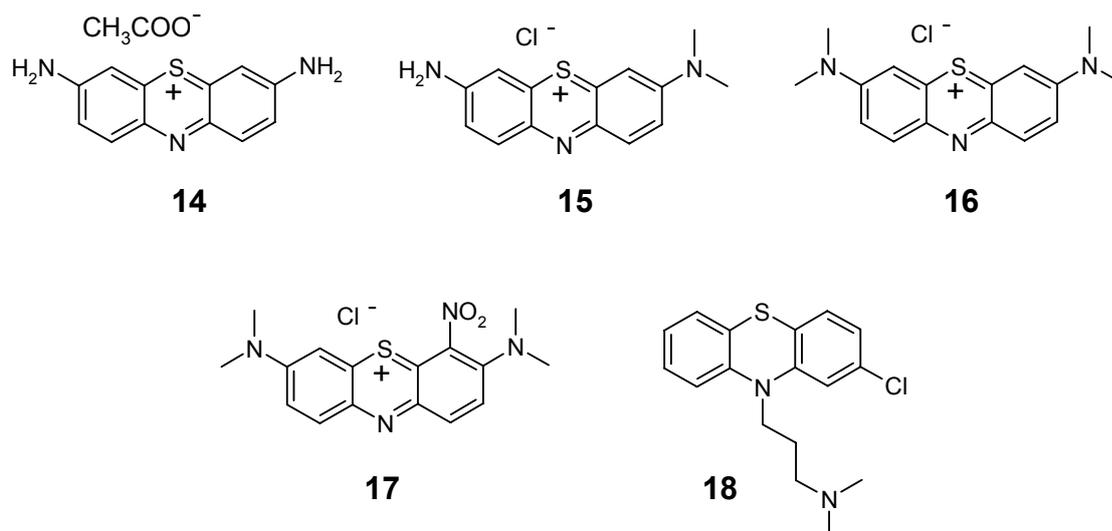


Abbildung 4.16: Phenothiazinfarbstoffe 14 – 17 und das Therapeutikum Chlorpromazin 18.

Obwohl Phenothiazine hauptsächlich als Farb- und Wirkstoffe Verwendung finden, sind auch die elektronischen Eigenschaften der unterschiedlichen Derivate schon lange von Interesse. Besonders die reversible Oxidation wurde an Phenothiazinfarbstoffen erst potentiometrisch^[138] und später cyclovoltammetrisch^[139] untersucht. Seit der Identifizierung des stabilen Radikalkations 1941^[140] sind Oxidationen und deren Produkte untersucht worden.^[141] In der aktuellen Forschung ist der materialwissenschaftliche Aspekt der Phenothiazine in den Vordergrund gerückt. So konnten Kozawa^[142] et al. durch Kristallisation unterschiedlicher Phenothiazinderivate mit verschiedenen Lewis-Säuren die Aggregationseigenschaften der Radikalkationen und Anionen so beeinflussen, daß sie elektrische Isolatoren, Halbleiter und isotrope metallische Leiter erhielten.

Durch ihr niedriges Oxidationspotential sind Phenothiazine sehr gute Elektronendonoren und werden vermehrt zum Aufbau von Donor-Akzeptor-Systemen verwendet. Ein weiterer Vorteil ist die Stabilität des Radikalkations, das nach seiner Generierung keine Kettenreaktion einleitet.

4.1.6 Synthesekonzepte

Die für den Aufbau und die Funktionalisierung von Phenothiazin-Oligomeren und Polymeren verwendeten Reaktionen beschränken sich, bis auf die Einführung der Halogenfunktion durch elektrophile aromatische Substitution und Funktionalisierung des Stickstoffs durch nucleophile Substitution, auf Reaktionen zur Modifizierung der Halogenfunktionalität und Aryl-Aryl-Verknüpfungsreaktionen. Die bromierten Positionen können durch Halogen-Metallaustausch und anschließende Reaktion der metallierten Arylverbindung in ihrer Funktionalität verändert werden. Bei den Arylverknüpfungsreaktionen kann auf ein reiches Reservoir an metallvermittelten Reaktionen zurückgegriffen werden.^[143]

4.1.6.1 Modifikation der Halogenfunktionalität

Die Einführung einer geeigneten Funktionalität in 3- und 3,7-Position ist sehr einfach und effizient über Lithium-Halogen austausch am 3-bromierten^[144] und 3,7-dibromierten Phenothiazin^[145] und anschließender Umsetzung der lithiierten Spezies mit einem geeigneten Elektrophil möglich. Die Reaktionen werden bevorzugt in Ether oder THF bei tiefen Temperaturen durchgeführt, da lithiierte Verbindungen in Ether^[146] und THF^[147] zur Zersetzung neigen.

Da die Suzuki-Kreuzkupplung für den Aufbau von Oligomersystemen eine zentrale Rolle spielt, ist die Darstellung von Boronsäuren von großer Bedeutung. Die Boronsäuren können dabei durch Verwendung von Trimethylborat als Elektrophil und anschließender wäßriger Aufarbeitung erzeugt werden.^[148] Da freie Boronsäuren von elektronenreichen Verbindungen wie Thiophenen oder Phenothiazinen unter Suzuki-Reaktionsbedingungen besonders zur Deborylierung neigen,^[149] werden bevorzugt Arylborane anstelle der Säuren verwendet, die ebenfalls unter Suzuki-Bedingungen reagieren.^[150] Gegenüber den relativ instabilen Dialkylboranen und anderen verbrückten Boranen^[151] hat sich besonders die Verwendung von Boronsäurepinacolestern^[152] als vorteilhaft erwiesen. Durch die Pinacolbrücke wird dabei die Struktur des Boronsäureesters fixiert und stabilisiert, so daß er unter den Bedingungen der Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion stabil bleibt. Durch die gute Löslichkeit und die hohe Stabilität der Boronsäurepinacolester gegen Entschützung und Boroxinbildung ist zudem eine Reinigung der Ester durch Chromatographie an Kieselgel möglich.

Die Darstellung eines Pinacolesters kann durch Veresterung mit Pinacol aus der entsprechenden Säure erfolgen.^[153] Dabei wird in einem vorausgehenden Schritt die Boronsäure durch Verseifung des einfachen Trialkylboronates gewonnen (Abbildung 4.17).

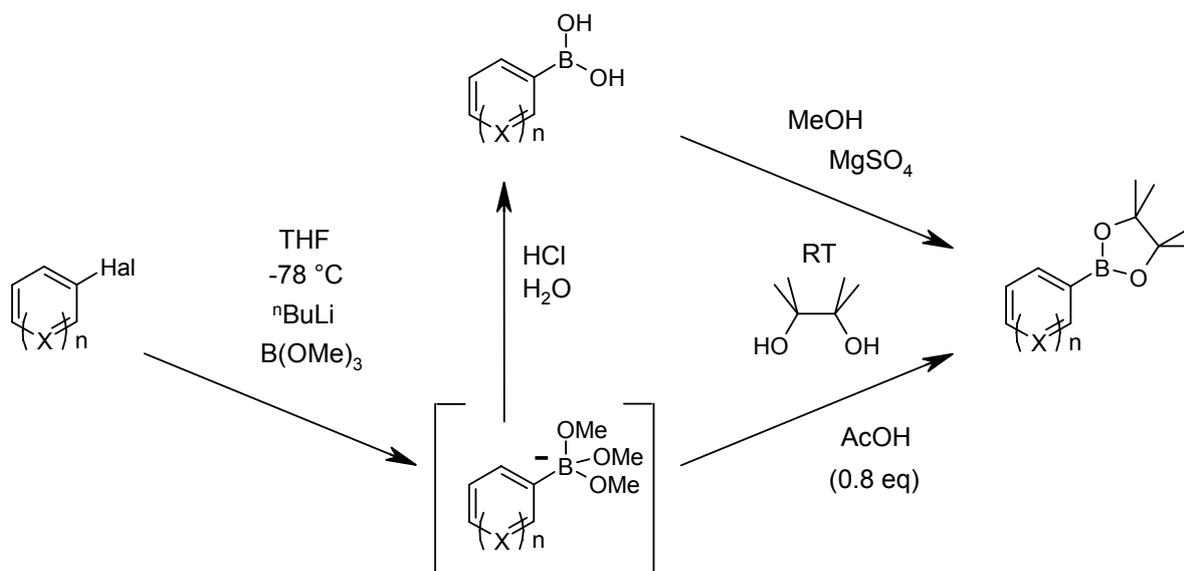


Abbildung 4.17: Darstellung von arylischen Pinacolboronsäureestern über zwei Schritte durch Verseifung und erneuter Veresterung des primären Boronates oder durch Umesterung.

Anstelle dieser zweistufigen Synthese kann der Boronsäurepinacolester auch einstufig direkt durch Umesterung des primär gebildeten Trialkylboronates gebildet werden.^[154] Um die Umesterung zu erleichtern und um aus dem Boronat den ungeladenen Ester zu erhalten, werden der Reaktionsmischung neben dem Pinacol auch Essigsäure zugegeben.

4.1.6.2 Methoden zur Kupplung aromatischer Systeme

Bei den weitaus meisten gebräuchlichen Reaktionen zur Kupplung von Arylen mit ungesättigten Verbindungen handelt es sich um Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen. Zu einer der bedeutendsten Reaktionen zur Aryl-Aryl-CC-Bindungsknüpfung hat sich in den letzten Jahren die Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion entwickelt.^[155] Sie zeichnet sich vor allem durch eine sehr hohe Toleranz von funktionellen Gruppen und von hohem sterischen Anspruch aus. Bei der Suzuki-Reaktion (Abbildung 4.18) handelt es sich um eine palladiumkatalysierte Kreuzkupplungsreaktion, die in unterschiedlichen Lösungsmitteln, Lösungsmittelgemischen und Wasser durchgeführt werden kann.^[156] Nachdem die Reaktion anfangs nur mit den relativ reaktiven Arylbromiden und -iodiden möglich war, sind durch jüngere Arbeiten Ligandensysteme mit Carbenliganden und Phosphinen ausgearbeitet worden, die auch den Einsatz von Chloriden gestatten.^[157]

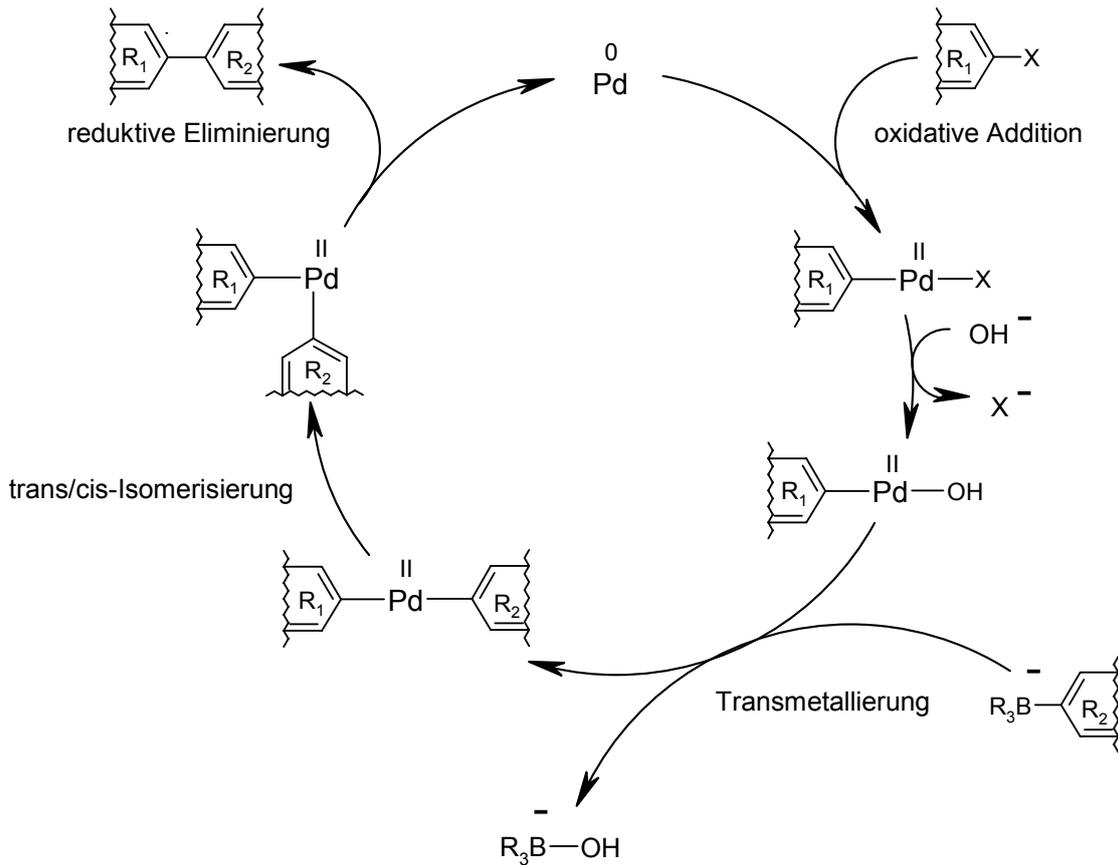


Abbildung 4.18: Katalysezyklus der Suzuki-Kreuzkupplung.

Der Katalysezyklus der Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion beginnt mit komplexiertem Palladium der Oxidationsstufe 0. Nach der oxidativen Addition eines Arylhalogenids, liegt das Palladiumatom in der Oxidationsstufe zwei vor. Durch einen Transmetallierungsschritt wird von einem Boronat ein weiterer Arylrest auf das Palladium übertragen und gegen das Halogenid ausgetauscht. Nach einer Isomerisierung wird bei der reduktiven Eliminierung zwischen den *cis*-ständigen Arylen eine Bindung geknüpft und der Katalysezyklus geschlossen.

Zur kontrollierten Bindungsknüpfung zwischen zwei Arylen ist auch die Anwendung der kupfervermittelten Kupplung nach Lipshutz^[158] möglich (Abbildung 4.19).

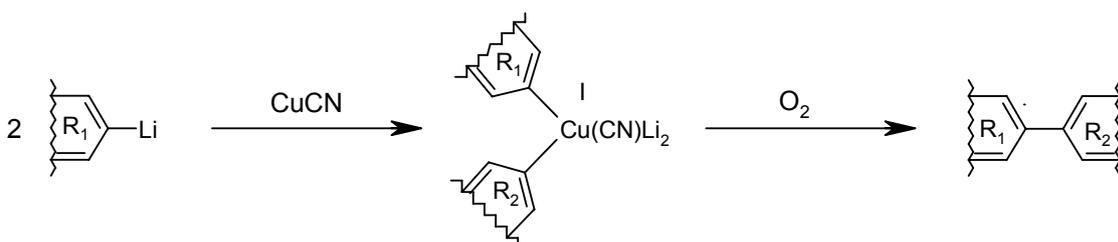


Abbildung 4.19: Kupfervermittelte Kupplung nach Lipshutz.

Bei dieser Reaktion entsteht durch Reaktion von zwei Aryllithiumäquivalenten am Kupfer(I)cyanid ein Kupfer(I)-Lithiumkomplex, aus dem durch Oxidation das gewünschte Kupplungsprodukt freigesetzt wird.

4.1.6.3 Metallkatalysierte und -vermittelte Polykondensationen

Durch den Einsatz von Dihalogenverbindungen und Diboronsäurederivaten, oder eines Halogenboronsäurederivates läßt sich die Suzuki-Kreuzkupplung auch als Reaktion zur Polykondensation einsetzen.^[159] Die Methode mit zwei unterschiedlichen Monomeren wird als AA-BB-Methode bezeichnet, während die Verwendung einer einzelnen unterschiedlich substituierten Monomerverbindung als AB-Methode bekannt ist. Wegen des hohen Aufwandes zur Synthese unymmetrischer Verbindungen wird in der Regel die AA-BB-Methode eingesetzt.

Mit dieser Reaktion konnten auch die ersten hochmolekularen Poly(*para*)phenylene^[93] dargestellt werden. Die Reaktion ist mit den für die Solubilisierung nötigen Alkylseitenketten kompatibel. Diese leistungsfähige Polykondensation läßt sogar den Aufbau von sehr anspruchsvollen Polymeren mit komplexen Seitenkettensystemen zu.^[160] Auf diese Weise lassen sich Polymere mit sehr hohem Molekulargewicht erhalten. Im Polymer verbleiben dabei nur vernachlässigbar geringe Verunreinigungen durch den Katalysator oder das Ligandensystem.^[161] Systematische Studien^[162] des Katalysatorsystems und der eingesetzten Boronsäureester ergaben optimale Ergebnisse hinsichtlich Reinheit und Endgruppenstetigkeit bei der Verwendung von Pd(PPh₃)₄ als Standardkatalysator für Suzukianwendungen und dem Einsatz von Boronsäurepinacolestern.

Eine weitere sehr gebräuchliche Methode zur Darstellung kettensteifer π -konjugierter Polymere aus Aryleinheiten ist die nickelvermittelte Yamamoto-Polymerisation.^[163] Die Synthese der Polymere geht von dihalogenierten Monomeren aus, was für die Darstellung von Homopolymeren sehr günstig ist, da nur eine Art von Monomer zur Verfügung stehen muß. Für die Darstellung von Homopolymeren steht daher mit der Yamamoto-Polymerisation eine leistungsstarke Synthesemethode zur Verfügung.^[164]

4.2 Aufbau von Ausgangsverbindungen

4.2.1 Monomere

Ein leistungsfähiges Synthesekonzept für die Bereitstellung ausreichender Mengen an Oligomeren und Polymeren bedarf eines kostengünstigen effizienten Zugangs zu geeigneten Bausteinen.

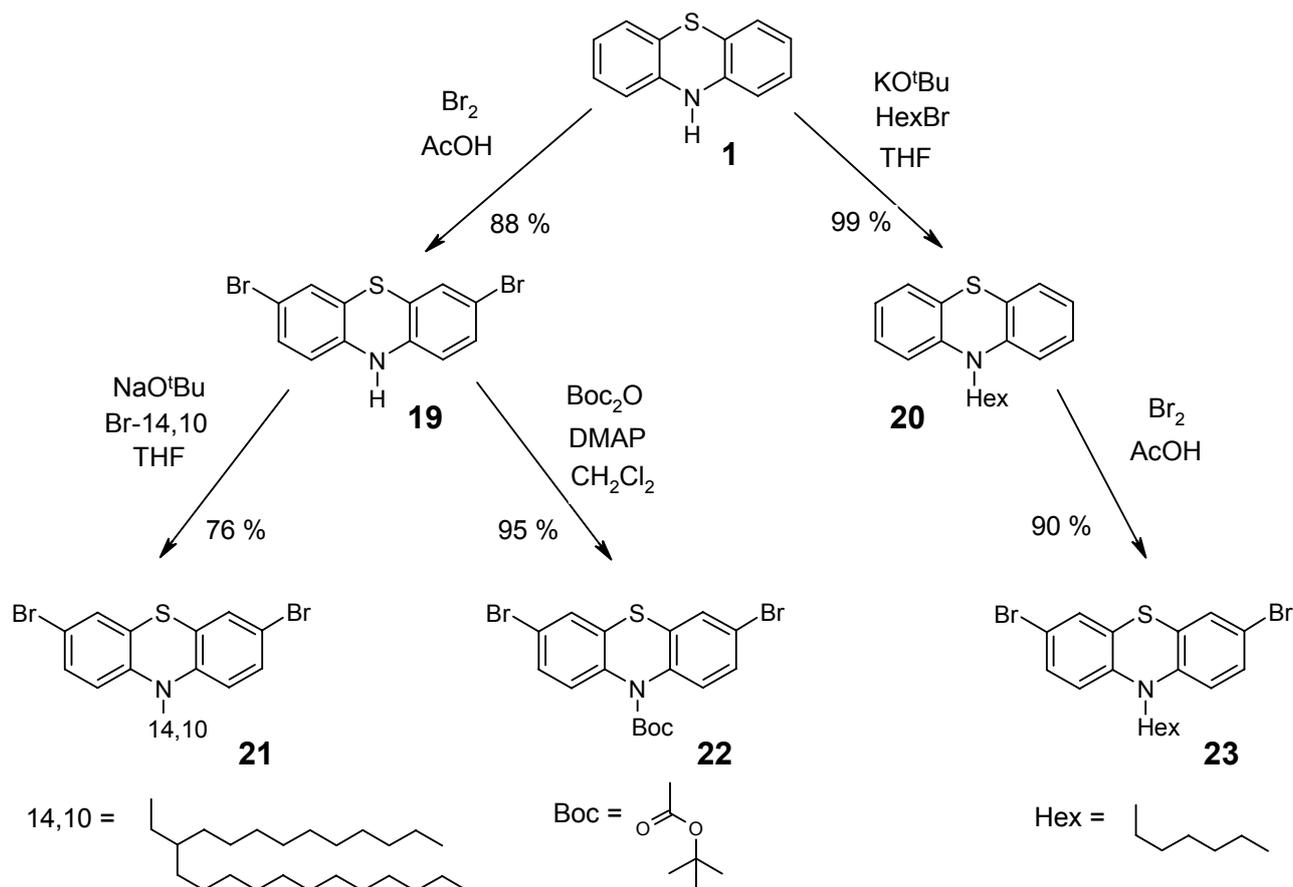
Symmetrisch 3,7-disubstituierte Phenothiazine sind durch Verwendung von günstigem 10*H*-Phenothiazin (**1**) durch elektrophile aromatische Substitution dieser Positionen leicht zugänglich. Zur Darstellung 3-substituierter Phenothiazine erweist sich für die Darstellung größerer Mengen die de novo Synthese der Phenothiazine aus 2-Aminothiophenol und 2,5-Dibromnitrobenzol als vorteilhaft. Außerdem bewährt sich eine unsymmetrische Defunktionalisierung der 3,7-dibromierten Verbindung, die mittels Halogen-Metallaustausch defunktionalisiert werden kann. Die 10-Position wird dabei durch Alkylsubstituenten geschützt.

4.2.1.1 Symmetrische Monomere

4.2.1.1.1 Bromierung

Die Synthese von 3,7-dibromierten Phenothiazinen läßt sich aus 10*H*-Phenothiazin (**1**) und Brom in Essigsäure durchführen.^[136] Wichtig ist dabei eine Reaktionsführung bei Raumtemperatur, da bei erhöhter Temperatur auch die 1,3,7,9-tetrabromierte Spezies gebildet wird.^[66a, 134] Wegen der geringen Löslichkeit von 3,7-Dibrom-10*H*-phenothiazin (**19**) ist es bei einem größeren Bedarf an *N*-alkylierten Phenothiazinen sinnvoll, vor der Bromierung die Alkylgruppe zur Verbesserung der Löslichkeit einzuführen^[165] (Schema 4.1).

Problematisch bei allen Bromierungen ist die Entstehung des Radikalkations, das durch leichten Bromüberschuß gebildet wird und zu Aufarbeitungsschwierigkeiten und geringen Ausbeuten führt. Das Radikalkation kann durch Zugabe von Natriumsulfit reduziert werden. Auf diese Weise konnten die Ausbeuten von 3,7-Dibrom-10*H*-phenothiazin (**19**) signifikant von 40 %^[166] auf über 75 % erhöht werden.



Schema 4.1: Aufbau von 3,7-dibromierten Monomeren mit unterschiedlicher Substitution in 10-Position.

Die Reinigung von **19** erfolgt durch zeitaufwendige fraktionierte Kristallisation, zudem müssen die durch eine Boc-Schutzgruppe oder die 2-Decyltetradecylgruppe *N*-funktionalisierten Verbindungen **21** und **22** erneut durch Chromatographie gereinigt werden. Bei der Synthese der hexylierten Spezies **23** ist dagegen nur eine chromatographische Reinigung erforderlich. Durch die Synthese der hexylierten Verbindung **20** und der durch die bessere Löslichkeit deutlich erleichterte Bromierung wird die Reinigung von **23** wesentlich vereinfacht. So können problemlos Ansatzgrößen von über 100 g Substanz durchgeführt werden. Für den Aufbau von oligomeren Systemen ist die Verwendung von Hexylresten zur Verbesserung der Löslichkeit vorteilhaft. Einerseits wird die Löslichkeit der Systeme so beeinflusst, daß Oligomere mit 5 bis 10 Wiederholungseinheiten gut in Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder THF gelöst werden können, andererseits ist der Hexylrest durch seine geringe Komplexität in NMR-Spektren gut identifizierbar. Durch die sterisch anspruchsvolle, verzweigte Alkylgruppe kann das Monomer **21** zur Synthese gut löslicher Polymere verwendet werden, ebenso wie **22**, bei dem durch die Boc-Schutzgruppe eine nachträgliche Funktionalisierung am Stickstoffatom möglich ist.

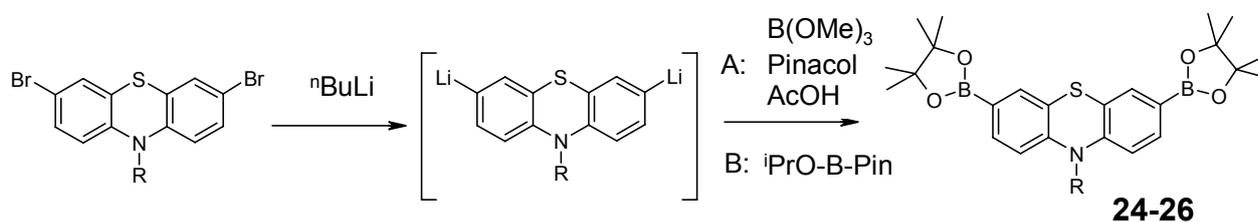
4.2.1.1.2 Halogen-Metallaustausch: Symmetrisch funktionalisierte Phenothiazine

Für die Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion werden neben Halogenkomponenten auch stabile Boronsäureester benötigt. Die Darstellung der Pinacolester ist aus dem Bromid über Lithium-Halogen austausch und anschließendem Umsetzen der lithiierten Spezies möglich. Besonders gute Ausbeuten können erzielt werden, wenn die bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ erzeugte zweifach lithiierte Komponente zügig mit Trimethylborat umgesetzt wird. Durch die zügige Erzeugung und Umsetzung der lithiierten Zwischenstufe in THF können Nebenreaktionen weitgehend vermieden werden.^[146]

Die Darstellung des Pinacolesters kann auf zweierlei Wegen durchgeführt werden (Schema 4.2, Tabelle 4.1):

Die Verwendung von Trimethylborat als Elektrophil gefolgt von der Umesterung mit Pinacol^[167] ist eine preiswerte und praktikable Methode (A) zur Darstellung von großen Mengen an Boronsäurepinacolester.

Die Verwendung des gemischten Esters ist eine kostspieligere Variante (B), die zum gleichen Ergebnis führt, wenngleich die Ausbeute etwas besser ausfällt. Die Diboronsäurepinacolester **24** und **25** sind kristalline Verbindungen, während **26** bedingt durch die langen Alkylketten als Harz vorliegt.

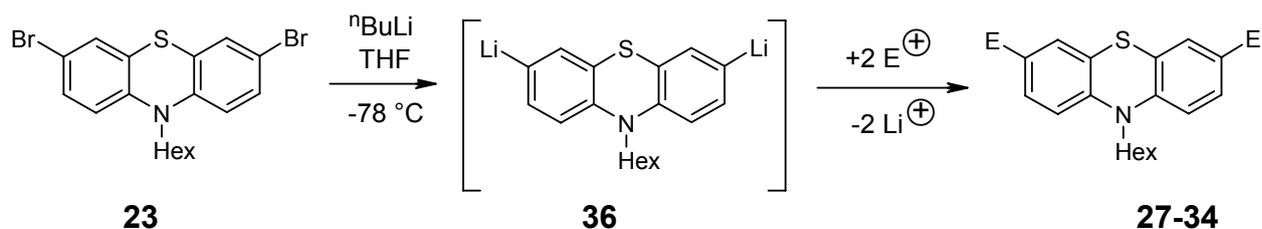


Schema 4.2: Synthese von 3,7-Diboronsäurepinacolestern aus 3,7-dibromierten Verbindungen.

Tabelle 4.1: Ausbeuten der 3,7-Diboronsäurepinacolester.

Edukt	R	Ausbeute [%]	Substanz
23	Hex	70 (A)	24
22	Boc	24 (A)	25
21	14,10	81 (B)	26

Die Sequenz aus Brom-Lithium-Austausch und Abfangen mit Elektrophilen ist eine regiospezifische Funktionalisierungsmethode von Arylbromiden. Am Phenothiazin wurden Untersuchungen hierzu von S. Ebdrup^[144, 145] durchgeführt. Die Ergebnisse der Arbeiten mit 10-Methyl-phenothiazinen konnten mit der hexylierten Spezies **23** nachvollzogen werden (Schema 4.3, Tabelle 4.2).



Schema 4.3: Lithiierung von 3,7-Dibrom-*N*-hexyl-phenothiazin (**23**) und Umsetzung der dilithiierten Spezies **36** mit einem Elektrophil.

Tabelle 4.2: Produkte aus der Umsetzung der dilithiierten Verbindung **36** mit verschiedenen Elektrophilen.

Substanz		Elektrophil	Ausbeute	Bemerkung
Nr.	E	E ⁺	[%]	
27	I	I ₂	89	[145]
28	CHO	DMF	89	[145]
29	CO ₂ H	CO ₂	45	[145]
30	SiMe ₃	SiMe ₃ Cl	98	[145]
31	CMe ₂ OH	Aceton	76	empfindliches Produkt
32	S-Bu	S ₈	57	Schützung durch BuBr
33	S-TBDMS	S ₈ /TBDMSCl	76	
34	S-Ac	S ₈ /AcCl	28	

Die Einführung von Thiolgruppen geschieht durch die Umsetzung der lithiierten Spezies mit elementarem Schwefel. Ein großes Problem ist dabei die Neigung der Thiole zur Oxidation mit der einhergehenden Bildung von Disulfiden. Dem begegnet man durch die Einführung geeigneter Schutzgruppen. Die Schutzgruppen werden bei der verwendeten Einführung des Schwefels am zweckmäßigsten durch nucleophile Substitution direkt nach der Thiofunktionalisierung installiert. Die Verwendung von *n*-Butyllithium zur Erzeugung der lithiierten Spezies **36** führt zur Bildung des Butylthiolates **32**, da intermediär gebildetes Butylbromid mit dem primär entstandenen Sulfid reagiert. Die Synthese der TBDMS-geschützten Spezies **33** läßt sich sehr unkompliziert durch Zugabe von TBDMS-Cl am Ende der Reaktion durchführen. Eine sehr gängige Methode zum Schutz der Thiolgruppe ist die Acetylierung. Bei Verwendung von *n*-Butyllithium zur Erzeugung von Spezies **36** steht jedoch das intermediär gebildete *n*-Butylbromid in Konkurrenz zum Acetylchlorid. Erwärmt man die Reaktion nach der Zugabe von Schwefel auf Raumtemperatur, so reagiert die

sulfidische Zwischenstufe bereits vollständig zum Produkt **32**. Nur durch Zugabe von Acetylchlorid unmittelbar nach der Zugabe von Schwefel bei tiefer Temperatur kann eine geringe Ausbeute von 28 % des Produktes **34** erhalten werden. Als Nebenprodukt fällt dabei in erheblichen Mengen (22 %) die Substanz **35** (Abbildung 4.20) an, bei der die Thiolgruppen unterschiedlich substituiert sind. Zur völligen Vermeidung der Substitution des Schwefels mit Butylresten ist daher eine Verwendung von tert-Butyllithium ratsam.

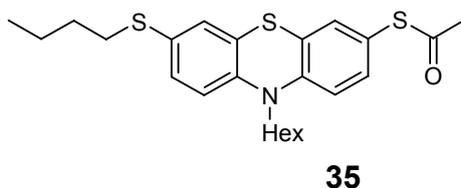


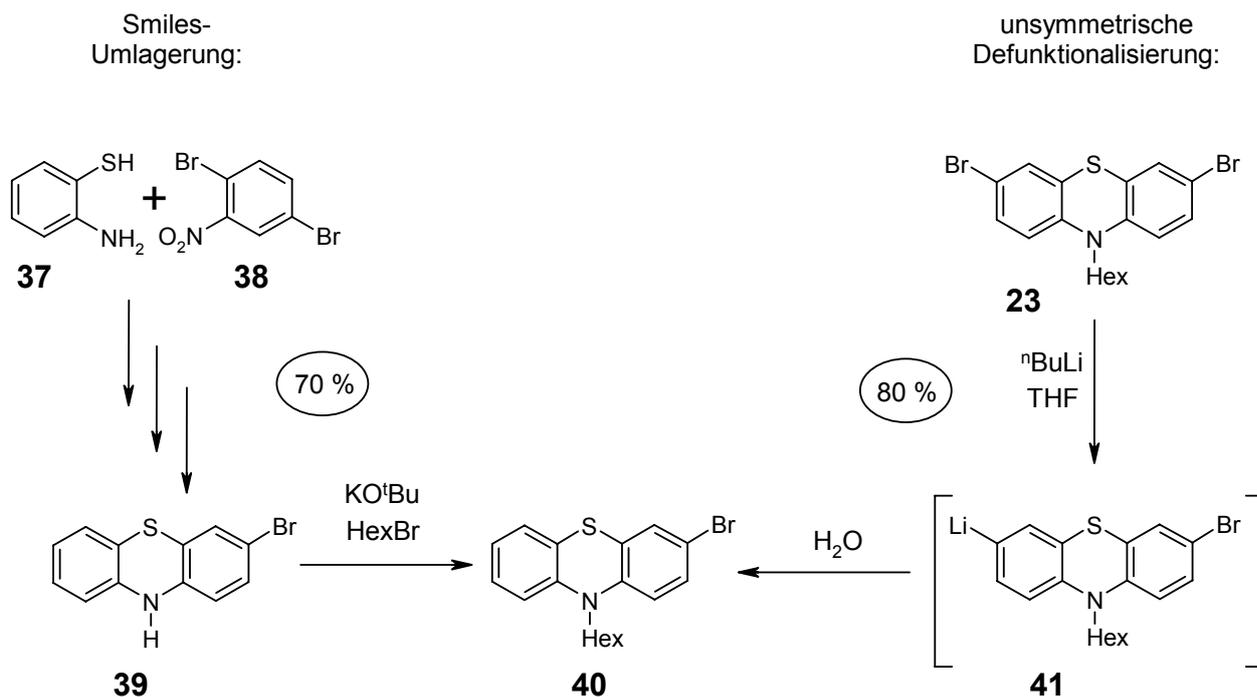
Abbildung 4.20: Unsymmetrischer Schutz der Thiole

4.2.1.2 Unsymmetrische Monomere

4.2.1.2.1 Unsymmetrisch substituierte Phenothiazine

Während die symmetrische Einführung von Brom an den Positionen 3 und 7 problemlos mit einem leichten Überschuss an Brom zu bewerkstelligen ist, erscheint die selektive Einführung in 3-Position durch elektrophile aromatische Substitution als problematisch. Die Reaktion^[168] liefert auch bei 10-alkylierten Phenothiazinen ein Gemisch aus Phenothiazin, 3-Bromphenothiazin und 3,7-Dibromphenothiazin, das nur sehr schwer und aufwendig zu trennen ist. Der mehrstufige Aufbau der Verbindung nach der verbesserten Route über die Smiles-Umlagerung^[132] gelingt im großen Maßstab, in hohen Ausbeuten und hoher Reinheit (Schema 4.4).

Angeregt durch Arbeiten zur einfachen Lithiierung von dibromierten Arylsystemen^[169] wurde eine unsymmetrische Defunktionalisierung der dibromierten Spezies **23** entwickelt. Dabei wird einer der Bromsubstituenten mit einem Äquivalent n-Butyllithium substituiert und die gebildete Lithiumspezies **41** mit Wasser als Elektrophil zur einfach funktionalisierten Verbindung **40** umgesetzt (Schema 4.4).

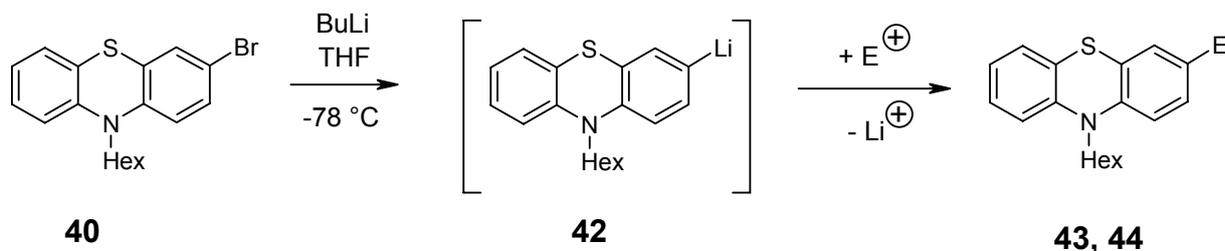


Schema 4.4: Synthese von unsymmetrisch bromiertem Phenothiazin **40** über die Umlagerung nach Smiles (links) und über unsymmetrische Defunktionalisierung (rechts).

Ein Problem der Umsetzung ist die genau einzuhaltende Stöchiometrie bei der Zugabe von n-Butyllithium. Ein Unter- oder Überschuß führt zur Verunreinigung des Produktes mit **23** oder **20**, die nur schwer abgetrennt werden kann. Oft empfiehlt sich die Abtrennung der Nebenprodukte erst in der weiteren Reaktionsführung.

4.2.1.2.2 Halogen-Metallaustausch: Funktionalisierung und Desymmetrisierung

Die weitere Funktionalisierung von **40** ist analog^[144] zur symmetrischen Verbindung **23** über die lithiierte Spezies **42** möglich (Schema 4.5, Tabelle 4.3).



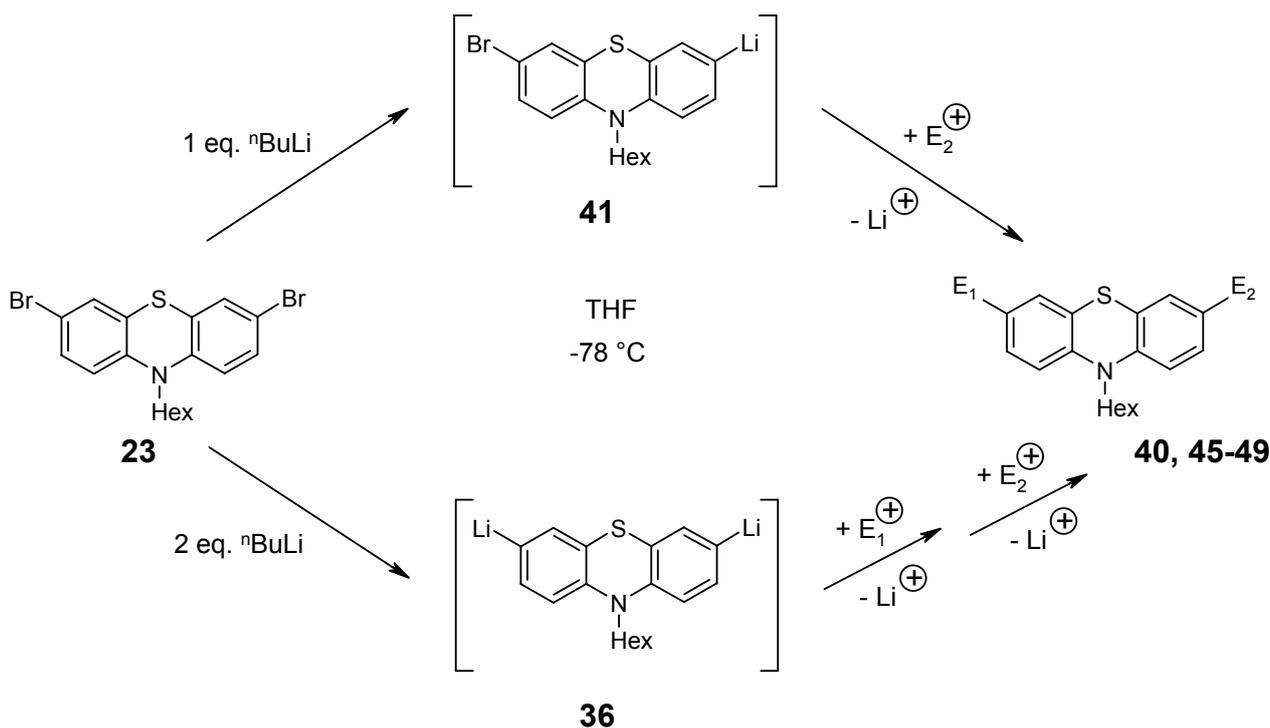
Schema 4.5: Lithiierung von 3-Brom-N-hexyl-phenothiazin (**40**) und Umsetzung der lithiierten Spezies **42** mit einem Elektrophil.

Tabelle 4.3: Produkte aus der Umsetzung der dilithiierten Verbindung **42** mit verschiedenen Elektrophilen.

Substanz		Elektrophil	Ausbeute	Bemerkung
Nr	E	E ⁺	[%]	
43	I	I ₂	88	[144]
44	BPin	B(OMe) ₃	46	Veresterung mit Pinacol

Die Aufhebung der Symmetrie von Verbindung **23** ist über einfache Lithiierung zu **41** und Reaktion mit Wasser als Elektrophil möglich. Auf diesem Weg ist neben der Defunktionalisierung auch durch eine unsymmetrische Funktionalisierung die Synthese der brom-iod-substituierten Verbindung **45** möglich. Dazu wird die einfach lithiierte Verbindung **41** anstelle mit Wasser mit einem Äquivalent Iod umgesetzt. Auf diese Weise läßt sich sehr einfach ein unsymmetrisch difunktionalisiertes Phenothiazin erzeugen. Ähnlich wie beim zweimal nacheinander direkt lithiierten und mit unterschiedlichen Elektrophilen substituierten Pyrazin^[170] ließe sich auch die zweite bromfunktionalisierte Position verändern.

Nachdem die beiden Bromsubstituenten in Verbindung **23** selektiv und nacheinander gegen Lithium ausgetauscht werden, stellt sich die Frage, ob nicht auch der umgekehrte Weg beschritten werden kann. Dabei wird selektiv eine lithiierte Position nach der anderen für eine Reaktion adressiert. Für die Energien von unterschiedlich lithiiertem Benzol gibt es Berechnungen,^[171] die eine Ausnutzung der Energiestufen zwischen der Anzahl der Lithierungen plausibel erscheinen lassen. Trotz dieser Arbeiten und obwohl es bereits Studien zum regioselektiven einfachen Halogen-Lithiumaustausch beim Vorhandensein zweier Halogenatome^[172] gibt, konnte in der Literatur nur eine Anwendung der unterschiedlichen energetischen Niveaus von oligolithiierten Aromaten gefunden werden.^[173] Die Ergebnisse der Berechnungen am Benzol und die Umsetzung des Pyrazins können auf das Phenothiazin übertragen werden. Bei einer zweifachen Lithiierung des 10-Hexyl-Phenothiazins in 3- und 7-Position (**36**) ist es möglich, durch sukzessive Zugabe von je einem Äquivalent eines Elektrophils die Positionen 3 und 7 selektiv unsymmetrisch zu funktionalisieren (Schema 4.6, Tabelle 4.4).

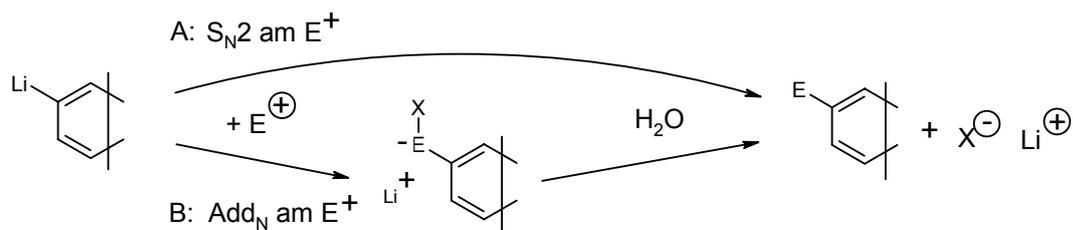


Schema 4.6: Aufhebung der Symmetrie von **23** über Lithium-Halogen austausch und Umsetzung der lithiierten Verbindungen mit Elektrophilen.

Tabelle 4.4: Unsymmetrisch substituierte *N*-Hexyl-phenothiazine.

Nr.	Substanz		Elektrophile		Ausbeute [%]
	E ₁	E ₂	E ₁ ⁺	E ₂ ⁺	
45	Br	I	I ₂	-	90
40	Br	H	H ₂ O	-	80
46	I	BPin	I ₂	B(OMe) ₃	58
46	I	BPin	B(OMe) ₃	I ₂	40
47	I	D	I ₂	D ₂ O	72
48	I	CHO	I ₂	DMF	63
49	I	SBu	I ₂	S ₈	94

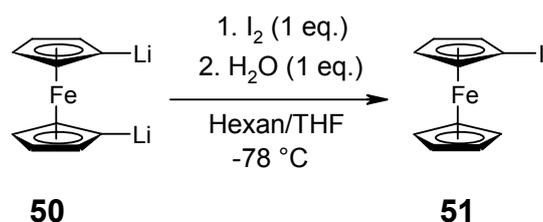
Bei der sequenziellen Umsetzung der dilithiierten Spezies **36** mit zwei Elektrophilen scheint die nach der ersten Reaktion mit einem Elektrophil gebildete Zwischenstufe von großer Bedeutung für die Reaktion mit dem zweiten Elektrophil zu sein. Bei der Reaktion eines Elektrophils mit einem lithiierten Aromaten (Schema 4.7) wird das Lithium als Kation abgespalten, wohingegen das Elektrophil in einer S_N2-Reaktion entweder teilweise als Anion abgespalten wird (A), oder die Ladung nach einer Add_N-Reaktion bis zur Aufarbeitung als Kontaktionenpaar am Aromaten verbleibt (B).



Schema 4.7: Direkte Abspaltung des anionischen Teils vom Aromaten (A) oder Bildung eines Kontaktionenpaars (B).

Für die sequenzielle Umsetzung von zwei unterschiedlichen Elektrophilen empfiehlt es sich die Reihenfolge der Zugabe so zu wählen, daß am Aromaten nach der Zugabe des ersten Elektrophils keine Ladung verbleibt. Bei der Synthese der Verbindung **46** konnte so bei der Zugabefolge Iod→Trimethylborat eine mit 58 % höhere Ausbeute erzielt werden als bei der inversen Zugabe Trimethylborat→Iod mit 40 % Ausbeute. Bei der Syntheseroute über den at-Komplex (vgl. Schema 4.7) entstehen entgegen der Route A eine Vielzahl von Nebenprodukten, die zudem die Reinigung erschweren. Die Verwendung von Iod als erstes Elektrophil und die damit verbundene räumliche Trennung der Ladungen vom Aromaten führt durchwegs zu guten bis sehr guten Ausbeuten bei den Verbindungen **46 - 49**.

Die Methode des sequenziellen Abfangens mit Elektrophilen kann auch erfolgreich am Ferrocen angewendet werden. Aus der dilithiierten Spezies **50** wird durch Zugabe von jeweils einem Äquivalent Iod und Wasser die ansonsten nur sehr schwer zugängliche monoiodierte Verbindung **51** dargestellt.



Schema 4.8: Synthese von 1-Iodferrocen durch sequenzielles Abfangen mit Elektrophilen.

Durch die Möglichkeit zur Einführung und Modifikation von Funktionalität in 3- und 7-Position des Phenothiazins und der *N*-geschützten Derivate steht damit eine ganze Palette von Monomeren zum Aufbau größerer Systeme zur Verfügung.

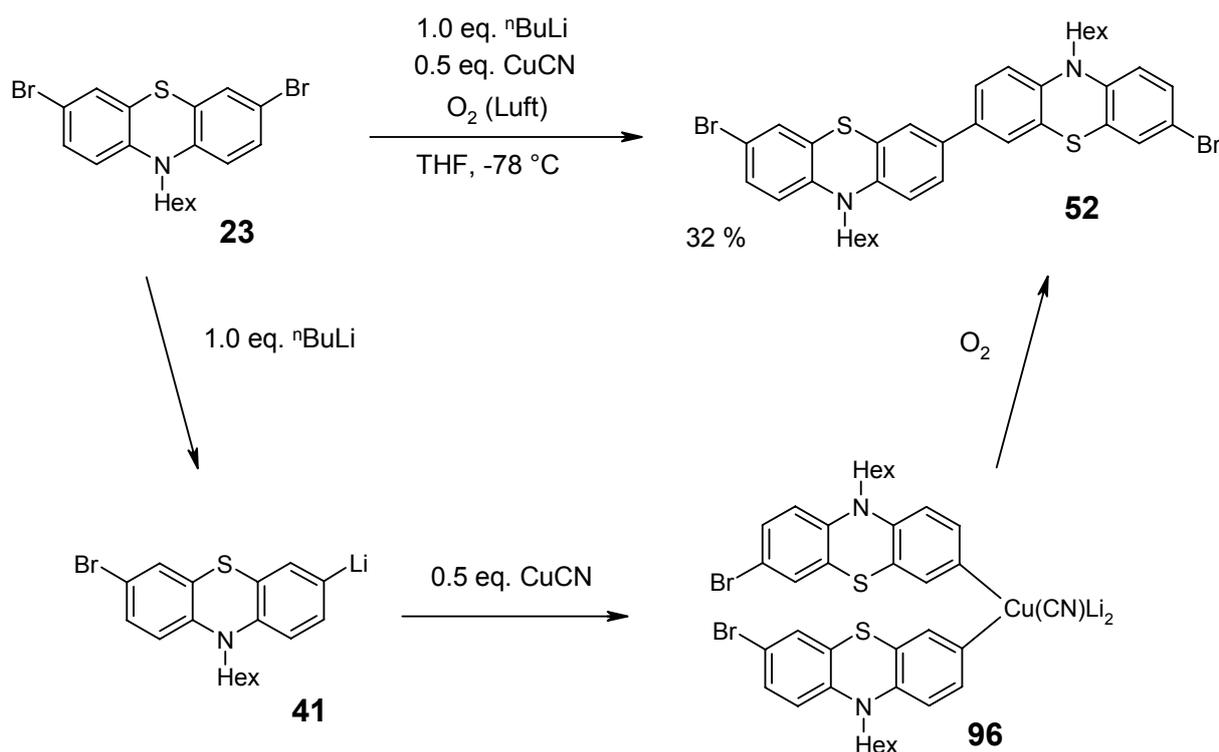
4.2.2 Modulares System

Höhere Oligomerensysteme können auf verschiedene Weise synthetisiert werden. Der Verlängerung einer Oligomerenkette um jeweils eine Monomereinheit stehen die Möglichkeit

der Verlängerung um jeweils zwei Einheiten und die Verknüpfung oligomerer Elemente gegenüber. Zum effizienten Aufbau definierter höherer Oligomere wurde ein modulares Synthesekonzept aus unterschiedlich großen Elementen entwickelt, die mittels Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion miteinander verknüpft werden können. Entscheidend ist dabei die Synthese von Bausteinen mit sowohl gerader als auch ungerader Zahl von Monomereinheiten. Während die Oligomerenbausteine mit ungerader Zahl von Phenothiazinrundkörpern direkt aus der symmetrisch substituierten Verbindung **24** aufgebaut werden können, muß für geradzahlige Oligomere zuerst ein geeignetes Dimer geschaffen werden.

4.2.2.1 Arylkupplung nach Lipshutz

Zur Darstellung eines symmetrisch substituierten Dimers wird das Dibromid **23** in das monolithiierte Intermediat **41** übergeführt und zum Produkt **52** umgesetzt (Schema 4.9). Durch die Arylkupplung nach Lipshutz^[158] entfällt die aufwendige Synthese unsymmetrisch substituierter Phenothiazinverbindungen, die für die Anwendung von Kreuzkupplungsmethoden nötig wäre.



Schema 4.9: Synthese des dibromierten Dimers **52** nach Lipshutz.

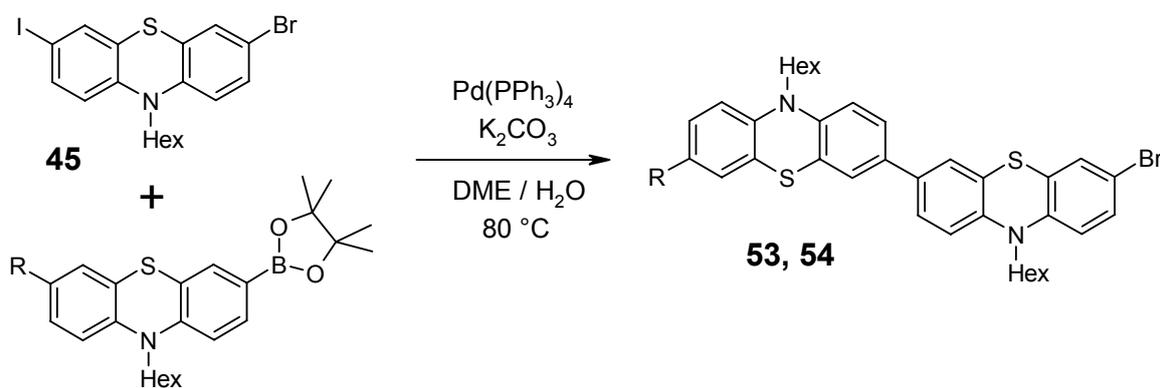
Das Edukt **23** wird selektiv einfach in der 3-Position lithiiert und das so erzeugte **41** mit einem halben Äquivalent CuCN umgesetzt. Dadurch entsteht das Cuprat **96**, das durch Oxidation mit Luftsauerstoff zum Dimer **52** reagiert. Die Einhaltung der genauen Stöchiometrie und eine effiziente Einleitung von Sauerstoff ist bei dieser Umsetzung von sehr

großer Bedeutung, da sich durch doppelte Funktionalität am Phenothiazin und im Cuprat Nebenprodukte bilden können.

Das Dimer **52** ist nach der Reaktion noch leicht mit dem unsubstituierten Analogon und der monobromierten Verbindung **53** verunreinigt, die chromatographisch nicht abgetrennt werden können. Durch Kristallisation aus Hexan und wenig Aceton kann die Verbindung **52** von den beiden harzartig erstarrenden Derivaten abgetrennt werden.

4.2.2.2 Suzuki-Kreuzkupplung

Für eine Verlängerung der Oligomerketten um eine Phenothiazineinheit bietet sich die Suzuki-Kreuzkupplung an. Um die Funktionalität zu erhalten, muß dabei der verwendete Boronsäureester mit einer zweifach halogenierten Verbindung gekuppelt werden. Um eine selektive Reaktion an nur einer der beiden halogenierten Positionen zu erreichen, ist hierfür die Iod-Brom-Verbindung **45** geeignet. Da die Aryl-Iod-Bindung wesentlich leichter die oxidative Addition mit dem Metallzentrum des Katalysators eingeht als die Brom-Aryl-Bindung,^[174] reagiert bei **45** die iodierte Position bevorzugt in der Suzuki-Kupplung zu den bromfunktionalisierten Verbindungen **53** und **54** (Schema 4.10, Tabelle 4.5).



Schema 4.10: Verlängerung um eine *N*-Hexyl-phenothiazineinheit am Boronsäureester durch Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion.

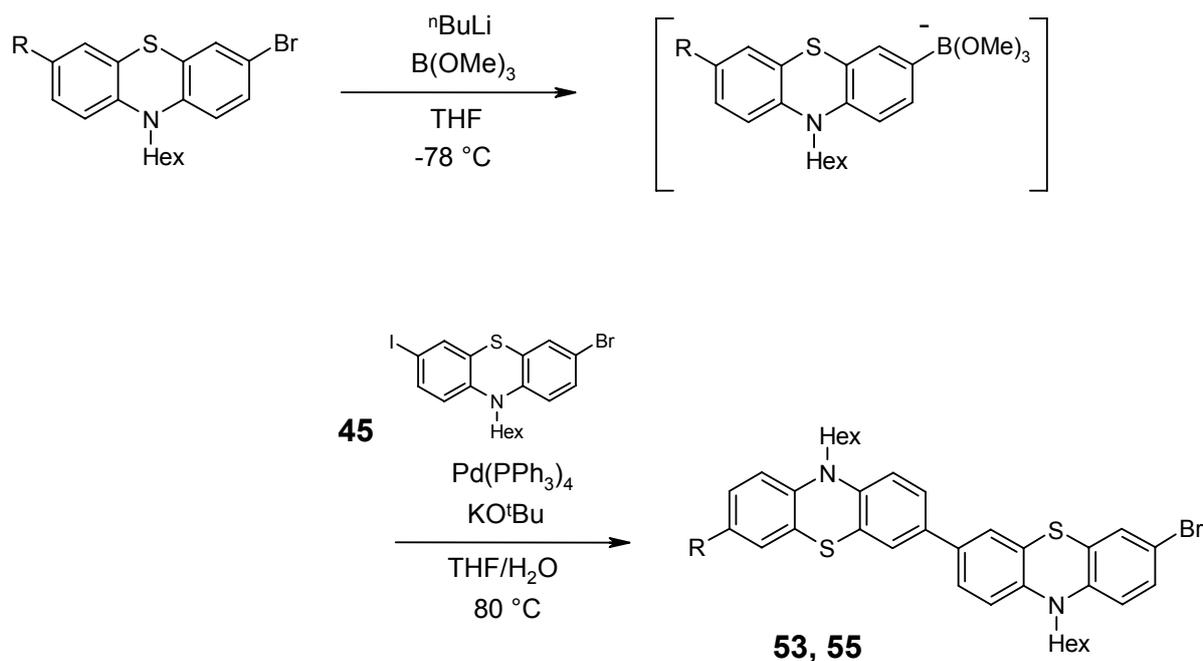
Tabelle 4.5: Ausbeuten der Verlängerungen durch Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion.

Edukt		Ausbeute	Kurzbezeichnung	Substanz	
Nr.	R	[%]		R	Nr.
44	H	80	[PT(Hex)] ₂ -Br	H	53
24	BPIn	70	[PT(Hex)] ₃ -Br ₂	PT(Hex)-Br	54

Der Aufbau funktionalisierter Phenothiazin-Oligomere ist auf diesem Weg sehr zügig und in guten Ausbeuten möglich. Besonders effizient ist die Synthese symmetrischer Moleküle, da hier jeweils zwei Einheiten angefügt werden. Mit dem dibromierten Trimer **54** steht damit ein großer bifunktionaler Baustein durch vertretbaren Aufwand zur Verfügung. Für den Aufbau monofunktionalisierter Bausteine ist durch die Begrenzung auf die Verlängerung um nur eine Einheit der Syntheseaufwand für gleichzahlige Oligomere verdoppelt. So gelangt man durch einen Verlängerungsschritt des Monomers **44** lediglich zum monobromierten Dimer **53**. Die Ausbeuten sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst. Da die Synthese der einfach funktionalisierten Ausgangsverbindung in der Lagerform als Boronsäurepinacolester **44** in weniger guten Ausbeuten als der Diester **24** verläuft und zudem als sehr zähes, glasartiges Harz weniger gut gehandhabt werden kann, wurde eine vereinfachte Methode für die Verlängerung um je eine Monomereinheit entwickelt.

Grundlage für die Vereinfachung sind die Strukturen der Zwischenstufe nach der Reaktion der lithiierten Verbindung mit Trimethylborat und des für die Transmetallierung der Suzuki-Kupplung benötigten Boronsäurederivates. Dabei handelt es sich jeweils um einen Boronat-Komplex.

Bei der Suzuki-Kreuzkupplung ist ein Äquivalent Base für die Erzeugung des bei der Transmetallierung benötigten σ -Komplexes nötig. Durch die direkte Verwendung des Boronates, das bei der Umsetzung der lithiierten Spezies **42** mit Trimethylborat entsteht, kann der Modifizierung der Funktionalität eine Suzuki-Kreuzkupplungssequenz angeschlossen werden. Dazu sind lediglich ein Lösungsmittelwechsel bei der Suzuki-Kupplung von DME/H₂O zu THF/H₂O und die Zugabe der Komponenten für die Kreuzkupplungsreaktion nötig (Schema 4.11, Tabelle 4.6). Nach der Synthese des Borates müssen neben der Iod-Brom-Verbindung **45** nur der Katalysator und ein Äquivalent Base in Wasser gelöst zugegeben werden, um eine Verlängerung der bromierten Ausgangsverbindung um eine Monomereinheit zu erreichen.



Schema 4.11: Verlängerung einer bromierten *N*-Hexyl-phenothiazinverbindung um eine Einheit.

Tabelle 4.6: Ausbeuten bei der Verlängerung um eine Monomereinheit.

Edukt		Ausbeute	Kurzbezeichnung	Substanz
Nr.	R	[%]		Nr.
40	H	61	$[\text{PT}(\text{Hex})]_2\text{-Br}$	53
53	$[\text{PT}(\text{Hex})]\text{-Br}_2$	77	$[\text{PT}(\text{Hex})]_3\text{-Br}$	55

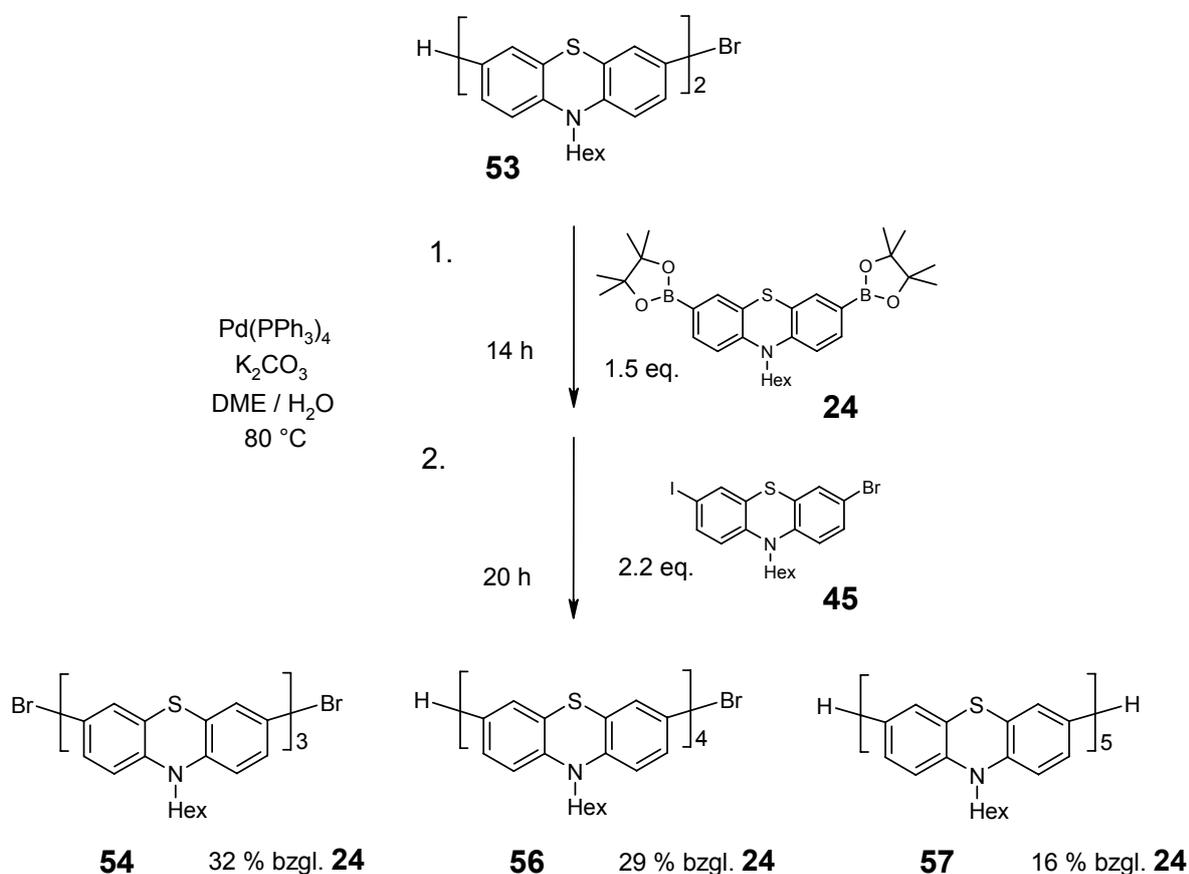
Durch Kombination von Derivatisierung und Kupplung gelingt die Verlängerung der Oligomerenkette um ein Glied sehr effizient. Bei ersten Versuchen zur Verlängerung in einem Schritt wurde die Base in Form von 2.5 Äquivalenten *n*-Butyllithium bereits zu Beginn der Sequenz zugegeben. Der Überschuss an *n*-Butyllithium wurde durch Zugabe von Isopropanol nach der Reaktion der lithiierten Form mit Trimethylborat zur Reaktion gebracht und das entstandene Alkoholat als Base verwendet, um das Verlängerungsreagens **45** vor Lithiierung zu schützen. Bei dieser Methode konnte das bromierte Dimer **53** in 58 % und das bromierte Trimer **55** in 33 % Ausbeute erhalten werden.

Bei allen Suzuki-Kreuzkupplungsreaktionen mit Phenothiazinkomponenten kann eine Verbesserung der Reaktion durch Zugabe geringer Mengen an Natriumsulfit beobachtet werden. Durch die Anwesenheit des Reduktionsmittels ist in der Reaktionsmischung ein wirksamer Oxidationsschutz vorhanden, der das Katalysatorsystem schützt und die Bildung von Radikalkationen im Phenothiazin verhindert. Die häufigste Reaktion, die zu Nebenprodukten führt, ist die Defunktionalisierung durch Deborylierung. Trotz des Einsatzes

der relativ stabilen Boronsäurepinacolester tritt die Deborylierung bei den Reaktionstemperaturen von 90 °C begünstigt durch die elektronenreiche Struktur des Phenothiazins vermehrt auf. Die Nebenprodukte sind daher meist Phenothiazin-Oligomere mit verkürzter Kettenlänge, die chromatographisch gut abgetrennt werden können. Alle höheren Bausteine und Oligomere liegen nach der chromatographischen Reinigung in Form von Harzen vor, in denen größere Mengen an Lösungsmitteln eingeschlossen sind. Zur Entfernung aller flüchtigen Bestandteile werden dem Harz wenige Tropfen Dichlormethan zugegeben und die nur leicht angelöste Masse nach kurzer Zeit im Hochvakuum getrocknet. Durch das schnelle Verdampfen des Dichlormethans wird das Harz aufgeschäumt und durch die stark vergrößerte Oberfläche die Trocknung ermöglicht.

4.2.2.3 Kombinatorische Suzuki-Kupplung durch konsekutive Zugabe der Kupplungskomponenten

Obwohl eine Synthese des bromierten Tetramers **56** auch über eine Verlängerung von **55** denkbar ist, wurde ein kombinatorischer Ansatz ausgehend vom bromierten Dimer **53** durchgeführt (Schema 4.12). Dabei werden neben dem um zwei Phenothiazineinheiten verlängerten Tetramer **56** auch das dibromierte Trimer **54** und das Pentamer **57** erhalten, die chromatographisch abgetrennt werden können.

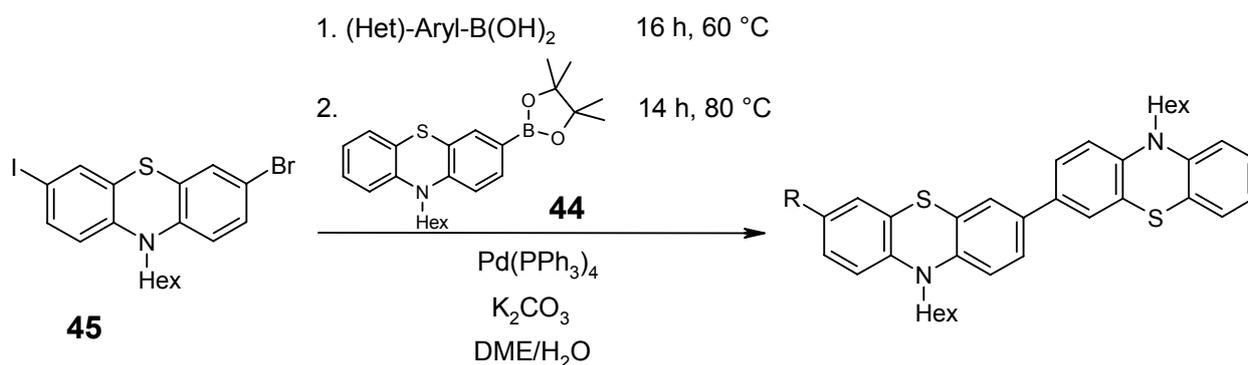


Schema 4.12: Verlängerung um zwei *N*-Hexyl-phenothiazineinheiten durch Suzuki-Kupplung.

Der Vorteil dieser Synthesestrategie liegt in der Verlängerung der Ausgangsverbindung **53** um zwei Monomereinheiten in einer Reaktionssequenz durch die konsekutive Zugabe der zwei Bausteine **24** und **45** unter Verwendung des selben Katalysatorsystems. Bei dieser Umsetzung entsteht im ersten Schritt durch Suzuki-Kreuzkupplung aus der Ausgangsverbindung **53** und dem Diboronsäurepinacolester **24** ein Trimer mit einfacher Boronsäureesterfunktionalität, das im zweiten Schritt analog zu Schema 4.10 mit der Brom-Iod-Verbindung **45** zum bromierten Tetramer **56** reagiert. Der Überschuss an **24** reagiert ebenfalls gemäß Schema 4.10 zum dibromierten Trimer **54** in 96 % Ausbeute bzgl. des eingesetzten Überschusses an **24**. Daneben entsteht noch während des ersten Reaktionsschrittes ein weiteres Nebenprodukt: Aus dem entstandenen boronierten Trimer und noch vorhandenem **53** entsteht das nicht funktionalisierte Pentamer **57**. Um diese Reaktion zu minimieren wäre evtl. ein höherer Überschuss an **24** nützlich, was die Reaktion jedoch bald unwirtschaftlich werden ließe.

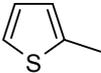
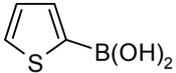
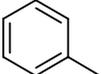
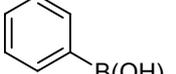
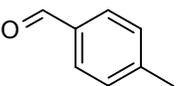
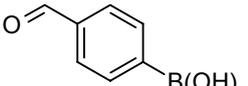
4.2.2.4 Sequenzielle Suzuki-Kupplung

Nach der Darstellung einer unsymmetrischen dihalogenierten Verbindung **45** zur selektiven Reaktionssteuerung und der Etablierung einer Suzuki-Kreuzkupplungssequenz, bei der ein Katalysatorsystem für mehrere Umsetzungsschritte benutzt wird, liegt die sequenzielle Nutzung einer Suzuki-Kreuzkupplung an Verbindung **45** nahe. Dabei wird, wie in den vorangegangenen Reaktionen, zunächst selektiv der Iod-Substituent adressiert und eine bromierte Diarylverbindung erzeugt. In einem zweiten Reaktionsschritt wird der Brom-Substituent für eine weitere Arylverknüpfung ausgenutzt (Schema 4.13, Tabelle 4.7).



Schema 4.13: Fixierung zweier unterschiedlicher Arylreste an einer *N*-Hexyl-phenothiazineinheit in einem Reaktionsschritt: Sequenzielle Suzuki-Kupplung.

Tabelle 4.7: Ausbeuten der sequenziellen Suzuki-Kupplung.

Nr.	Substanz	Boronsäure	Ausbeute [%]
	R	(Het)-Aryl-B(OH) ₂	
58			55
59			30
60			37

Bei dieser Reaktion empfiehlt sich im ersten Reaktionsschritt der Einsatz der freien (Hetero-) Arylboronsäuren, da die Substanzen zur Deborylierung neigen und bei den niedrigeren Temperaturen des ersten Schrittes geschont werden. Nach der Zugabe des geschützten Boronsäureesters **44** ist eine weitere Umsetzung bei höherer Temperatur möglich. Die Anwesenheit von geringen Mengen des unsubstituierten *N*-Hexyl-phenothiazintrimers **63** bei Beendigung der Reaktionen läßt sich erstens durch unterschiedliche Kupplungsraten der Boronsäurekomponenten und zweitens durch eine verstärkte Deborylierung der ungeschützten Boronsäuren erklären. Daß das Trimer **63** nicht durch einen Mangel an Selektivität an **45** entsteht ist daran ersichtlich, daß außer geringen Spuren bei der Umsetzung zum Trimer **60** kein Trimer bestehend aus einem Phenothiazinkern mit zwei (Hetero-)Arylsubstituenten beobachtet wurde.

4.2.3 Strukturaufklärung und Diskussion der spektroskopischen Daten

Alle *N*-alkylierten Phenothiazine liegen als Harz oder Feststoff vor, wobei höher halogenierte Substanzen eher zur Harzbildung und Kristallisation neigen. In Lösung und in Substanz zeigen sie blau-grüne Fluoreszenz. Abgesehen vom 3,7-Dibrom-10*H*-phenothiazin (**19**) sind die Monomere in allen gängigen organischen Lösungsmitteln gut löslich, bei den höheren Oligomerenbausteinen zeigt sich eine verbesserte Löslichkeit in Aceton, Dichlormethan, Toluol und THF.

Die monomeren Phenothiazinderivate lösen sich gut in Chloroform. Die Lösungen sind stabil, so daß darin Spektren aufgenommen werden können (Abbildung 4.21). Die oligomeren Phenothiazine neigen zur Zersetzung in Chloroform, so daß die Spektren in Aceton oder CD₂Cl₂ aufgenommen werden müssen.

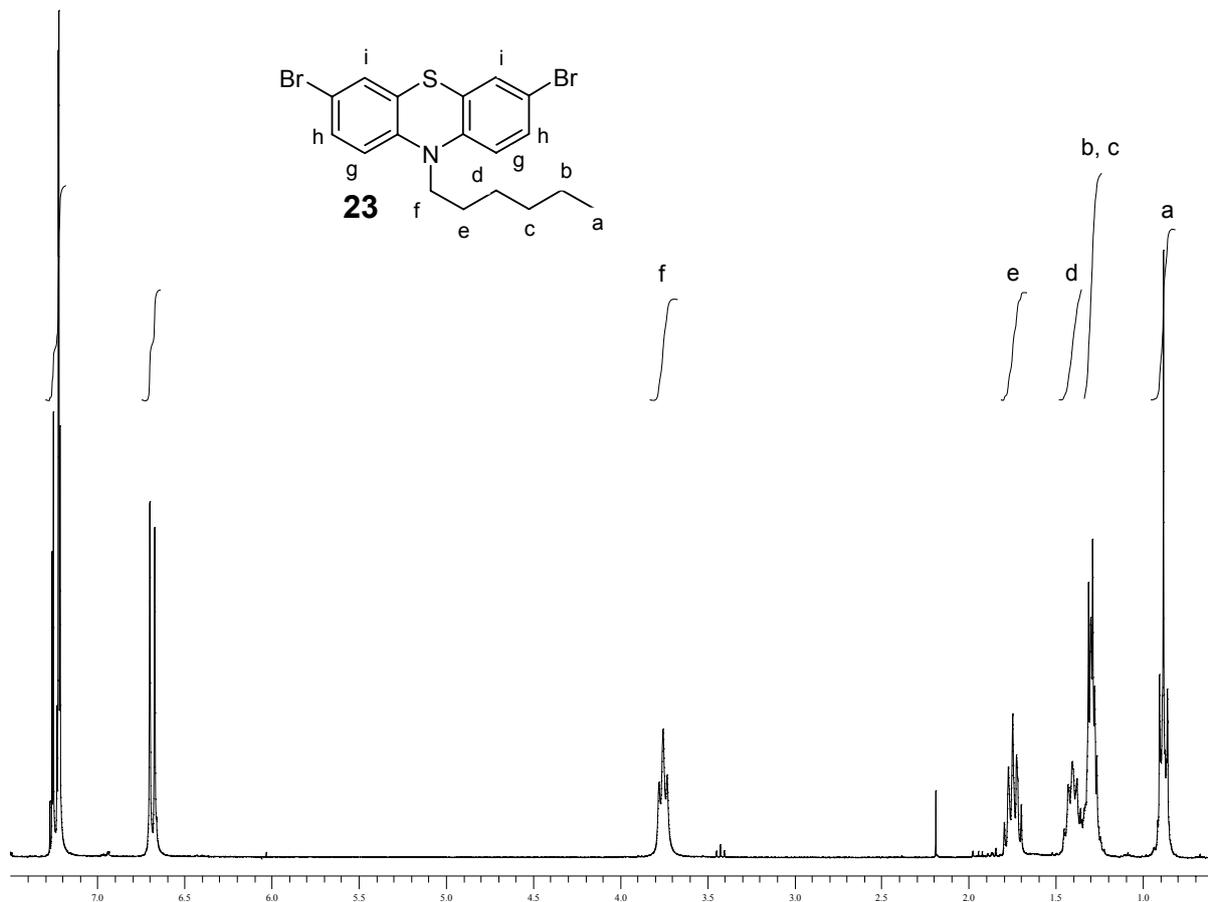


Abbildung 4.21: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der symmetrischen Verbindung **23** ($^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 , 300 MHz, $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$).

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Phenothiazinbausteine zeigen im aliphatischen Bereich das charakteristische Muster der Substituenten an der 10-Position. Besonders beim Hexylrest ist durch die klare Struktur und die deutliche Position der *N*-benachbarten Methylengruppe eine Normierung der Integrale über diese Position möglich. Die Signale im aromatischen Bereich von δ 6.5 bis 7.4 ergeben ein typisches der Substitution entsprechendes Muster.

Die größten Unterschiede zeigen sich erwartungsgemäß zwischen symmetrischen und unsymmetrischen Verbindungen (Abbildung 4.22). Dabei tritt für symmetrische Derivate ein einfacher Satz von Signalen auf.

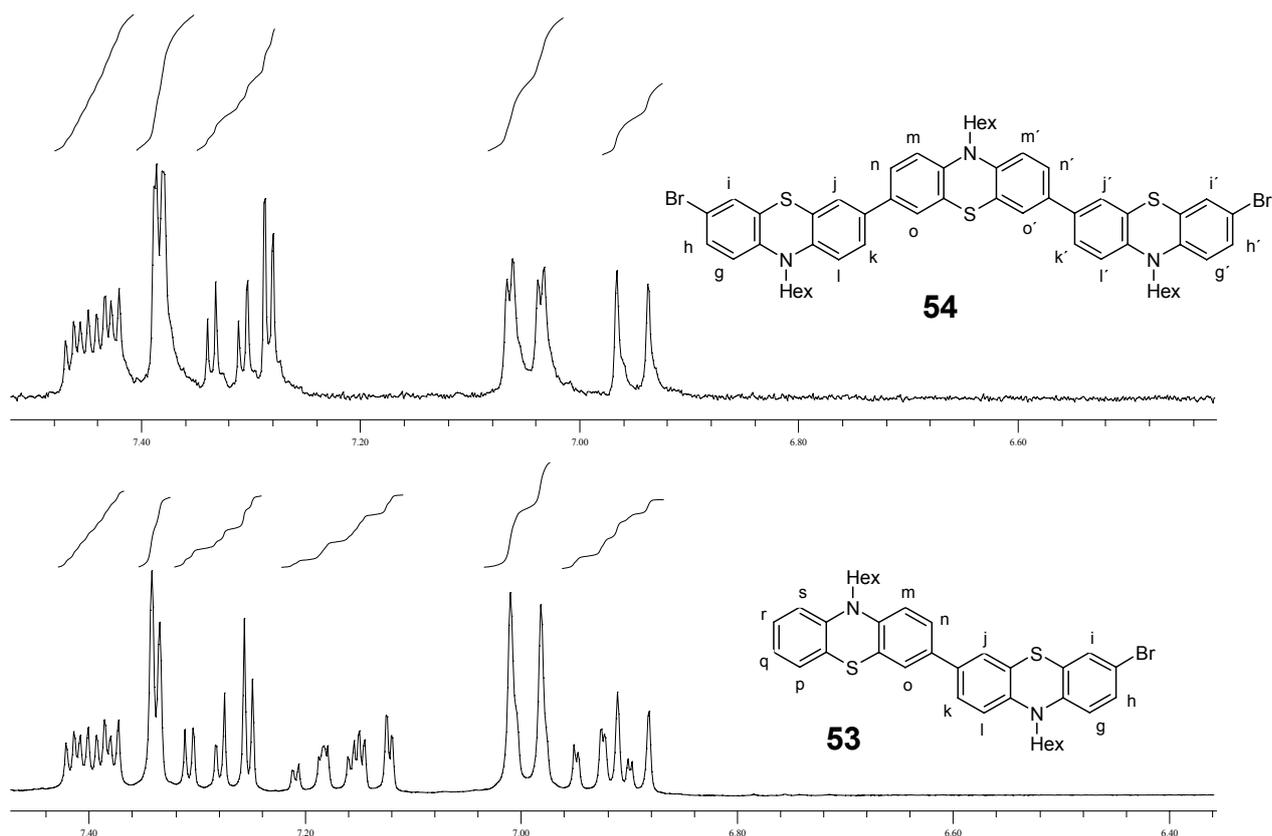


Abbildung 4.22: Kopplungsmuster im Arylbereich bei symmetrischen (oben) und unsymmetrischen Verbindungen (unten) (¹H-NMR-Spektrum, [D₆]-Aceton, 300 MHz, *T* = 20 °C).

Die ¹³C-NMR-Spektren weisen ein ähnliches Erscheinungsbild wie die ¹H-NMR-Spektren auf. Unsymmetrische Verbindungen liefern im aromatischen Bereich von δ 115 bis δ 145 ein stark aufgesplittertes Spektrum, bei dem oft auch einzelne Signale überlagern und dadurch schwer zu erkennen sind. Symmetrische Verbindungen ergeben dagegen klar strukturierte Signalgruppen. Bei den oligomeren Systemen sind unterschiedliche elektronische Strukturen der einzelnen Phenothiazineinheiten durch eine Aufspaltung der Signale im aliphatischen Bereich zu erkennen. Die Signale der N-CH₂-Gruppe finden sich bei δ 47, die übrigen Methylensignale zwischen δ 32 und δ 23 und die Methyl-Endgruppe bei δ 14. Sehr charakteristisch ist auch die Hochfeldverschiebung von iodierten Zentren auf einen Wert von δ 85, die durch den Schweratomeffekt^[175] hervorgerufen wird. Dementsprechend sind die Signale der bromierten Kohlenstoffe an der 3- oder 7-Position im Bereich von δ 114 zu finden.

Im IR-Spektrum^[176] zeigen alle Phenothiazinderivate und -oligomere charakteristische Absorptionen der aliphatischen (C-H)-Streckschwingungen zwischen 3000 und 2900 cm⁻¹, die auf die Alkylreste in der 10-Position zurückzuführen sind. Die aromatischen (C-H)-Valenzschwingungen sind im Bereich von 3090 bis 3000 cm⁻¹ durch ihre schwache Ausprägung meist nur schwer zu erkennen. Sehr starke Banden ergeben die (C=C)-Streckschwingungen im Bereich von 1600 bis 1280 cm⁻¹ und die charakteristische

symmetrische (C-N-C)-Streckschwingung um 1258 bis 1252 cm^{-1} . Die (C-H)-Deformationsschwingungen im Bereich von 1245 bis 1157 cm^{-1} und die out-of-plane CH_3 -Deformationsschwingungen von 1140 bis 1030 cm^{-1} ergeben ein sehr klares Muster in diesem Bereich. Im Fingerprintbereich fallen besonders die aromatischen (C-N)-Deformationsschwingung um 859 cm^{-1} und die (C-H)-Deformationsschwingung um 750 cm^{-1} auf.

Die Massenspektrometrie ist die Analysemethode, mit der sich Reaktionen am Phenothiazin am besten verfolgen lassen. Als am besten geeignete Ionisationsmethode erweist sich das Fast Atom Bombardement (FAB) mit Argonatomen. Bei dieser Methode zeigt der Grundkörper keinerlei Fragmentierung, lediglich die Alkylgruppe in 10-Position wird in geringem Maß durch α -Spaltung verloren. Ein charakteristisches (FAB⁺)-Spektrum für ein alkyliertes Phenothiazin ist demnach der Molekülpeak des Radikalkations als deutlichstes Signal gefolgt von dem Signal ohne Alkylrest mit ca. 30 - 50 % der Intensität. Auch Boc-substituierte Phenothiazine zeigen ein typisches Fragmentierungsmuster für die Gruppe, bei dem die Schutzgruppe entweder ganz abgespalten wird, oder ein Carbonylfragment am Phenothiazin verbleibt. Die Verwendung alternativer Ionisationstechniken oder Meßmethoden wie MALDI-TOF hat oft den Verlust der Substituenten in der 3- und 7-Position zur Folge, besonders Iodsubstituenten sind dafür sehr anfällig.

Kristallstrukturanalysen können nur von wenigen kristallisierenden Verbindungen angefertigt werden. Dabei handelt es sich ausschließlich um zweifach halogen- oder boronsäureester-substituierte Verbindungen. Alle ORTEP-Darstellung zeigen die Phenothiazine in ihrer charakteristischen gewinkelten Schmetterlingsstruktur. Besonders deutlich wird dieses Strukturmerkmal in der Seitenansicht (Abbildung 4.23).

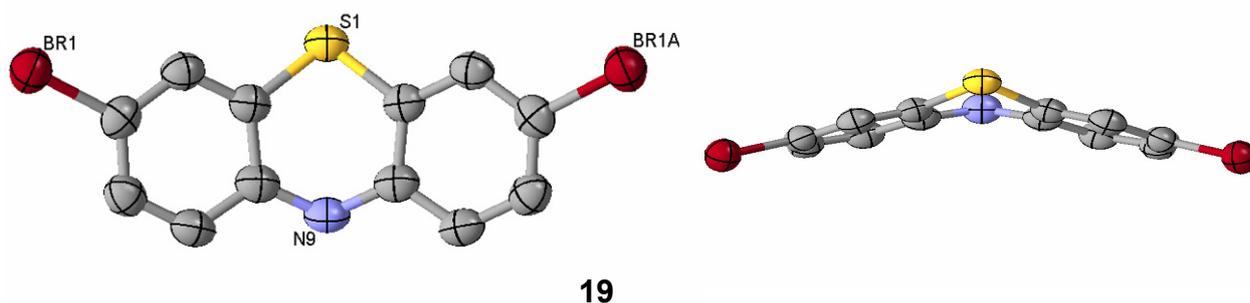


Abbildung 4.23: Kristallstruktur von **19** in Front- und Seitenansicht. Zur Verdeutlichung der Struktur werden die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Das dibromierte *N*-Hexyl-Phenothiazin **23** und die unsymmetrisch halogensubstituierte Verbindung **45** sind sich in ihrer Struktur sehr ähnlich (Abbildung 4.24). Sowohl der C-N-C-Faltwinkel als auch der Winkel der Phenylringe zueinander unterscheiden sich nur wenig. Die

Hexylreste weichen in ihrer quasi-äquatorialen Stellung jeweils nur wenig von der Koplanarität ab, was auch der C-N-C-Bindungswinkel von nur wenig über 120° belegt.

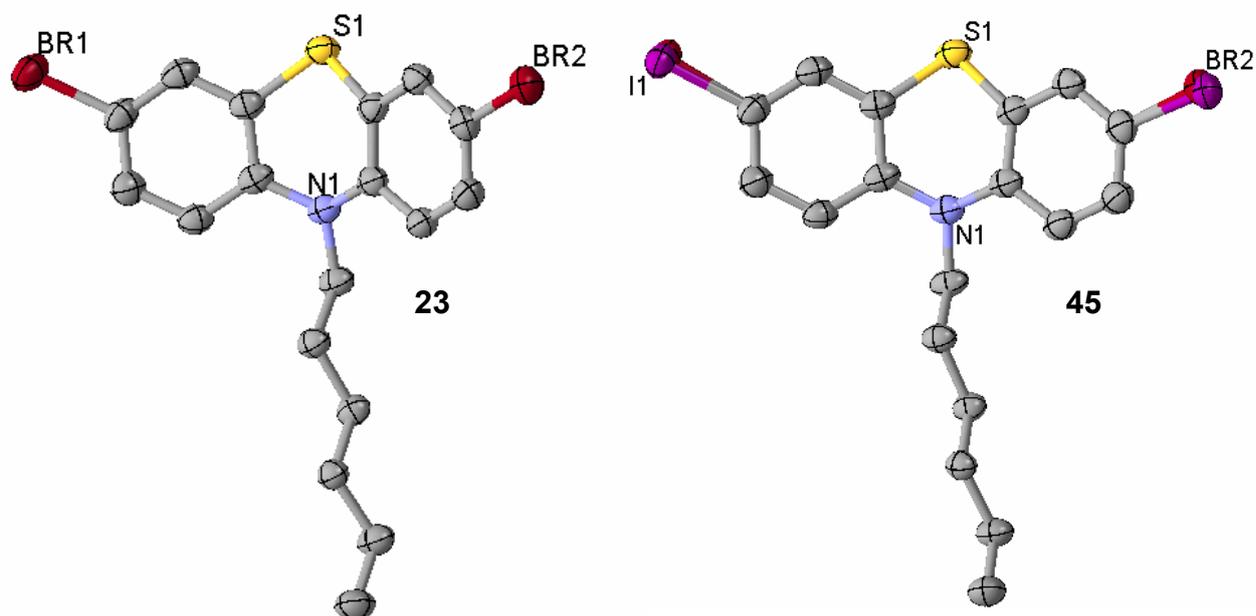


Abbildung 4.24: Kristallstrukturen der halogenierten *N*-Hexyl-phenothiazine **23** und **45**. Zur Verdeutlichung der Struktur werden die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Der Diboronsäurepinacolester **24** ist etwas stärker gewinkelt als die Halogenverbindungen **23** und **45**, der C-N-C-Winkel beträgt 117.8° . Die gauche-Konformation der Hexylgruppe ist durch Packungseffekte im Kristall zu erklären (Abbildung 4.25).

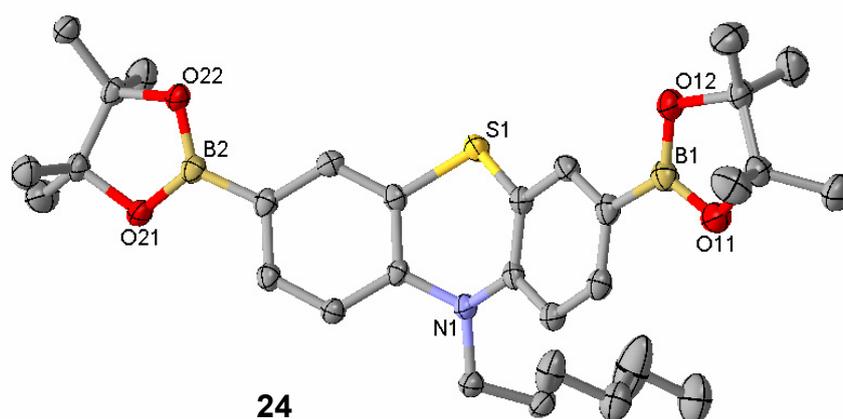


Abbildung 4.25: Kristallstruktur des *N*-hexylierten Diboronsäurepinacolesters **24**. Zur Verdeutlichung der Struktur werden die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Das *N*-Boc-geschützte Dibromid **22** ist mit 130.6° Diederwinkel relativ stark gewinkelt. Die Bindung der Boc-Schutzgruppe an den Stickstoff hat mit 1.38 \AA Länge deutlichen

Doppelbindungscharakter. Dadurch erhält der Stickstoff starken sp^2 -Charakter, verbunden mit einer hohen Planarisierung. Der Diederwinkel von 2.5° der C-N-Bindung gegenüber der C-N-C-Ebene des Phenothiazins weist auf eine koplanare Orientierung des Boc-Restes mit dem Phenothiazinkern hin. (Abbildung 4.26).

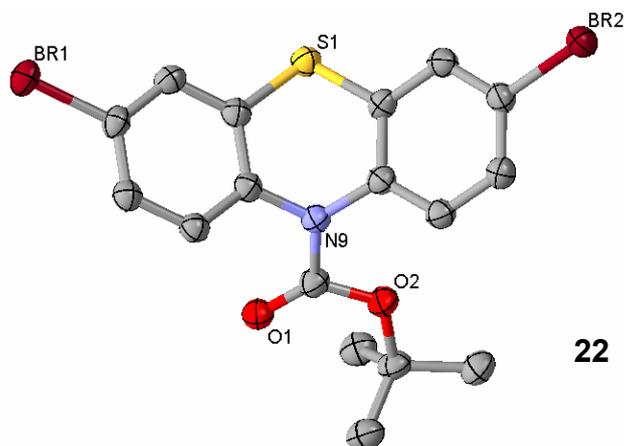


Abbildung 4.26: Kristallstruktur des Boc-geschützten Dibromids **22**. Zur Verdeutlichung der Struktur werden die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Die Hexylreste der dibromierten Diade **52** weisen eine starke Fehlordnung auf, dennoch kann ihre Orientierung als quasi-äquatorial bestimmt werden. (Abbildung 4.27).

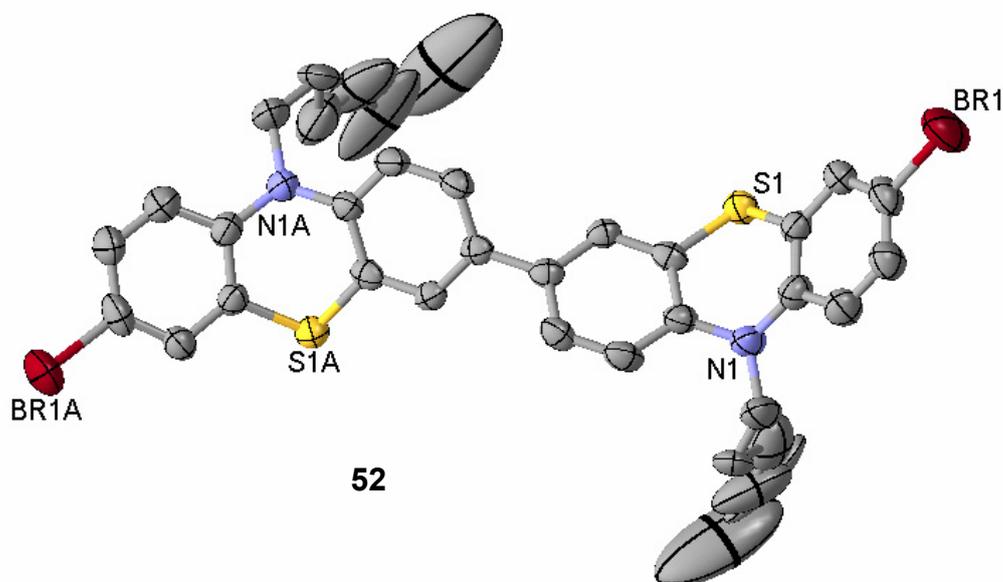


Abbildung 4.27: Kristallstruktur des dibromierten *N*-Hexyl-phenothiazindimers **52**. Zur Verdeutlichung der Struktur werden die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Die C-N-C-Bindungswinkel, Faltwinkel des Phenothiazins und die Orientierung der N-Funktionalität finden sich in Tabelle 4.8.

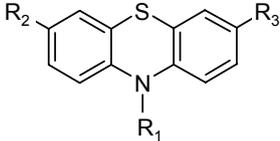
Tabelle 4.8: Kristallographische Daten der Phenothiazinbausteine.

Nr.	Substanz			C-N-C	Diederwinkel	Stellung R ₁
	R ₁ (10)	R ₂ (3)	R ₃ (7)	[°]	[°]	
1 ^[121]	H	H	H	124.4	158.5	quasi- äquatorial
19	H	Br	Br	122.0	147.1	quasi- äquatorial
12 ^[177]	Me	H	H	118.0	143.7	quasi- axial
61 ^[178]	Et	H	H	116.7	135.0	quasi- axial
23	Hex	Br	Br	120.5	145.4	quasi- äquatorial
45	Hex	I	Br	120.8	146.8	quasi- äquatorial
24	Hex	BPin	Bpin	117.8	141.6	quasi- äquatorial
22	Boc	Br	Br	116.3	130.6	quasi- axial
62 ^[179]	Ph	H	H	123.0	160.7	quasi- äquatorial
52	Hex	PT(Hex)Br	Br	117.1	139.1	quasi- äquatorial

4.2.4 Elektronische Eigenschaften der Phenothiazinbausteine

Gegenüber dem UV/Vis-Absorptionsmaximum λ_{max} des Phenothiazins **1** von 254 nm führt die Einführung elektronenziehender Gruppen wie Brom oder Iod in 3- und/oder 7-Position stets zu einer bathochromen Verschiebung von λ_{max} (Tabelle 4.9). Gruppen wie Boronsäurepinacolester oder Thioacetatgruppen bewirken eine hypsochrome Verschiebung gegenüber der bromierten Verbindung. Eine Alkylsubstitution am Stickstoff führt ebenfalls zu einer deutlichen bathochromen Verschiebung von λ_{max} . Die Einführung einer Boc-Schutzgruppe am Stickstoff führt zu einer hypsochromen Verschiebung.

Tabelle 4.9: Elektrochemische und UV/Vis-spektroskopische Daten monomerer Phenothiazinderivate, gemessen in Dichlormethan, $T = 20\text{ °C}$. Redoxpotentiale gemessen in 0.05 M NBu₄PF₆, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode vs. Ag/AgCl mit Ferrocen ($E_{1/2}^{0/+1} = 0.450\text{ V}$) als externem bzw. internem Standard, Mittelwerte der Messungen ($v = 100, 250, 500, 1000\text{ mV/s}$).

Nr.	Substanz			CV		UV/Vis
	R ₁	R ₂	R ₃	Ext. St.	Int. St.	CH ₂ Cl ₂
				$E_{1/2}^{0/+1}\text{ [V]}$	$E_{1/2}^{0/+1}\text{ [V]}$	$\lambda_{max}\text{ [nm]}$
1	H	H	H	0.618 ^[a]	0.610 ^[a]	254 320 ^[180]
39	H	Br	H	0.690	0.681	260 318
19	H	Br	Br	0.769	0.751	262 324
20	Hex	H	H	0.718	0.708	258 310
40	Hex	Br	H	0.802	0.795	261 314
23	Hex	Br	Br	0.854	0.874	264 316
45	Hex	Br	I	0.879	0.866	266 320
43	Hex	I	H	-	-	264 316
27	Hex	I	I	0.882	0.859	268 322
44	Hex	BPin	H	0.749	0.726	244 264 318
24	Hex	BPin	BPin	0.768	0.744	274 328
22	Boc	Br	Br	1.439	-	240 264 288
25	Boc	BPin	BPin	1.256	1.243	238 250 268 306

^[a] gemessen in 80 %iger Essigsäure, pH = 2.

Tabelle 4.9 Fortsetzung: Elektrochemische und UV/Vis-spektroskopische Daten monomerer Phenothiazinderivate, gemessen in Dichlormethan, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Redoxpotentiale gemessen in 0.05 M NBu_4PF_6 , Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode vs. Ag/AgCl mit Ferrocen ($E_{1/2}^{0/+1} = 0.450\text{ V}$) als externem bzw. internem Standard, Mittelwerte der Messungen ($\nu = 100, 250, 500, 1000\text{ mV/s}$).

Nr.	Substanz			CV		UV/Vis
	R ₁	R ₂	R ₃	Ext. St.	Int. St.	CH ₂ Cl ₂
				$E_{1/2}^{0/+1}\text{ [V]}$	$E_{1/2}^{0/+1}\text{ [V]}$	$\lambda_{max}\text{ [nm]}$
21	14,10	Br	Br	0.913	0.922	264 320
26	14,10	BPin	BPin	0.803	0.791	242 250 272 328
34	Hex	SAC	SAC	-	0.875 ^[181]	240 270 326

Das Substituentenmuster hat großen Einfluß auf die elektrochemischen Eigenschaften der Phenothiazinderivate. Substituenten in 3- und 7-Position verschieben dabei über mesomere und induktive Effekte die Oxidationspotentiale. Vorarbeiten von Cymerman-Craig et al.^[182] zeigen die Erhöhung des Oxidationspotentials durch unterschiedlich stark induktive Substituenten. Diese Ergebnisse können nachvollzogen werden, wobei zudem durch eine 3,7-Disubstitution eine Verstärkung der anodischen Verschiebung des Halbstufenpotentials gegenüber der Monosubstitution beobachtet wird.

Der Substituent in 10-Position nimmt außer über den induktiven Effekt auch über die Konformation und damit die Ausrichtung des Elektronenpaares am Stickstoff Einfluß auf das Oxidationsverhalten der Verbindung. So erhöht ein Hexylrest bei **20**, **40** und **23** das Halbstufenpotential um 0.08 bis 0.11 V, ein sterisch anspruchsvoller 2-Decyl-tetradecylrest um gut 0.14 V bei Verbindung **21** gegenüber der jeweiligen unsubstituierten Verbindung (Abbildung 4.28).

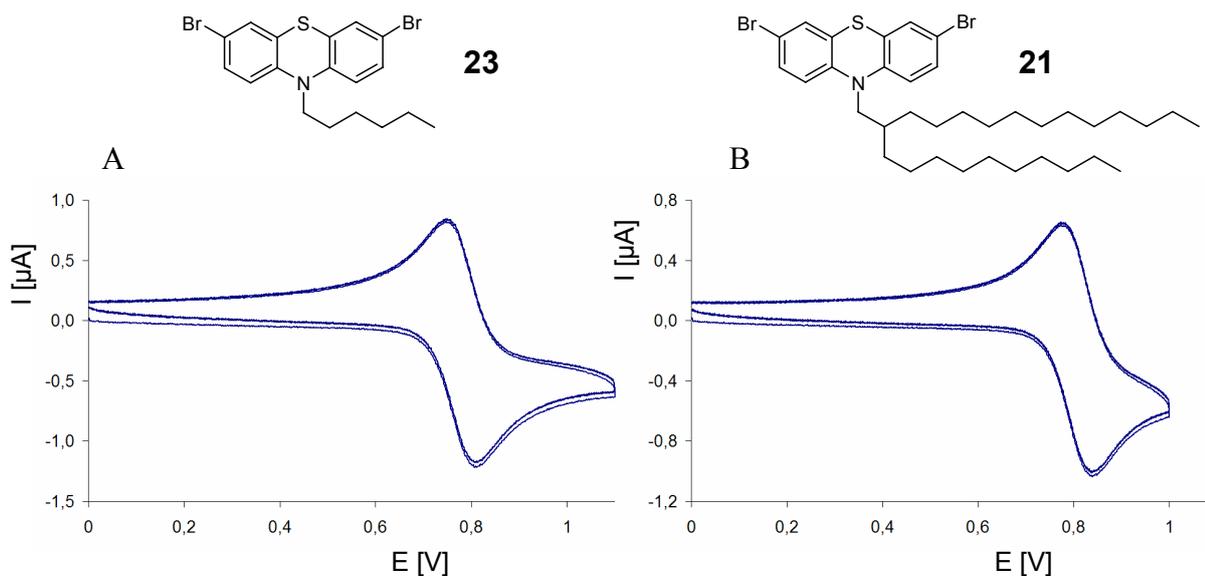


Abbildung 4.28: Cyclovoltammogramme von A: **23** und B: **21**, aufgenommen in 0.02 M Lösung von NBu_4PF_6 in Dichlormethan, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode vs. Ag/AgCl , $\nu = 250 \text{ mV/s}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Das Verhalten des Boc-geschützten Phentiazinderivates **22** zeigt bei der cyclovoltammetrischen Untersuchung deutliche Unterschiede zu den alkylierten Verbindungen. Auf eine Oxidation des Phentiazinrindkörpers folgt eine Abspaltung der Boc-Schutzgruppe. Die dadurch entstehende ungeschützte Spezies besitzt ihr eigenes, verändertes Halbstufenpotential und wird im Cyclovoltammogramm sichtbar (Abbildung 4.29).

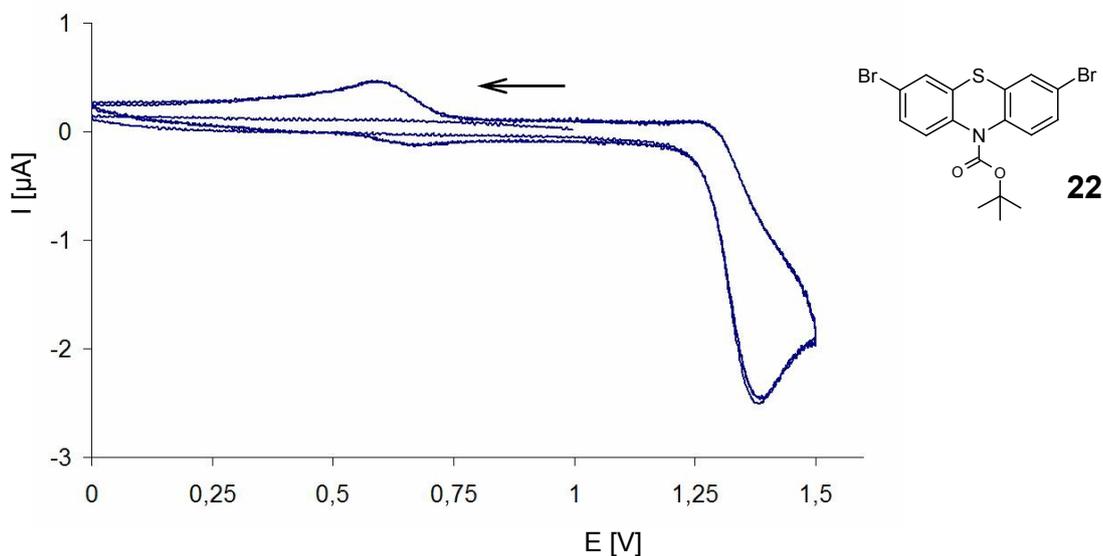


Abbildung 4.29: Cyclovoltammogramm von **22** in einer 0.05 M Lösung von NBu_4PF_6 in Dichlormethan, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode vs. Ag/AgCl , $\nu = 100 \text{ mV/s}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Bei einer Anfangsspannung von 1.0 V wird bei sinkender Spannung zunächst keine Reduktionswelle sichtbar. Ebenso wenig ist beim ersten Durchlauf eine Oxidation im Bereich unterhalb von 1.1 V zu erkennen. Erst nach einer irreversiblen Oxidationswelle bei 1.4 V ist

Tabelle 4.10 Fortsetzung: Elektrochemische und spektroskopische Daten oligomerer Phenothiazinderivate, gemessen in Dichlormethan, $T = 20\text{ °C}$. Redoxpotentiale gemessen in 0.05 M NBu_4PF_6 , Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode vs. Ag/AgCl mit Ferrocen ($E_{1/2}^{0/+1} = 0.450\text{ V}$) als externem bzw. internem Standard, Mittelwerte der Messungen ($\nu = 100, 250, 500, 1000\text{ mV/s}$).

Substanz				1. Oxidation		2. Oxidation		3. Oxidation		4. Ox.	UV/Vis
Nr.	n	R ₁	R ₂	$E_{1/2}^{0/+1}$	$E_{1/2}^{0/+1}$	$E_{1/2}^{+1/+2}$	$E_{1/2}^{+1/+2}$	$E_{1/2}^{+2/+3}$	$E_{1/2}^{+2/+3}$	$E_{1/2}^{+3/+4}$	λ_{max}
				[V]	[V]	[V]	[V]	[V]	[V]	[V]	[nm]
				Ext. St.	Int. St.	Ext. St.	Int. St.	Ext. St.	Int. St.	Ext. St.	CH_2Cl_2
64	2	BPin	H	0.643	0.635	0.807	0.803	-	-	-	278
											324
											358
55	3	Br	H	0.646	0.593	0.804	0.751	0.909	0.858	-	240
											272
											326
54	3	Br	Br	0.646	0.605	0.866	0.823	0.913	0.873	-	364
											270
											282
56 ^[a]	4	Br	H	0.598	-	0.700	-	0.833	-	0.906	238
											282
											326
											376

^[a] Cyclovoltammetrie nur mit 250 mV/s gemessen.

Während bei einer Kettenlänge von $n=2$ die Substituenten an den Enden einen direkten Einfluß auf die Redoxzentren analog zu den monomeren Systemen haben, ist das Zusammenspiel der elektronischen Effekte bei höheren oligomeren Systemen weitaus komplexer. Dabei unterscheiden sich die elektronische Struktur bei Systemen mit ähnlicher Ausdehnung durch eine unterschiedliche Symmetrie oft grundlegend. Sehr gut läßt sich das unterschiedliche Elektronische Verhalten bei den beiden Triaden **54** und **55** beobachten (Abbildung 4.30).

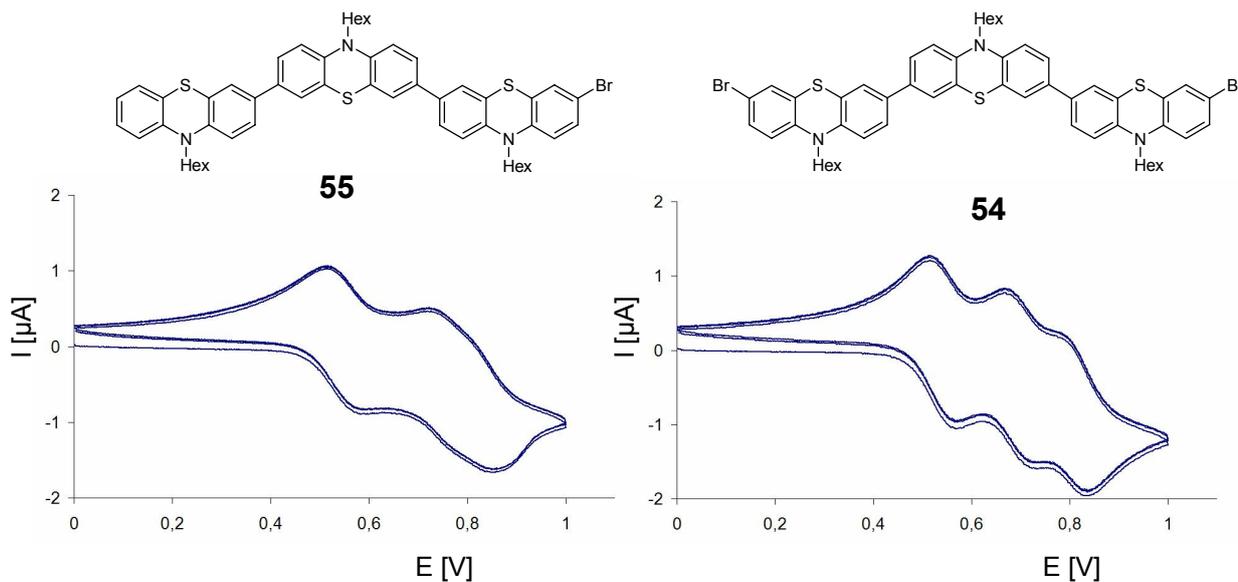


Abbildung 4.30: Cyclovoltammogramme der Trimere **55** und **54** in einer 0.05 M Lösung von NBu_4PF_6 in Dichlormethan, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode vs. Ag/AgCl, $\nu = 250 \text{ mV/s}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die erste und die dritte Oxidation finden bei den unterschiedlich bromierten Verbindungen **55** und **54** bei nur minimalem Unterschied statt. Das Oxidationsverhalten der Verbindungen unterscheidet sich nur in der Lage der jeweils zentralen zweiten Oxidation in der Mitte. Die erste Oxidation kann bei beiden Verbindungen der elektronenreichsten zentralen Redoxseinheit zugeordnet werden.^[65] Die letzte Oxidation bei **55** kann dem bromsubstituierten Redoxzentrum zugeordnet werden, da neben der vorhandenen elektronischen Kommunikation^[65] das Brom durch negativen induktiven Effekt die Oxidation erschwert. Durch eine symmetrische Bromsubstitution an beiden Enden des Oligomers **54** wird nun a priori die Unterscheidbarkeit der Redoxzentren aufgehoben. Die Staffelung der letzten beiden Oxidationen ist damit nur durch die elektronische Kommunikation über das oxidierte Zentrum zu begründen. Während die Triade **55** also aus drei Redoxzentren besteht, die aufgrund ihrer jeweiligen elektronischen Situation unterschiedliche Halbstufenpotentiale besitzen, ist die Triade **54** als ein elektronisch gekoppeltes System anzusehen.

4.3 Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen

Da Phenothiazin als guter Elektronendonator bekannt ist, liegt nach den Studien über ethinylverbrückte, phenothiazinhaltige Donor-Akzeptorsysteme^[65] die Untersuchung von Systemen ohne π -konjugierten Spacer nahe. Ohne eine verbrückende Ethinyleinheit kann der direkte Substituenteneinfluß auf das Phenothiazinsystem ermittelt werden, bei dem vor allem auch sterische Wechselwirkungen mit dem Akzeptorsubstituenten eine Rolle spielen. Von zentralem Interesse ist dabei, ob die Aussagen über die ethinylverbrückten Push-Pull-Chromophore auf direkt verbundene Systeme übertragen werden können. Wegen der guten Handhabbarkeit der Derivate und um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse untereinander zu gewährleisten, wurde als Phenothiazinkomponente ausschließlich *N*-Hexyl-phenothiazin verwendet.

Um den Einfluß induktiver und mesomerer Effekte der Akzeptorkomponente zu untersuchen, wurden jeweils *para*-, *meta*- und *ortho*-ständig substituierte Benzole bzw. entsprechende Heteroaromaten untersucht.

4.3.1 Synthese der Donor-Akzeptor-Systeme

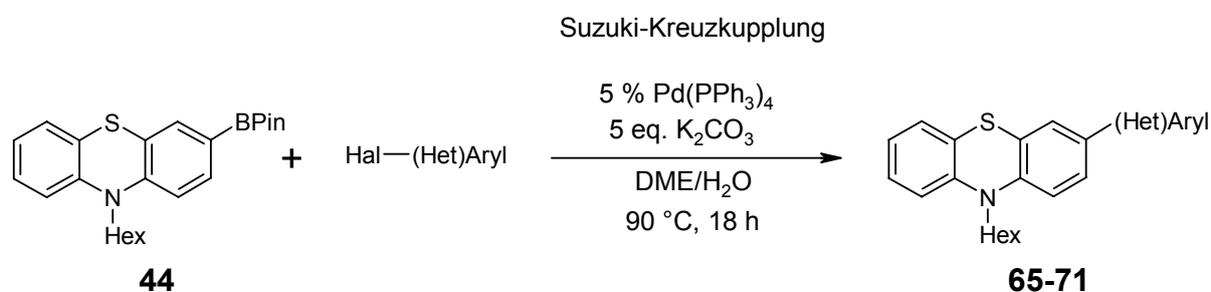
Mit dem entwickelten modularen Syntheseprozess steht eine Methode zur Verfügung, um Phenothiazine direkt mit anderen Systemen zu verbinden. Für arylische bzw. heteroarylische Systeme bietet sich dabei besonders die Suzuki-Kreuzkupplung an, die sich bereits bewährt hat. Da viele Arylkomponenten in bromierter oder iodierter Form kommerziell erhältlich sind, empfiehlt sich der Einsatz des Phenothiazins als Boronsäurekomponente. Als besonders vorteilhaft erweist sich der Einsatz des stabilen Boronsäurepinacolesters,^[152] der wesentlich weniger zur Deborylierung neigt, als die freie Boronsäurekomponente.

Das elektronenreiche *N*-Hexyl-phenothiazin fungiert bei der Mehrzahl der Systeme als Elektronendonator, lediglich mit den *p*-methoxy- und *p*-dimethylaminosubstituierten Arylsystemen **85** und **86** wurden inverse Systeme aufgebaut, bei denen das *N*-Hexyl-phenothiazin als Akzeptor fungiert. Als Akzeptorsysteme dienen in unterschiedlichen Positionen des Phenylrings substituierte Nitroverbindungen, Pyridyl- und Pyrimidylreste, die als Halogenkomponenten mit den Boronsäureestern des *N*-Hexyl-phenothiazins **44** und **24** gekuppelt werden.

Für die Kreuzkupplungsreaktionen wurden die Suzuki-Standardbedingungen^[155] gewählt. In einem Gemisch aus entgastem DME/Wasser werden die Reaktanden mit fünf Äquivalenten Kaliumcarbonat als Base und Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) 18 h lang bei 90 °C erhitzt (Schema 4.15). Die genaue Einhaltung der Temperatur von 90 °C erwies sich als

besonders vorteilhaft. Bei höheren Temperaturen neigen die Boronsäureester zur Deborylierung und bei niedrigeren Temperaturen verläuft die Reaktion nicht vollständig.

Die Synthese der 3-substituierten *N*-Hexyl-phenothiazine gelingt durchweg in sehr guten Ausbeuten (Tabelle 4.11), wobei einzig die Handhabung des zähen Harzes **44** sehr schwierig ist.

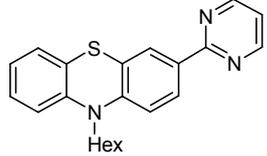
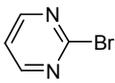
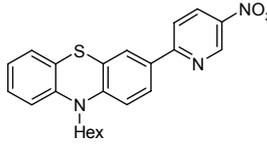
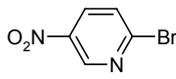


Schema 4.15: Darstellung von Donor-Akzeptor-Systemen in Form von monosubstituierten *N*-Hexyl-phenothiazinen durch Suzuki-Kreuzkupplung.

Tabelle 4.11: Ausbeuten monosubstituierter *N*-Hexyl-phenothiazine.

Nr.	Substanz Struktur	Hal-(Het)Aryl	Ausbeute [%]
65			84 ^[65]
66			94
67			95
68			96
69			99

Tabelle 4.11 Fortsetzung: Ausbeuten monosubstituierter *N*-Hexyl-phenothiazine.

Nr.	Substanz Struktur	Hal-(Het)Aryl	Ausbeute [%]
70			65
71			90

Die monosubstituierten *N*-Hexyl-phenothiazine **65** bis **71** sind hochviskose Öle. Die Verbindungen mit *para*- und *ortho*-ständigen Nitrosubstituenten **65**, **67** und **71** liegen als rotes Glas bzw. Öl vor, das *meta*-ständige Analogon **66** als oranges Öl. Die pyridyl- und pyrimidylsubstituierten Verbindungen **68** bis **70** liegen als grün-gelbe Öle mit starker Tageslichtfluoreszenz vor.

Die Synthese der 3,7-disubstituierten *N*-Hexyl-phenothiazine (Schema 4.16, Tabelle 4.12) verläuft durchweg äußerst zufriedenstellend. Im Vergleich zu dem einfach substituierten Analogon **44** ist die Reaktivität der disubstituierten Verbindung **24** deutlich gesteigert und erlaubt den Einsatz der gleichen Katalysatorkonzentration. Der Diboronsäureester **24** läßt sich zudem sehr gut handhaben.

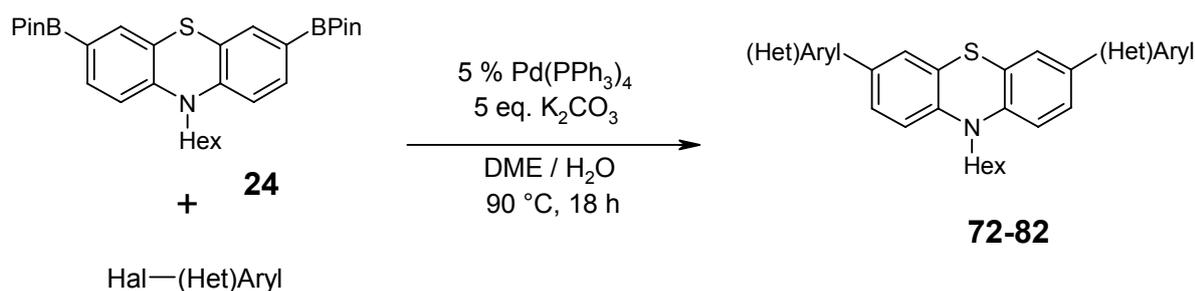
**Schema 4.16:** Darstellung von Akzeptor-Donor-Akzeptor-Systemen in Form von disubstituierten *N*-Hexyl-phenothiazinen durch Suzuki-Kreuzkupplung.

Tabelle 4.12: Ausbeuten disubstituierter *N*-Hexyl-phenothiazine.

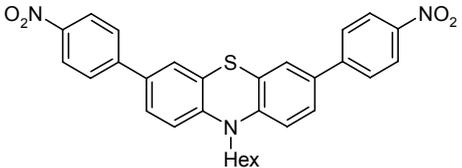
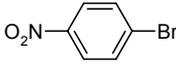
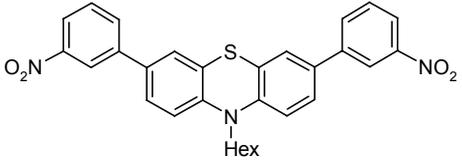
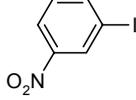
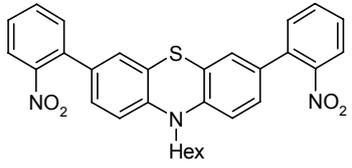
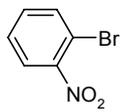
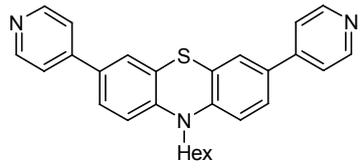
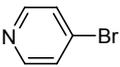
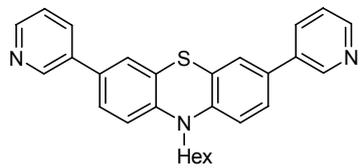
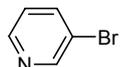
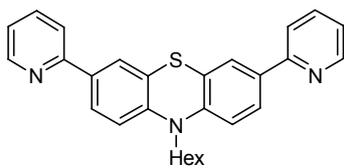
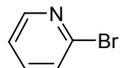
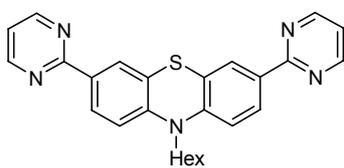
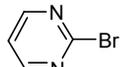
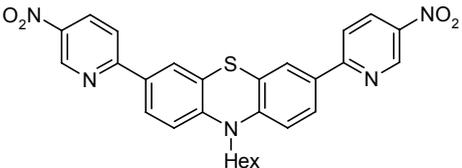
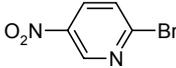
Nr.	Substanz Struktur	Hal-(Het)Aryl	Ausbeute [%]
72			100
73			71
74			100
75			76
76			98
77			87
78			76
79			22

Tabelle 4.12 Fortsetzung: Ausbeuten disubstituierter *N*-Hexyl-phenothiazine.

Nr.	Substanz Struktur	Hal-(Het)Aryl	Ausbeute [%]
80			100
81			72
82			22

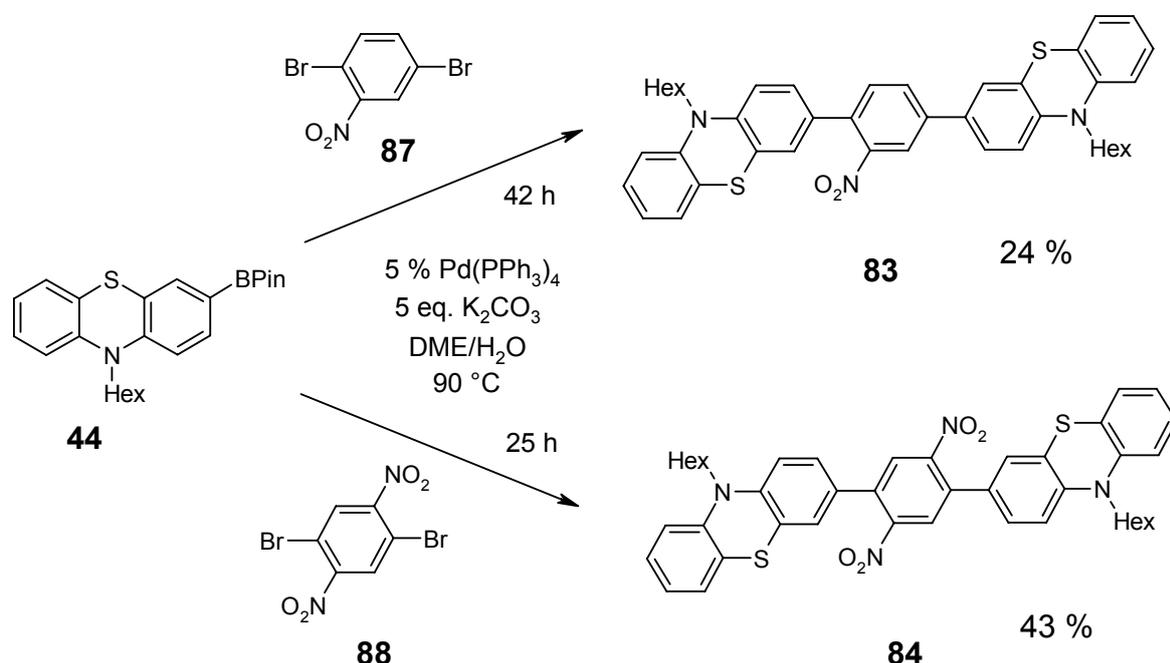
Die disubstituierten *N*-Hexyl-phenothiazine **72** bis **82** liegen als glasartig erstarrte Feststoffe vor. Die farbliche Ausprägung der Substanzen verhält sich wie bei den monosubstituierten Analogen: Substituenten mit Nitrogruppen in *ortho*- und *para*-Position bewirken eine tiefrote Farbe der Verbindungen **72**, **74**, **79** und **80**, während eine *meta*-Substitution im Substituenten zu einer orangen Verbindung führt. Die pyridyl- und pyrimidylsubstituierten Verbindungen **75** bis **78** liegen als stark fluoreszierende Pulver vor.

Zusätzlich zu diesen Substituenten mit starkem Akzeptorcharakter wurden die Verbindungen **81** und **82** dargestellt, bei denen die Substituenten selbst ausgeprägten Donorcharakter besitzen. Da die oxidative Addition der Suzuki-Kreuzkupplung durch die sehr elektronenreichen Verbindungen **85** und **86** gehindert ist, verlaufen die Synthesen langsamer und mit niedrigerer Ausbeute, besonders das *p*-*N,N*-Dimethylanilin kann nur unter Schwierigkeiten eingeführt werden. Das Bromid kann nicht zur Reaktion gebracht werden und muß erst in das Iodid **86** übergeführt^[183] werden, bevor die Reaktion auch nur mäßige Ausbeuten liefert. Die beiden Produkte **81** und **82** liegen als gelbe bzw. grün-gelbe Feststoffe vor.

Mit den Systemen **72** bis **80** stehen Akzeptor-Donor-Akzeptorsysteme mit Phenothiazin in der Donorposition zur Verfügung. Für Donor-Akzeptor-Donorsysteme wie die Verbindungen **81** und **82**, bei denen *N*-Hexyl-phenothiazin wiederum die Donorrolle übernimmt, ist es nötig, zwei *N*-Hexyl-phenothiazineinheiten mit einer Akzeptoreinheit zu verbinden. Durch eine 1,4-phenylische Verbrückung zweier *N*-Hexyl-phenothiazine mit einer einfach nitrierten Phenyleinheit steht mit **83** solch ein System zur Verfügung, bei dem die Nitrogruppe *ortho*-ständig zur einen Phenothiazineinheit und *meta*-ständig zur anderen ist (Schema 4.17). Durch

eine zweifache Nitrosubstitution der verbrückenden Akzeptoreinheit wie bei **84** läßt sich ein symmetrisches System realisieren, bei dem jede der beiden Nitrogruppen zu jeweils einer Phenothiazineinheit *ortho*-ständig und *meta*-ständig zur anderen steht.

Im Gegensatz zum Brückenglied **87** ist ein Verbindungsglied, bei dem zu beiden Phenothiazineinheiten jeweils eine Nitrogruppe *meta*- und *ortho*-ständig ist, nicht kommerziell erhältlich. Die Synthese von 2,5-Dinitro-1,4-dibrombenzol (**88**) erfolgt aus 1,4-Dibrombenzol nach Literaturvorschrift.^[184, 185] Die Synthese der verbrückten Verbindungen **83** und **84** verläuft deutlich langsamer als die Synthesen der akzeptorsubstituierten Phenothiazine und liefert wesentlich geringere Ausbeuten.



Schema 4.17: *N*-Hexyl-phenothiazine mit verbrückender Akzeptoreinheit.

Die Faktoren, welche die beiden Reaktionen zu den verbrückten Dimeren **83** und **84** behindern, kommen vermutlich im zweiten Teilschritt zum Tragen. Bei der Addition der Brücken **87** und **88** an ein Phenothiazin handelt es sich um Kupplungen gemäß Schema 4.15, die in sehr guten Ausbeuten verlaufen und zu den bromierten Analogen führen sollten. Obwohl im Vergleich zum ersten Schritt durch die Verbindung mit dem Elektronendonator *N*-Hexyl-phenothiazin die oxidative Addition an das Katalysatorsystem etwas verlangsamt erfolgt, stellt dieser Reaktionsschritt keinen limitierenden Faktor dar. Die Probleme ergeben sich demnach bei der Transmetallierung oder der reduktiven Eliminierung. Bei der Reinigung von **84** konnte eine gut kristallisierende Fraktion isoliert und als die Zwischenstufe **89** der Reaktion vor der Transmetallierung identifiziert werden (Abbildung 4.31). Damit liegt die Vermutung nahe, daß bei dem zweiten Reaktionsschritt der Verbrückungsreaktion die

Transmetallierung stark gehemmt ist. Obwohl bei der Reaktion zur Verbindung **83** keine entsprechenden Zwischenstufen isoliert werden konnten, liegt aufgrund des ähnlichen Systems und der geringen Ausbeute die gleiche Vermutung nahe.

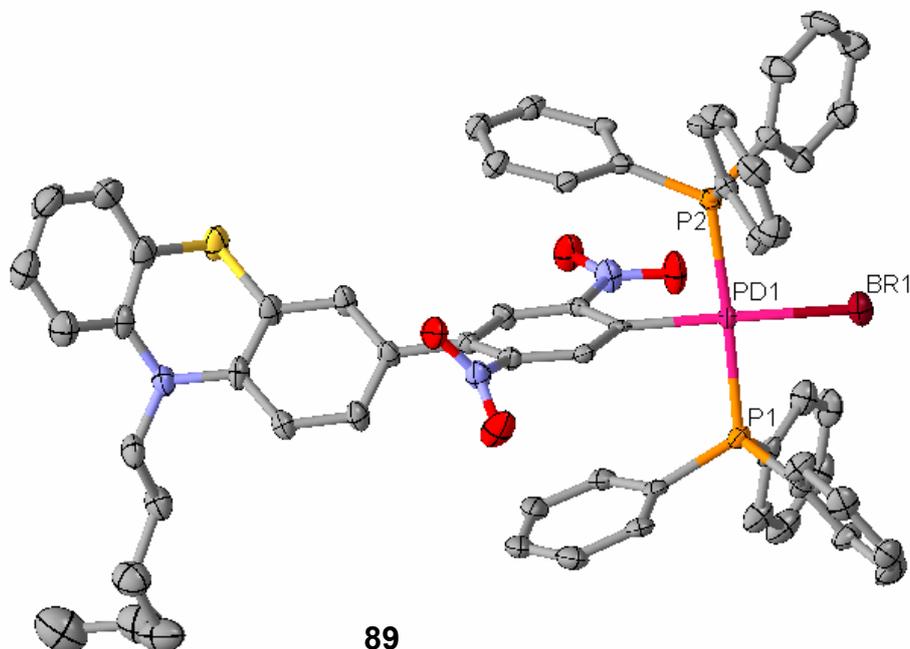


Abbildung 4.31: Kristallstruktur von **89**. Zur Verdeutlichung der Struktur wird auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet.

4.3.2 Strukturaufklärung und Diskussion der spektroskopischen Daten

Alle donor- und akzeptorsubstituierten *N*-Hexyl-phenothiazine lassen sich sehr gut in den gängigen Lösungsmitteln lösen. Die NMR-Spektren wurden in $[D_6]$ -Aceton aufgenommen. Die Spektren der disubstituierten *N*-Hexyl-phenothiazine **72** - **82** und die verbrückten Derivate **83** und **84** zeigen aufgrund ihrer C_S -Symmetrie nur den einfachen Satz der Signale des Phenothiazingrundkörpers. Die 1H -NMR-Spektren zeigen die Signale der Akzeptorsubstituenten deutlich tieffeldverschoben, abgesetzt von den Signalen des Phenothiazinkörpers. Dabei finden sich die Signale der nitrierten Verbindungen im Bereich von δ 7.6 bis 8.2, die Signale der Pyridinsubstituenten von δ 7.7 bis 8.6 und die Pyrimidyleinheiten von δ 8.2 bis 8.8. Die Signale der Donorsubstituenten der Verbindungen **81** und **82** fallen mit den Signalen des Phenothiazingrundkörpers im Bereich von δ 6.8 bis 7.6 zusammen. Die akzeptorverbrückten Phenothiazine zeigen Signalsätze für **83** bei δ 7.7 bis 8.0 und für **84** bei δ 8.0 für die Akzeptorbrücken.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die Signale für die Donorsubstituenten ebenfalls tieffeldverschoben und teilweise von den Phenothiazinsignalen abgesetzt. Deutlich sind die

Signale der zu den Nitrogruppen benachbarten quartären C-Atome mit Werten zwischen δ 149 und 152, die der C-Atome benachbart zum Stickstoff bei den Pyrimidylsubstituenten mit δ 148 bis 156 und die Signale der C-Atome benachbart zu den Stickstoffen in den Pyrimidylringen mit δ 158 bis 163 zu erkennen.

Für die Massenspektrometrie wurde als Ionisations- und Detektionsmethode FAB⁺ gewählt, da so lediglich die Molekülsignale detektiert werden.

Von der verbrückten Verbindung **84** konnte eine Röntgenkristallstrukturanalyse angefertigt werden, bei der lediglich die pseudoäquatorial angeordneten Hexylketten leichte Fehlordnungen aufweisen (Abbildung 4.32). Die Kristallstruktur zeigt deutlich die charakteristische Schmetterlingsstruktur der Phenothiazineinheiten mit einem sehr flachen Faltwinkel von jeweils 151.9° . Die verbrückende nitrosubstituierte Phenyleinheit ist um 49.4° aus der Ebene der angrenzenden Phenylringe des Phenothiazins gedreht. Im Kristallgitter (Abbildung 4.33) ist die Anordnung durch Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen beeinflusst, so liegen die Schwefelatome mit einem Abstand von 3.9 \AA über und unter den Dinitrophenylbrücken benachbarter Moleküle. Auffällig ist die starke Änderung des Faltwinkels im Phenothiazingrundkörper von der stark gewinkelten Form **89** am Palladium vor der Transmetallierung mit einem Winkel von 133.8° zu dem sehr weiten Winkel bei der Hantelverbindung **84**.

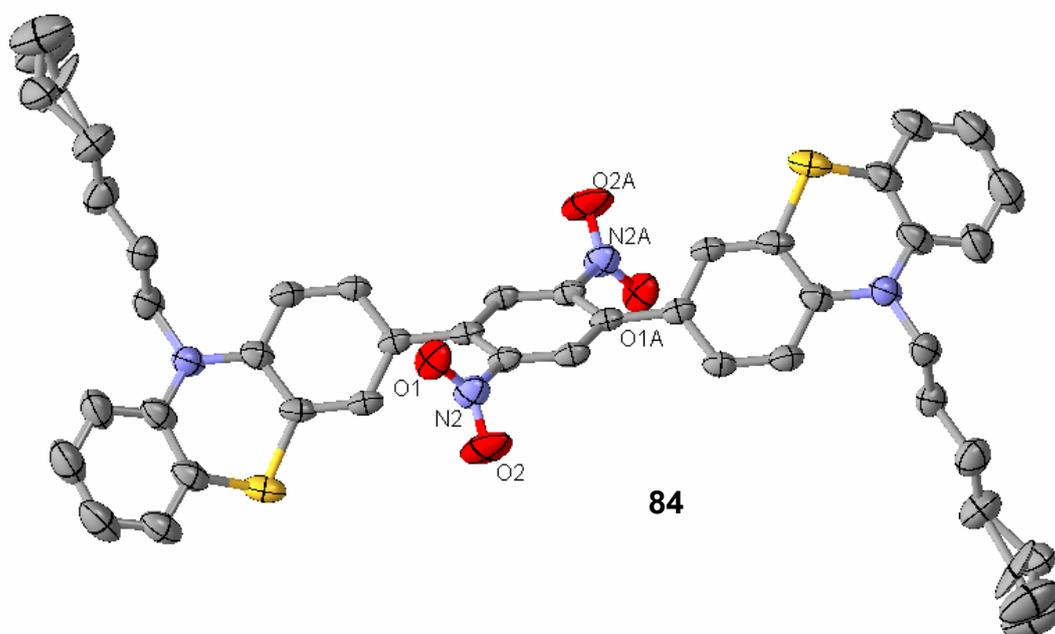


Abbildung 4.32: Kristallstruktur von **84** mit Fehlordnung der Hexylketten. Zur Verdeutlichung der Struktur wird auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet.

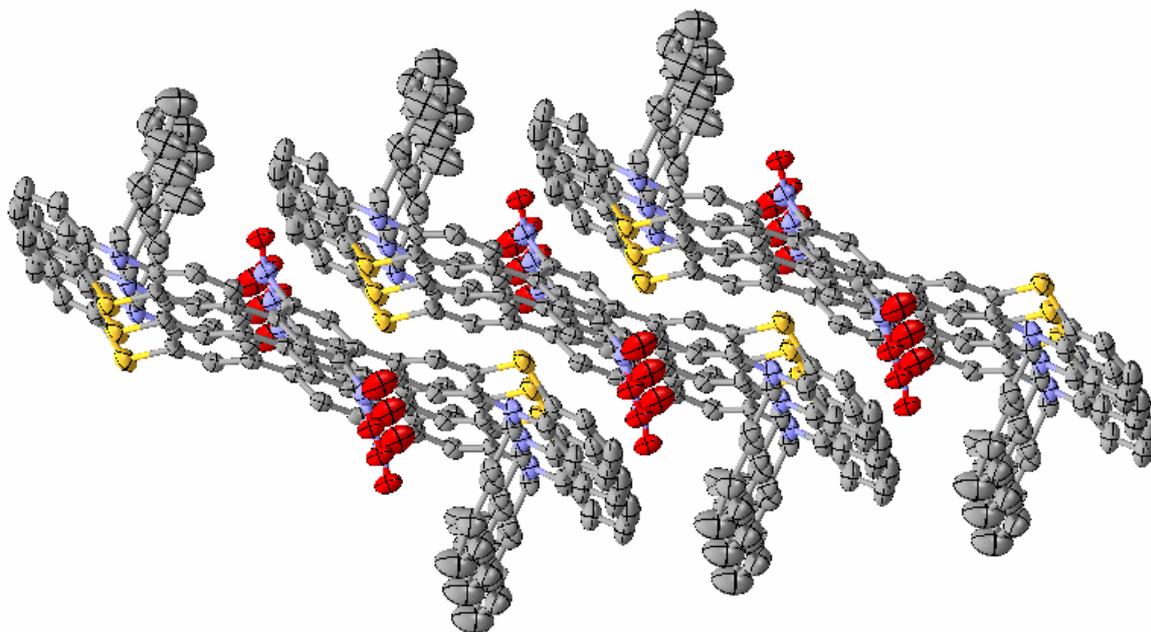


Abbildung 4.33: Anordnung der Moleküle von **84** im Kristallgitter.

4.3.3 Elektronische Eigenschaften

Die elektronischen Eigenschaften der (hetero)aryl-substituierten und akzeptorverbrückten Verbindungen wurden durch Absorptions- und Emissionsspektroskopie sowie cyclovoltammetrisch experimentell untersucht.

Solvatochromieuntersuchungen mit der 3,7-*p*-dinitrosubstituierten Verbindung **72** konnten zwischen stark unpolaren und stark polaren Lösungsmitteln keine signifikanten Unterschiede bei Absorption oder Extinktion festgestellt werden (Tabelle 4.13). Alle weiteren Untersuchungen wurden in Dichlormethan durchgeführt.

Tabelle 4.13: UV/Vis-Absorptionen λ_{max} [nm] von 3,7-Di-(*p*-nitrophenyl)-10-hexyl-phenothiazin (**72**).

LM	$\lambda_{max}(\epsilon)$		
Hexan	248 (14300)	288 (16600)	396 (8800)
Chloroform	254 (29900)	296 (27900)	418 (14600)
Dichlormethan	256 (23900)	296 (26700)	418 (14600)
Acetonitril	254 (27400)	294 (29700)	414 (21200)
Methanol	252 (26200)	292 (26200)	410 (14400)
Aceton	-	-	416 (15300)

Während Absorptionsspektren von allen Substanzen angefertigt wurden, konnten nur von den pyridin- und pyrimidinsubstituierten Verbindungen Emissionsspektren aufgenommen werden. Durch die Wechselwirkungen von Nitrogruppen mit der umgebenden Solvatationssphäre wird die Fluoreszenz unterdrückt^[186], so daß die Aufnahme von Fluoreszenzspektren bei Nitrogruppen tragenden Molekülen nicht sinnvoll ist. Bei den Systemen ohne Nitrogruppen kann eine beachtliche Fluoreszenz im blauen bis blau-grünen Bereich mit erheblichen Stokes-Shifts von $\Delta\tilde{\nu}$ 6800 bis 11400 cm^{-1} (Tabelle 4.14) festgestellt werden.

Tabelle 4.14: Elektrochemische absorptions- und emissionsspektroskopische Daten akzeptor- und donor-substituierter *N*-Hexyl-phenothiazine, aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 20^\circ\text{C}$.

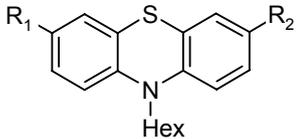
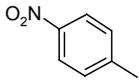
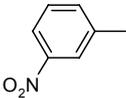
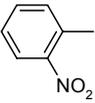
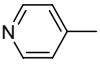
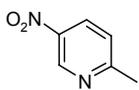
Nr.	Substanz		CV	UV/Vis	Fluoreszenz	Stokes Shift
	R ₁	R ₂	$E_{1/2}$ [V]	λ_{max} [nm]	$\lambda_{max, em.}$ [nm] (Φ_f [%] ^[187])	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]
						
65 ^[65]		H	0.770, -1.110	257 295 409	-	-
66		H	0.750, -1.210	238 268 312	-	-
67		H	0.746, -1.290	262 280 304	-	-
68		H	0.766	244 272 292 318	499 (6 %)	11400
69		H	0.700	240 270 288 328	490 (21 %)	10100
70		H	0.734	246 274 290 362	509 (38 %)	11400
71		H	0.790, -1.100	258 308 442	-	-

Tabelle 4.14 Fortsetzung: Elektrochemische absorptions- und emissionspektroskopische Daten akzeptor- und donorstibstituierter *N*-Hexyl-phenothiazine, aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 20°C.

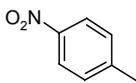
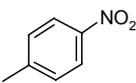
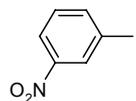
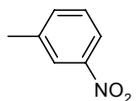
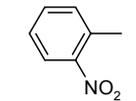
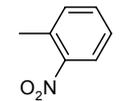
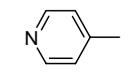
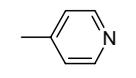
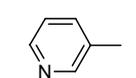
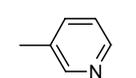
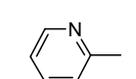
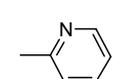
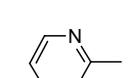
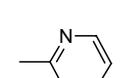
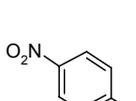
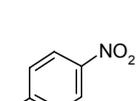
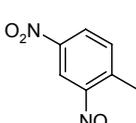
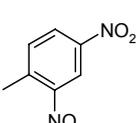
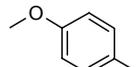
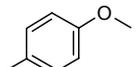
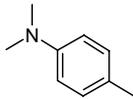
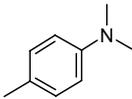
Nr.	Substanz		CV	UV/Vis	Fluoreszenz	Stokes Shift
	R ₁	R ₂	$E_{1/2}$ [V]	λ_{max} [nm]	$\lambda_{max, em.}$ [nm] (Φ_f [%] ^[187])	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]
72			0.810, -1.160	256 296 418	-	-
73			0.800, -1.200	238 282 332	-	-
74			0.790, -1.30	266 354 _{sh} 370	-	-
75			0.810	236 286 366	497 (3 %)	7200
76			0.760	238 280 336	477 (5 %)	8800
77			0.700, 1.410	250 288 368	492 (24 %)	6800
78			0.760	242 292 366	511 (49 %)	7800
79			0.870, -1.120	256 312 454 576	-	-
80			0.900, -0.980	257 296 444	-	-
81			0.600, 1.230	250 280 334	-	-

Tabelle 4.14 Fortsetzung: Elektrochemische absorptions- und emissionspektroskopische Daten akzeptor- und donorstibstituierter *N*-Hexyl-phenothiazine, aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 20°C.

Nr.	Substanz		CV	UV/Vis	Fluoreszenz	Stokes Shift
	R ₁	R ₂	$E_{1/2}$ [V]	λ_{max} [nm]	$\lambda_{max, em.}$ [nm] (Φ_f [%] ^[187])	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]
82			0.560, 0.830	250 302 342	-	-

Die Ergebnisse der 3-substituierten *N*-Hexyl-phenothiazine können auf die entsprechenden 3,7-disubstituierten Verbindungen übertragen werden, wobei sich durch die zweifache Substitution die beobachteten Effekte verstärken.

Bei den nitrierten Verbindungen ist die Position der Nitrogruppe am Substituenten entscheidend für das Absorptionsverhalten der Substanz. Während Nitrogruppen in *para*-Position oder *ortho*-Stellung zu bathochrom verschobenen Absorptionen im Vergleich zu 10-Hexyl-phenothiazin (**20**) neigen, sind die Absorptionen der Verbindungen **66** mit *meta*-ständiger Nitrogruppe hypsochrom verschoben. Bei den Verbindungen **67** und **74** führt der sterische Effekt der Nitrogruppe zu einer verstärkten Drehung des Phenylsubstituenten aus der Ebene des angrenzenden aromatischen Systems. Damit lassen sich auch die weniger deutlich bathochrom verschobenen Absorptionen und die relativ niedrigen Halbstufenpotentiale erklären. Besonders die Verbindungen **65**, **71**, **72** und **79** besitzen durch den in *para*-Stellung wirksamen mesomeren Effekt stärker anodisch verschobene Oxidationspotentiale als die der jeweiligen *meta*-ständigen Analoga **66** und **73**, wo nur der induktive Effekt zum Tragen kommt. Das mit 0.90 V höchste Oxidationspotential der 2,4-dinitrierten Verbindung **80** ist auf die additive Wirkung der Nitrogruppen in *ortho*- und *para*-Position zurückzuführen. Die Reduktion der Nitrogruppen verläuft je nach Positionierung in *para*-, *meta*- oder *ortho*-Position bei Werten um -1.1, -1.2 oder -1.3 V.

Zusätzlich zu den Absorptionsmessungen läßt sich die elektronische Struktur der substituierten *N*-Hexyl-phenothiazine durch DFT-Berechnungen^[188] der ethylsubstituierten Analoga ermitteln. Die Absorptionsmaxima der der längstwelligen Absorptionen korrelieren ausreichend mit den berechneten HOMO-LUMO Abständen $\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$ ($\lambda_{max, abs.}$ [cm⁻¹] - $\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$ [eV]; $r^2 = 0.954$). Es wird deutlich, daß der Hauptanteil des Übergangs auf den Charge-Transfer-Charakter des Übergangs vom phenothiazinzentrierten HOMO zum akzeptorzentrierten LUMO zurückzuführen ist (Abbildung 4.34).

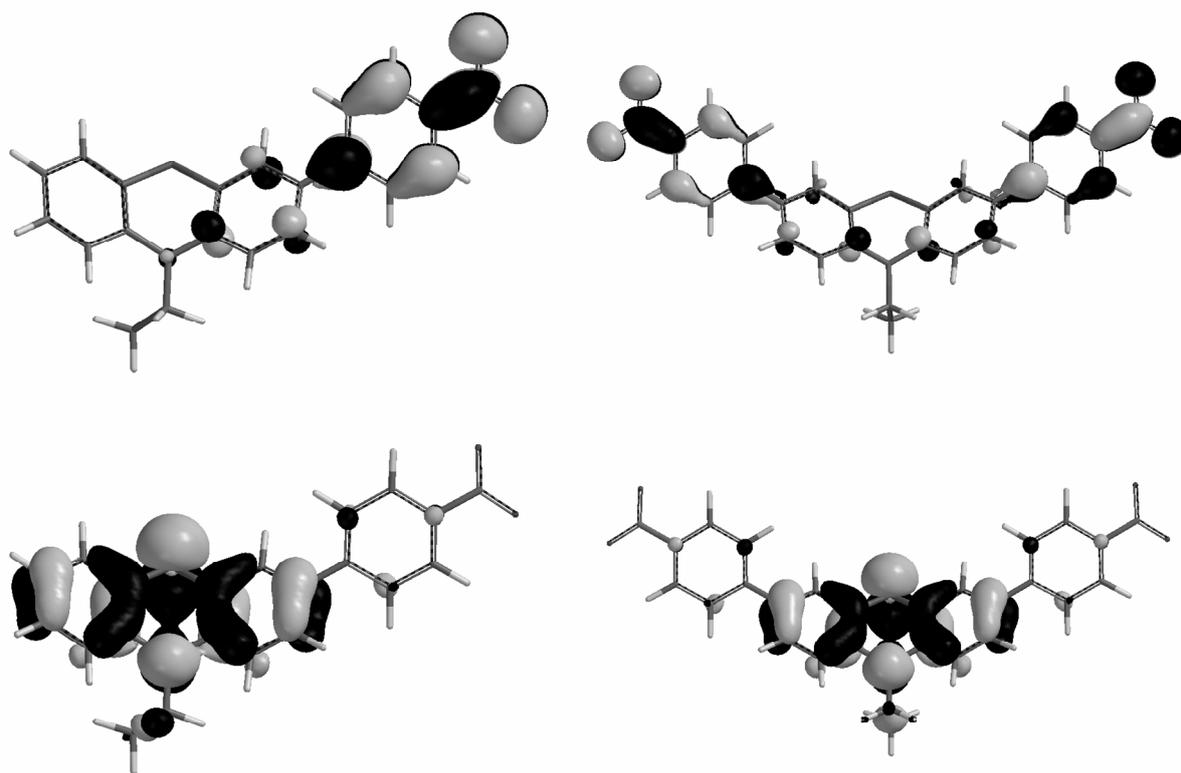


Abbildung 4.34: LUMO (oben) und HOMO (unten) der *para*-nitrophenyl-substituierten Phenothiazine **65** (links) und **72** (rechts). Der Hexylrest wurde zur Vereinfachung gegen einen Ethylrest ausgetauscht.

Für die pyridyl- und pyrimidylsubstituierten Derivate **68** bis **70** und **75** bis **78** haben die Daten der Emissionsspektroskopie zusätzliche Aussagekraft. Während die Wellenlängen der Fluoreszenz bei Pyridinderivaten um 495 nm und bei Pyrimidinderivaten um 510 nm liegen, unterscheiden sich die Quantenausbeuten Φ_f beträchtlich. Die Phenothiazine mit 4-Pyridylresten **68** und **75** und 3-Pyridylresten **76** erreichen nur Quantenausbeuten unter 10 %, wogegen die Derivate mit 2-Pyridylresten **69** und **77** Fluoreszenzquantenausbeuten von 21 bis 24 % erzielen und die 2-pyrimidylsubstituierten Verbindungen **70** und **78** diese Werte mit 38 und 49 % nahezu verdoppeln. Die besondere Effizienz, die durch die 2- bzw. 2,4-Positionierung der Stickstoffatome hervorgerufen wird, ist durch die konformative Koplanarität der Substituenten zum Phenothiazinsystem bedingt. Während sich die 3- und 4-substituierten Pyridylreste ähnlich einfachen Phenylresten aus der Ebene drehen, führt der geringere sterische Anspruch der Stickstoffatome in 2-Stellung zu einer koplanaren Ausrichtung des Akzeptors zur Donoreinheit. Besonders bei den Verbindungen **70** und **78** besitzen die längstwellig angeregten HOMO-LUMO-Übergänge starken Charge-Transfer-Charakter (Abbildung 4.35) und werden so für Absorption und Emission effizienter.

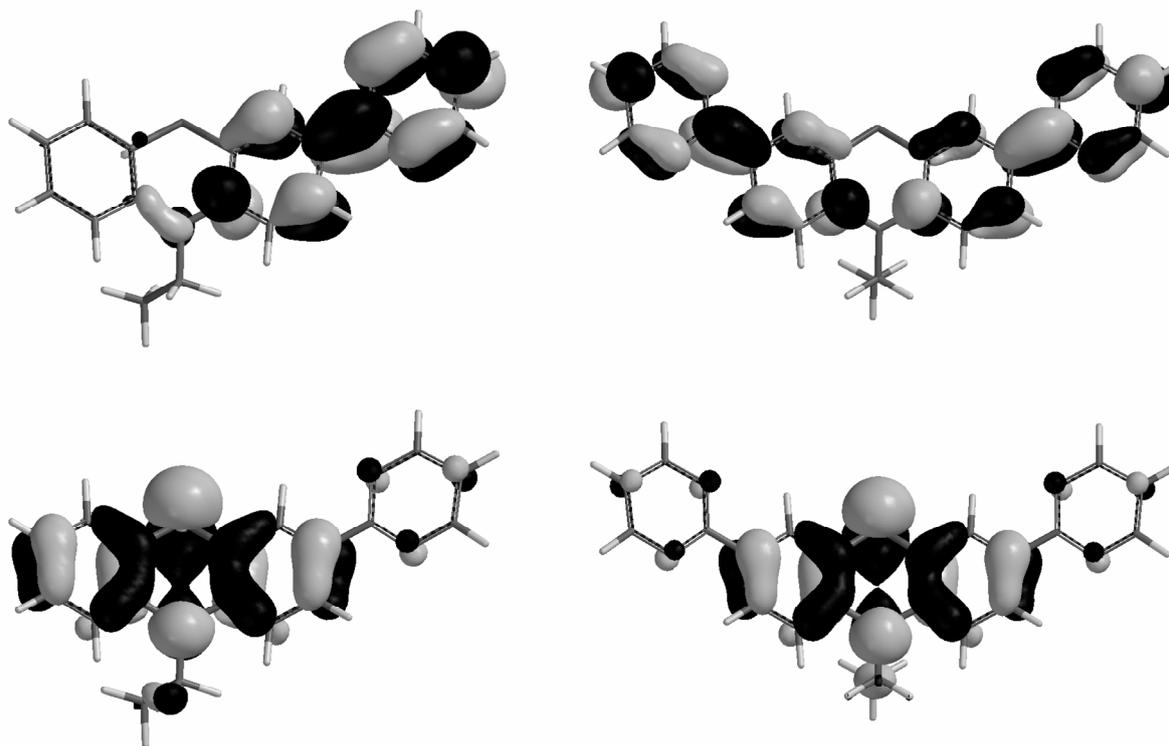
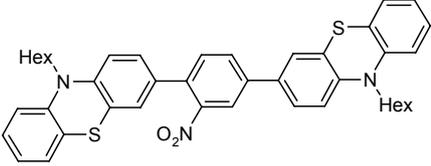
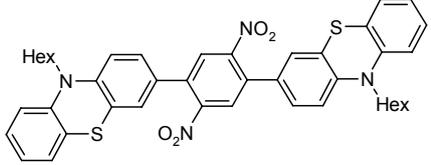


Abbildung 4.35: LUMO (oben) und HOMO (unten) der pyrimidyl-substituierten Phenothiazine **70** (links) und **78** (rechts). Der Hexylrest wurde zur Vereinfachung gegen einen Ethylrest ausgetauscht.

Bei Pyridyl- und Pyrimidylderivaten der 3-substituierten Systeme **68** bis **70** korrelieren bei DFT-Berechnungen^[188] die Emissionsmaxima lediglich mit den LUMO-Energien ($\lambda_{\max, \text{em.}} [\text{cm}^{-1}] - \text{LUMO} [\text{eV}]; r^2 = 0.981$), jedoch weder mit der HOMO-LUMO-Lücke (Anregungsenergie; $r^2 = 0.414$), noch mit dem HOMO (Halbstufenpotential; $r^2 = 0.003$). Die Emissionsmaxima der korrespondierenden 3,7-disubstituierten Systeme **75**, **77** und **78** korrelieren nur mäßig mit den LUMO-Energien ($\lambda_{\max, \text{em.}} [\text{cm}^{-1}] - \text{LUMO} [\text{eV}]; r^2 = 0.768$). Dies kann so interpretiert werden, daß der für das Fluoreszenzverhalten verantwortliche S_1 -Zustand der weniger symmetrischen Systeme **68** bis **70** durch einen starken Zuwachs an Dipolmoment gegenüber dem Grundzustand charakterisiert ist.^[186] Demzufolge kann auch das Emissionsverhalten stark von der Polarität des Lösungsmittels abhängen.

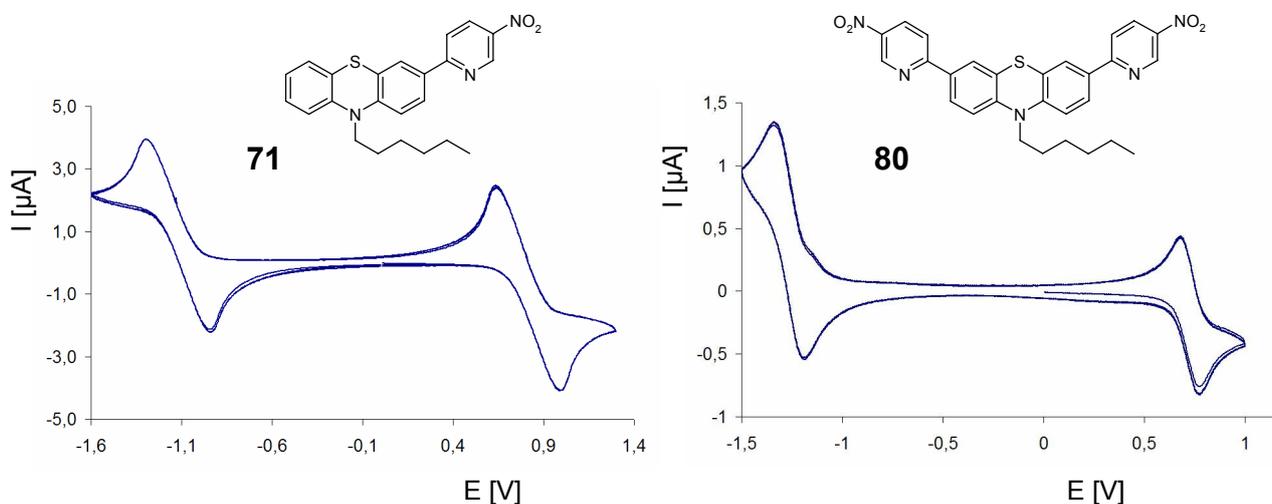
Während die Halbstufenpotentiale von Substituenten mit Akzeptorcharakter anodisch verschoben werden, sind die Potentiale der Verbindungen **81** und **82** mit den donorsubstituierten Resten kathodisch verschoben (Tabelle 4.15). Mit Hilfe geeigneter Substituenten in 3- und 7-Position läßt sich demnach das Halbstufenpotential der Oxidation zum Radikalkation des Phenothiazins über einen Bereich von 0.34 V mit Hilfe von leicht verfügbaren Substituenten justieren.

Tabelle 4.15: Elektrochemische Daten akzeptorverbrückter *N*-Hexyl-phenothiazine in CH₂Cl₂, *T* = 20 °C.

Substanz	Struktur	CV	UV/Vis
		$E_{1/2}$ [V]	λ_{max} [nm]
83		0.750, -1.280	243
			267
			365
84		0.800, -0.975_{n. rev.}	242
			266
			316
			428

Bei den verbrückten Phenothiazinen **83** und **84** kann cyclovoltammetrisch keine Differenzierung zwischen den Oxidationen der beiden *N*-Hexyl-phenothiazinGrundkörper getroffen werden (Tabelle 4.15). Damit repräsentieren die Halbstufenpotentiale jeweils einen zwei-Elektronenübergang $E_{1/2}^{0/+2}$. Die Lage der Phenothiazin-Halbstufenpotentiale wird klar durch die Substitution der verbrückenden Phenyleinheit anodisch verschoben. Dementsprechend wird die reversible Reduktion des Nitophenylrestes kathodisch verschoben ($E_{0}^{0/-1}$ Nitrobenzol = -1.147 V), was auf den Donorcharakter des Phenothiazins zurückzuführen ist.

Die reversiblen Oxidationen von sowohl Phenothiazin- als auch Nitrophenyleinheiten können durch die unterschiedliche Intensität von Ein- oder Zweielektronenübergängen im Cyclovoltammogramm eindeutig den Redoxzentren zugeordnet werden (Abbildung 4.36/Abbildung 4.37)

**Abbildung 4.36:** Cyclovoltammogramme der Verbindungen **71** und **79** in einer 0.05 M Lösung von NBu₄PF₆ in Dichlormethan, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode vs. Ag/AgCl, ν = 250 mV/s, *T* = 20 °C.

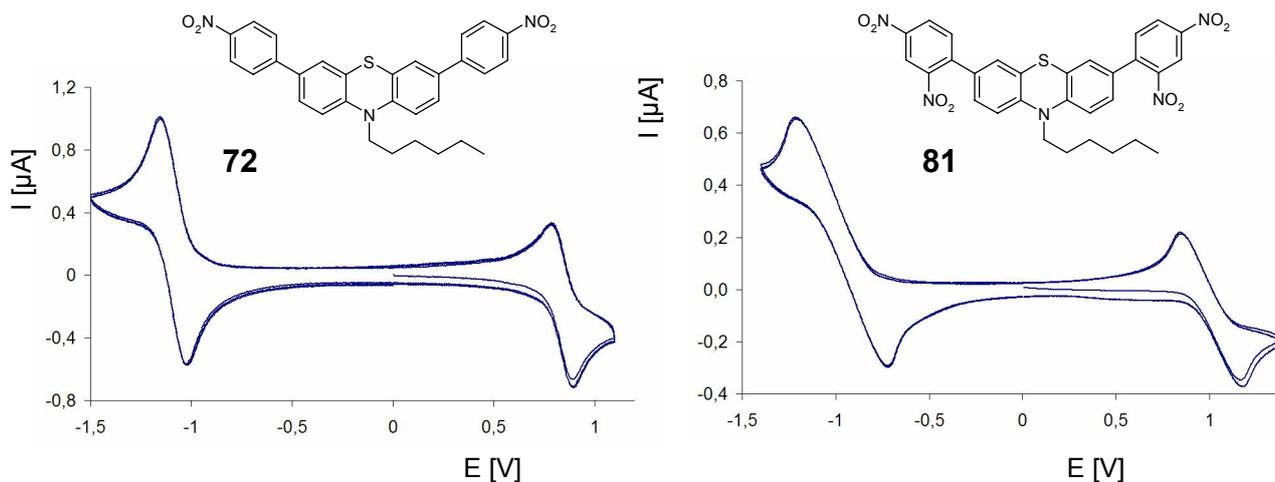


Abbildung 4.37: Cyclovoltammogramme der Verbindungen **72** und **80** in einer 0.05 M Lösung von NBu_4PF_6 in Dichlormethan, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode vs. Ag/AgCl , $\nu = 250 \text{ mV/s}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Im Vergleich zu den unsubstituierten Verbindungen *N*-Hexyl-phenothiazin (**20**) und Nitrobenzol mit ihren Halbstufenpotentialen $E_{1/2}^{0/+1} = 0.718 \text{ V}$ und $E_{1/2}^{0/-1} = -1.147 \text{ V}$, sind bei den kombinierten Systemen das Oxidationspotential des Phenothiazins deutlich anodisch und das Reduktionspotential des Nitrobenzols kathodisch verschoben. Die monosubstituierten Systeme **68** bis **71**, die disubstituierten Systeme **72** bis **82** und die verbrückten Systeme **83** und **84** können daher als elektrochemisch amphotere push-pull-Chromophore bezeichnet werden, die bei relativ geringer Spannung Elektronen aufnehmen oder abgeben.^[189] Für Anwendungen im Bereich von molekularen Feldeffekttransistoren^[190] oder molekularen Gleichrichtern^[191] sind das sehr willkommene Eigenschaften. Außerdem steht damit ein System zur definierten Erzeugung von stabilen *N*-lokalisierten Radikalkationen im Phenothiazin über einen wählbaren Potentialbereich von $E = 0.550 \text{ V}$ bis $E = 0.900 \text{ V}$ für weitere Anwendungen zur Verfügung.

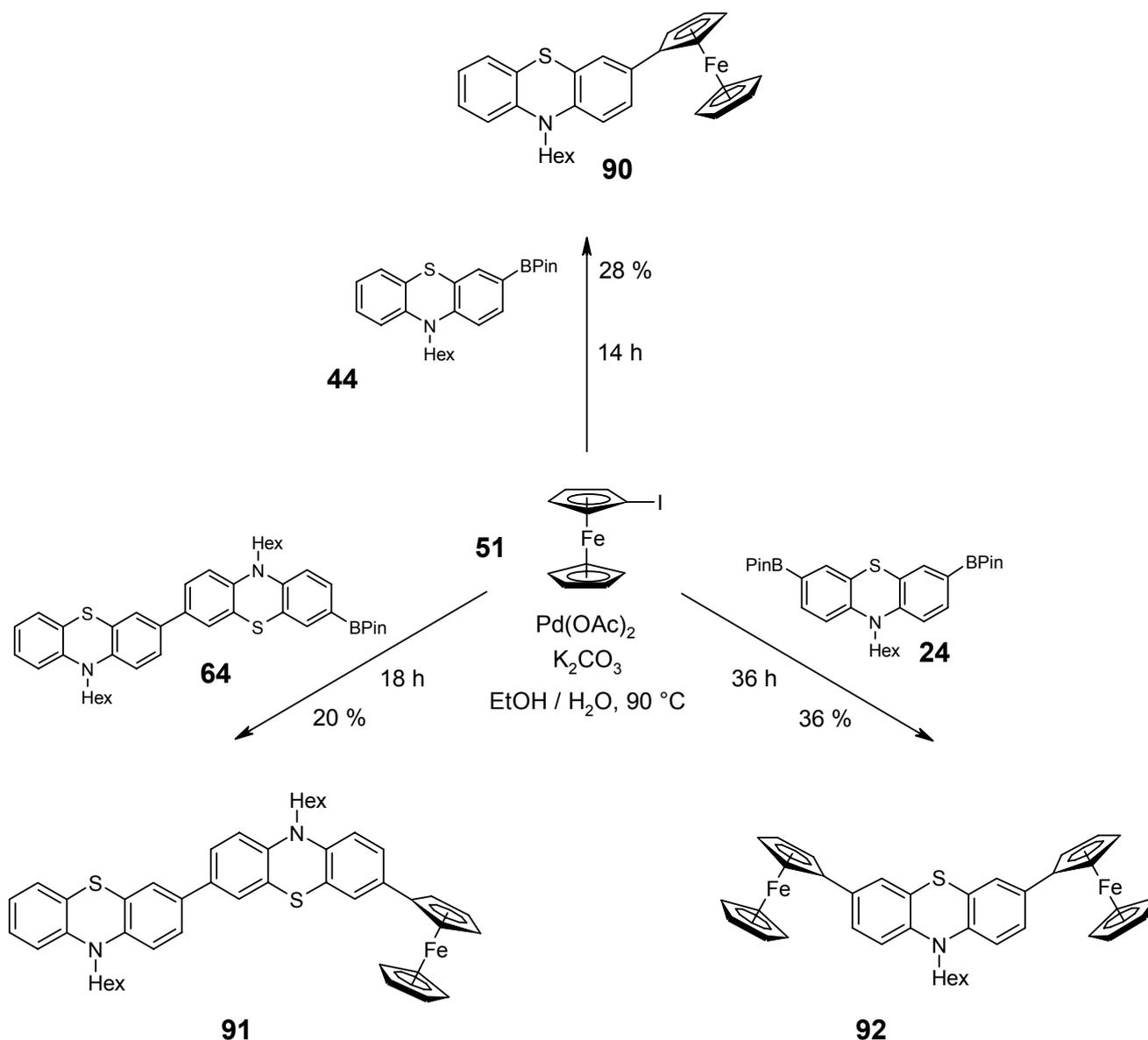
4.4 Ferrocen-Phenothiazin Hybridoligomere

Um die elektrochemischen Interaktionen zwischen den jeweils elektrochemisch gut untersuchten Verbindungen *N*-Hexyl-phenothiazin und Ferrocen zu studieren, werden Oligomere mit unterschiedlicher Anzahl an Redoxzentren aus den beiden Komponenten aufgebaut. Diese redoxaktiven Hybridoligomere werden elektrochemisch durch Cyclovoltammetrie untersucht. Während Ferrocen bei vielen Anwendungen nur über einen Cyclopentadienyling (Cp) in ein Redoxsystem eingebunden ist, erfolgt hier die Substitution sowohl an nur einem Cp-Ring als auch an beiden Cp-Ringen. Für die elektrochemische Untersuchung ist dabei vor allem von Interesse, ob und in welchem Ausmaß die am Ferrocen befindlichen *N*-Hexyl-phenothiazinylsubstituenten zu elektronischer Kommunikation neigen.

4.4.1 Synthese

Mit der Verfügbarkeit unterschiedlicher Boronsäurepinacolester des *N*-Hexyl-phenothiazins in Form von den einfach boronierten Verbindungen **44** und **64** und der zweifach substituierten Verbindung **24** ist es zweckmäßig, das Ferrocen als Halogenkomponente einzusetzen, um Deborylierung des noch elektronenreicheren Ferrocen zu vermeiden. Für die Darstellung des benötigten 1-Iodferrocens (**51**) und 1,1'-Diodferrocens (**95**) wird die dilithiierte Verbindung **50** entweder mit Wasser und Iod asymmetrisch substituiert (Schema 4.8) oder mit zwei Äquivalenten Iod umgesetzt.

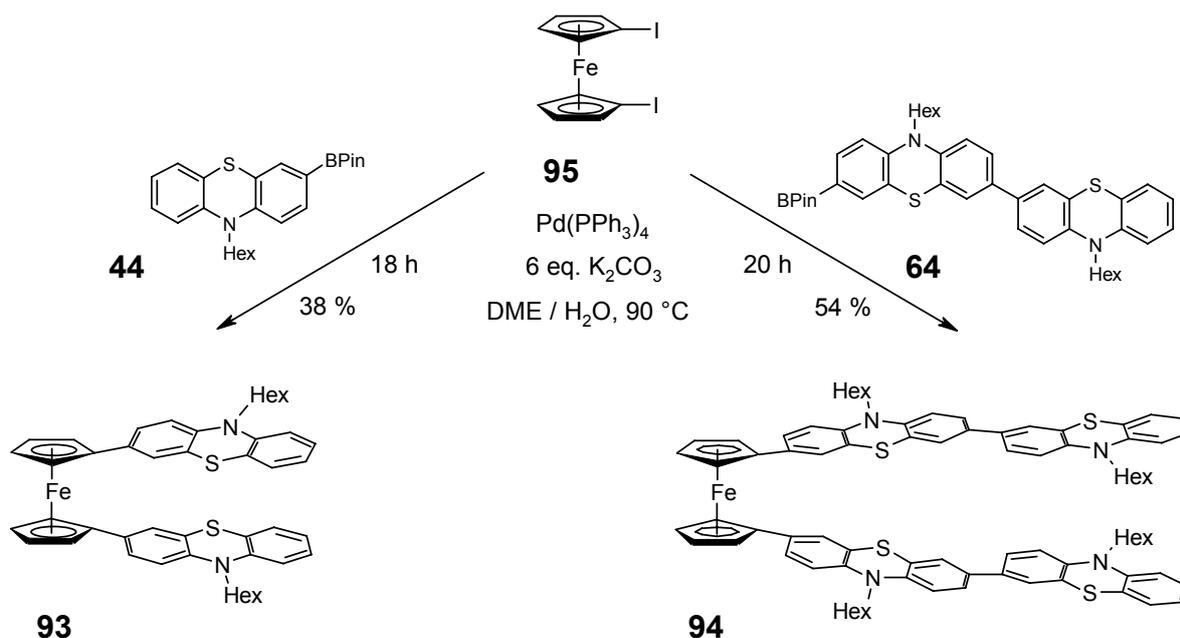
Für die Synthese der unterschiedlichen Ferrocenyl-*N*-hexyl-phenothiazine erweist sich die Arbeit mit 1-Iodferrocen (**51**) als wesentlich schwieriger als die Arbeit mit der 1,1'-disubstituierten Verbindung **95**. Bei Umsetzungen von **51** mit den entsprechenden *N*-Hexyl-phenothiazinen unter den Standardbedingungen für Suzuki-Kreuzkupplungsreaktionen, DME/Wasser, Kaliumcarbonat und Pd(PPh₃)₄ als Katalysator, konnten jeweils nur Spuren der erwünschten Produkte isoliert werden. Mit einer modifizierten Synthese^[192] (Schema 4.18) können unter ligandenfreien Bedingungen in Ethanol/Wasser mit Kaliumcarbonat und Palladiumacetat als Katalysator moderate Ausbeuten erzielt werden.



Schema 4.18: Synthese von ferroceneterminierten *N*-Hexyl-phenothiazinhybridoligomeren.

Die einfach ferrocensubstituierten *N*-Hexyl-phenothiazine **90** und **91** sind hochviskose, harzartige Substanzen, während die zweifach ferrocensubstituierte Verbindung **92** ein Pulver ist. Alle Verbindungen sind orange bis dunkelorange gefärbt.

Die 1,1'-ferrocenverbrückten *N*-Hexyl-phenothiazine **93** und **94** wurden als Feststoffe erhalten, wobei **93** zur Kristallisation gebracht werden konnte. Das Pentamer **94** erstarrt glasartig, ähnlich den homogenen *N*-Hexyl-phenothiazin-Oligomeren. Die Synthese der zweifach substituierten Ferrocene aus 1,1'-Diodoferrocen (**95**) erfolgt nach der Standardmethode für Suzuki-Kreuzkupplungsreaktionen in mittleren bis guten Ausbeuten (Schema 4.19).



Schema 4.19: Synthese von ferrocenzentrierten *N*-Hexyl-phenothiazinhybridoligomeren.

4.4.2 Strukturaufklärung

Zur Strukturaufklärung durch NMR-Spektroskopie werden die ferrocensubstituierten *N*-Hexyl-phenothiazinverbindungen in Aceton [D_6] gelöst. Neben den bekannten Signalen für die alkylierten Phenothiazine tragen vor allem die Cyclopentadienylsignale der Ferroceneinheiten zur Strukturaufklärung bei. Im ^1H -NMR-Spektrum liegen diese Signale zwischen δ 4.0 und 4.7. Die unsubstituierten Cp-Ringe der Verbindungen **90**, **91** und **92** erscheinen als scharfes Singulett zwischen δ 4.03 und 4.05, während die einfach substituierten Cp-Ringe als zwei Signalsätze in Form von Pseudotriplets bei δ 4.4 bis 4.6 und 4.7 in Erscheinung treten. Dementsprechend treten bei den 1,1'-disubstituierten Ferrocenverbindungen **93** und **94** lediglich zwei Sätze von Pseudotriplets von δ 4.1 bis 4.3 und 4.3 bis 4.5 auf. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen die Signale der Cp-Kohlenstoffatome im Bereich von δ 66.0 bis 75.7 und können mittels DEPT-Experimenten CH-Gruppen bzw. quartären Kohlenstoffatomen zugeordnet werden.

Mit Hilfe von (FAB⁺)- und MALDI-TOF-Massenspektrometrie kann bei allen Verbindungen die jeweilige Molekülmasse als Hauptsignal erhalten werden. Die Verbindungen zeigen einen nur sehr begrenzten durch α -Spaltung bedingten Verlust der Hexylketten.

Die Röntgenkristallstrukturanalyse der Triade **93** zeigt die mit 141.3° und 142.6° relativ stark gefalteten Phenothiazingrundkörper mit dem inneren Phenylring in einem

Torsionswinkel von 23.4° bzw. 23.3° aus der Ebene der Cp-Ringe gedreht (Abbildung 4.38). Im Kristallgitter nimmt die Verbindung die C_2 -*syn*-Konformation ein, bei der die Phenothiazineinheiten übereinander zu liegen kommen. Die inneren Phenylringe erreichen dabei mit einem kleinen interplanaren Winkel von 7.4° nahezu Koplanarität. Mit Abständen zwischen 3.5 und 3.9 \AA zwischen den beiden nahezu parallelen Phenylringen ist damit eine Wechselwirkung in Form von π -Stacking anzunehmen.

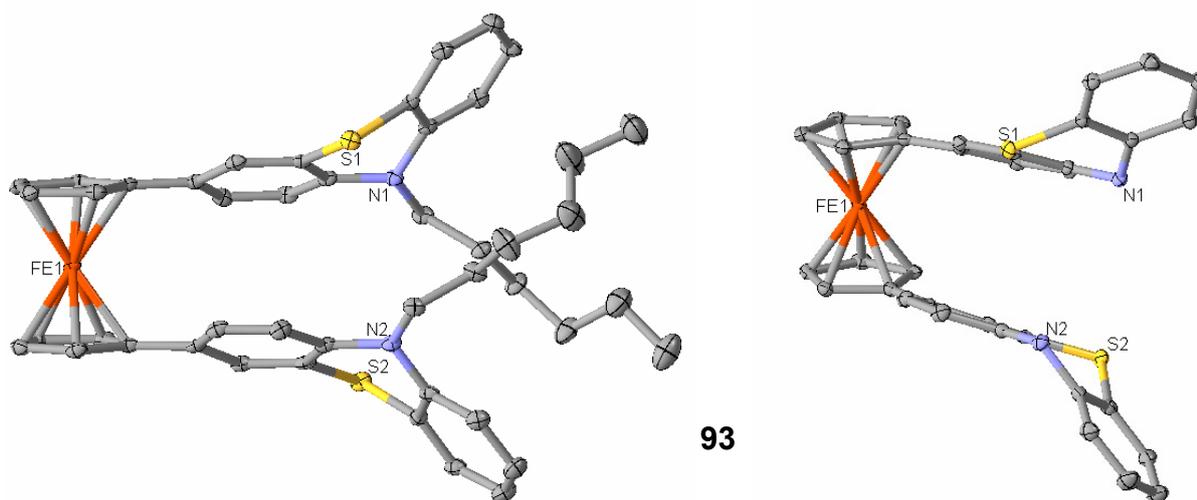


Abbildung 4.38: ORTEP-Plot der Kristallstruktur von **93** in Seitenansicht und Parallelansicht zu den Phenylringen des *N*-Hexyl-phenothiazins. Zur Verdeutlichung der Struktur wird auf die Darstellung der Wasserstoffatome bzw. der Hexylketten verzichtet.

4.4.3 Elektronische Wechselwirkungen

Bei den elektrochemischen Untersuchungen kann klar zwischen den Redoxereignissen unterschieden werden, die von den Grundkörpern Ferrocen und *N*-Hexyl-phenothiazin ausgehen (Tabelle 4.16). Die Halbstufenpotentiale der Grundkörper liegen für die erste Oxidation bei 0.450 V beim Ferrocen und bei 0.718 V beim *N*-Hexyl-phenothiazin. Durch cyclovoltammetrische Messungen werden die gegenseitigen Einflüsse der Redoxsysteme untersucht, die durch die brückenlose Verknüpfung entstehen. Da für die Vermessung von ferrocenhaltigen Verbindungen der gängige Standard Ferrocen nicht verwendet werden kann, wurde zur Normierung 9,10-Diphenylanthracen (dpa) verwendet.

Tabelle 4.16: Halbstenpotentiale von Ferrocen-*N*-Hexyl-phenothiazin-Oligomeren mit dpa als Standard, aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 20°C.

Nr.	Substanz Redoxzentren	Fc-	1. PT-	2. PT-	3. PT-
		Oxidation	Oxidation	Oxidation	Oxidation
		$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$
90	Fc-PT	0.450	0.820	-	-
92	Fc-PT-Fc	0.450 ^[a]	0.920	-	-
91	PT-PT-Fc	0.440	0.690	0.870	-
93	PT-Fc-PT	0.390	0.740	0.920	-
94	PT-PT-Fc-PT-PT	0.390	0.660 ^[a]	0.860	0.980
	Fc	0.450	-	-	-
20	PT	0.718	-	-	-

^[a] Zweielektronenoxidation

Die erste Oxidation findet stets am Ferrocen statt. Der Einfluß des *N*-Hexyl-phenothiazins auf das Redoxverhalten des Ferrocens ist dabei relativ gering. Bei den einfach substituierten Ferrocenen **90**, **91** und **92** ist keine oder nur eine sehr geringe, bei den zweifach substituierten Verbindungen **93** und **94** eine leichte kathodische Verschiebung zu beobachten.

Der sehr geringe elektronische Einfluß des *N*-Hexyl-phenothiazins auf das Oxidationsverhalten des Ferrocens läßt sich durch die für die elektronische Wechselwirkung hinderliche Drehung des *N*-Hexyl-phenothiazins aus der Ebene des Cp-Ringes erklären. Durch die reduzierte Überlappung der π -Orbitale halten sich positive mesomere Effekte und negative induktive Effekte des heteroaromatischen Restes die Waage. Bei den 1,1'-disubstituierten Ferrocenen **93** und **94** wirkt die Wechselwirkung der beiden nahezu parallel angeordneten Phenylringe des *N*-Hexyl-phenothiazins der Torsion entgegen, so daß hier eine stärkere mesomere Wechselwirkung möglich wird, was eine kathodische Verschiebung der Ferrocenoxidation zur Folge hat.

Da über das Phenothiazin kaum elektronische Kommunikation möglich ist, findet bei der zweifach ferrocensubstituierten Verbindung **92** die Oxidation der beiden endständigen Ferrocene simultan als Zweielektronenoxidation statt (Abbildung 4.39). Der Phenothiazin-Grundkörper wirkt bei dieser Verbindung als Isolator, durch den die beiden Metallocenkörper elektronisch entkoppelt werden.

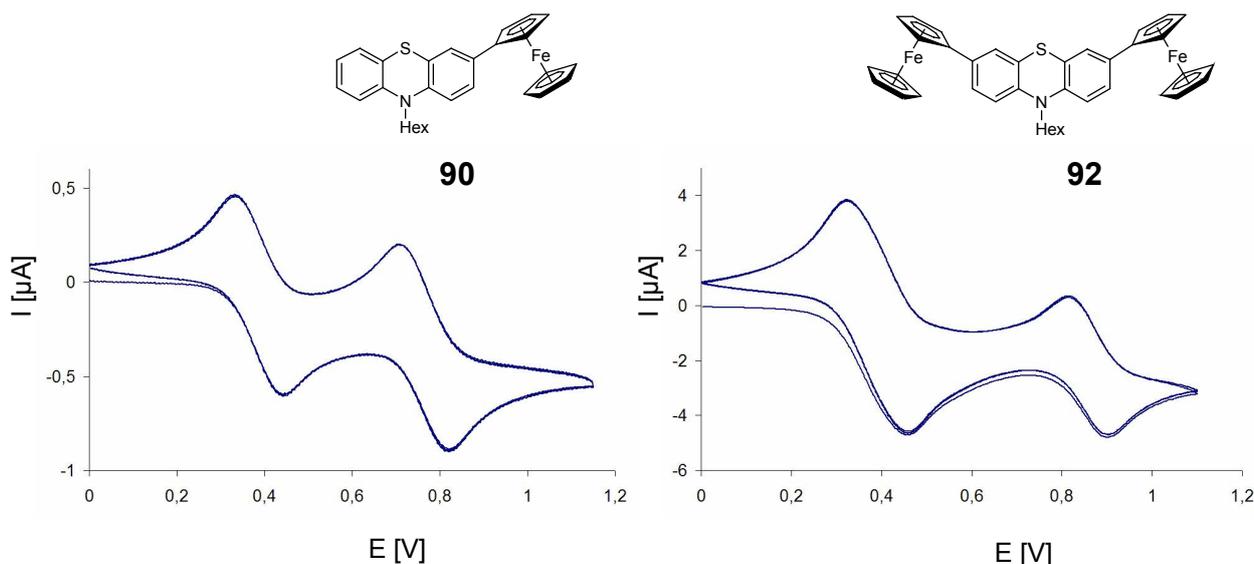


Abbildung 4.39: Cyclovoltammogramme der Verbindungen **90** und **92** in einer 0.05 M Lösung von NBu_4PF_6 in Dichlormethan, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode vs. Ag/AgCl , $\nu = 250 \text{ mV/s}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die Oxidationen der *N*-Hexyl-phenothiazine sind im Cyclovoltammogramm von den Ferrocenoxidationen deutlich anodisch verschoben. Im Gegensatz zu denen der Ferrocene, sind die Oxidationen der Phenothiazinkörper in den Hybridoligomeren **90** bis **94** teilweise sehr deutlich von der der Basisverbindung *N*-Hexyl-phenothiazin verschoben. Die Wechselwirkungen finden nun mit dem bereits oxidierten Ferrocenium-Ion statt, mit dem eine intensivere Interaktion beobachtet werden kann. Bei den Verbindungen **90** und **92** lässt sich beobachten, wie sich die Beiträge der Ferrocensubstituenten zur anodischen Verschiebung addieren, pro Ferrocensubstituent erhöht sich das Potential der zweiten Oxidation um ca. 0.10 V (Abbildung 4.39).

DFT-Berechnungen^[193] zeigen eine deutliche Lokalisierung der HOMO und HOMO-1 Orbitalkoeffizienten bei der Diade **90** im Ferrocenteil, erst das HOMO-2 ist hauptsächlich phenothiazinzentriert (Abbildung 4.40). Die Überlappung der π -Orbitale zwischen Ferrocen und Phenothiazin ist bei den einfach substituierten Ferrocenen **90**, **91** und **92** gehindert, was zu einer ersten ferrocenzentrierten Oxidation im Bereich der normalen Ferrocen-Oxidation führt. Die Wechselwirkungen mit dem Ferrocenium-Ion führen zu einer starken Konzentration der HOMO-1 Orbitalkoeffizienten auf der Seite des Ferroceniums und der anodischen Verschiebung der Oxidation. An den Berechnungen wird insbesondere deutlich, wie durch konformative Änderungen die geringe elektronische Kommunikation bei der neutralen Verbindung **90** zu einer guten Wechselwirkung zwischen Ferrocenium-Ion und Phenothiazin im Falle des Radikalkations **90**^{•+} gewandelt wird.

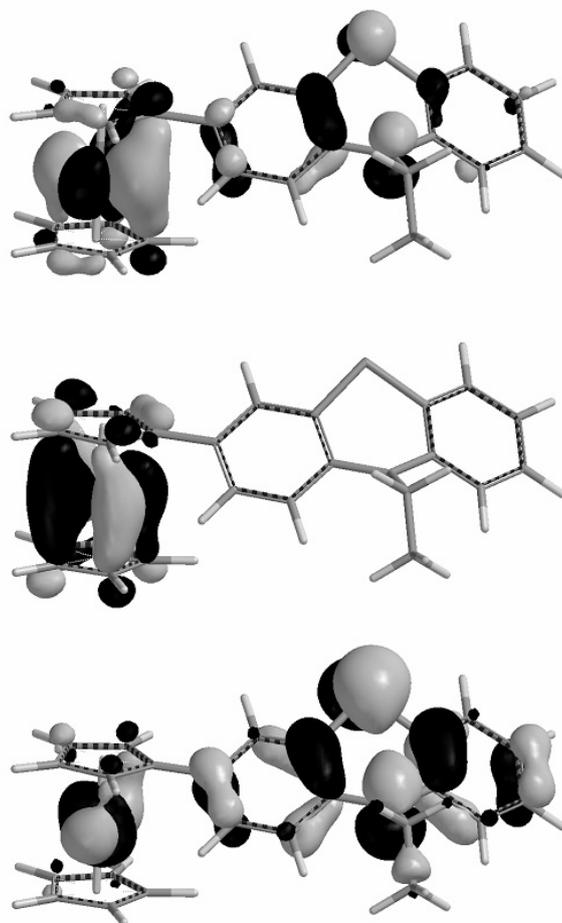


Abbildung 4.40: HOMO (oben, -4.523 eV), HOMO-1 (mitte, -4.610 eV) und HOMO-2 (unten, -4.770 eV) der Diade **90**, ermittelt durch DFT-Berechnungen. Der Hexylrest wurde zur Vereinfachung gegen einen Ethylrest ausgetauscht.

Die anodische Verschiebung der ersten Phenothiazinoxidation fällt bei der 1,1'-disubstituierten Verbindung **93** mit 0.02 V eher gering aus, da die Phenothiazinsubstituenten durch das π -Stacking in der Bewegung stark eingeschränkt sind und die positive Ladung des Ferrocenium-Ions so besser stabilisiert werden kann.

Bei den Oligomeren mit mehr als einer Phenothiazineinheit, **91**, **93** und **94**, werden für die einzelnen Phenothiazingrundkörper auch diskrete Oxidationsereignisse beobachtet. Die elektronische Kommunikation zwischen den Redoxzentren kann am Vergleich zwischen den Triaden **91** und **93** verdeutlicht werden (Abbildung 4.41). Bei der Verbindung **91** kann die Kommunikation zwischen den Redoxeinheiten nur entlang der Molekülachse erfolgen, dabei werden die drei Redoxzentren in der Reihenfolge Ferrocen - terminales Phenothiazin - zentrales Phenothiazin oxidiert. Bei der ferrocenzentrierten Verbindung **93** muß dagegen eine Kommunikationsbarriere in Form des Ferrocenium-Ions überwunden werden. In diesem Fall kann die Kommunikation nur durch through-space-Wechselwirkungen in Form von π -Stacking erfolgen. Das führt zu zwei diskreten Redoxwellen im Cyclovoltammogramm für die beiden *N*-Hexyl-phenothiazineinheiten. Interessant ist dabei, daß sich die Form der

Spektren deutlich unterscheidet, obwohl die Halbstufenpotentiale der *N*-Hexyl-phenothiazin-einheiten beider Verbindungen um jeweils 0.18 V verschoben sind. Die Redoxwellen der Verbindung **93** sind wesentlich deutlicher ausgebildet als die der direkt verbundenen Spezies **91**, was für eine bessere Kommunikation zwischen den Redoxzentren durch π -Stacking spricht.

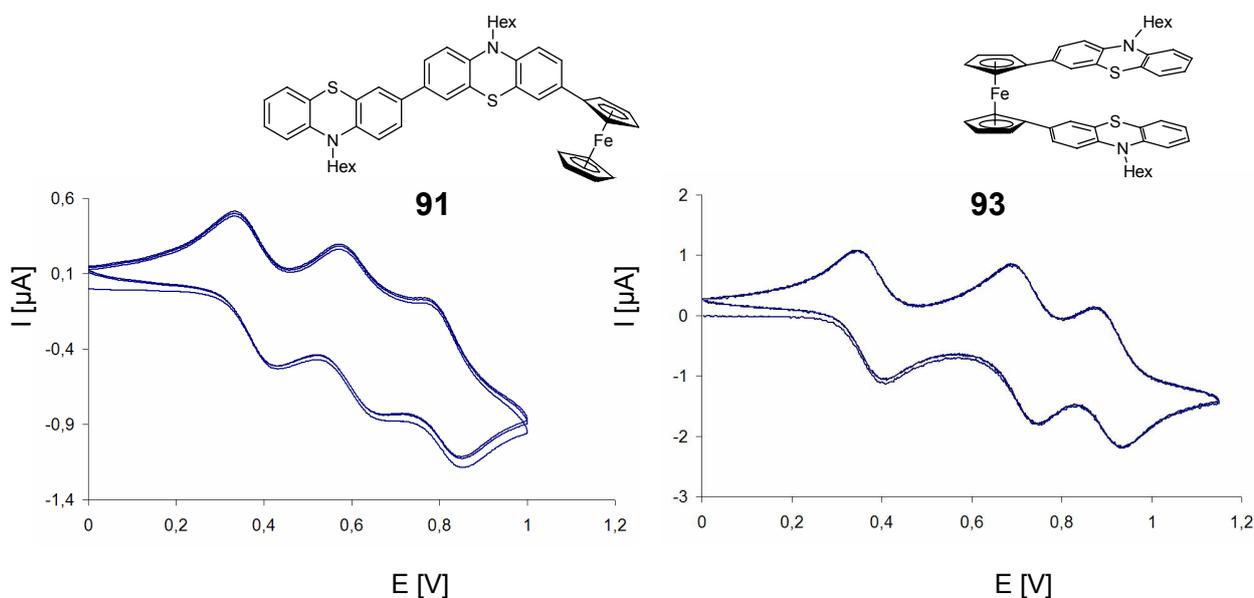


Abbildung 4.41: Cyclovoltammogramme der Verbindungen **91** und **93** in einer 0.05 M Lösung von NBu_4PF_6 in Dichlormethan, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode vs. Ag/AgCl, $\nu = 250 \text{ mV/s}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Das im Vergleich zu der einfach substituierten Verbindung **90** veränderte Oxidationsverhalten der Triade **93** lässt sich auch mit Hilfe der elektronischen Struktur erklären. DFT-Berechnungen^[193] belegen eine höhere thermodynamische Stabilität der $\text{C}_2\text{-syn}$ -Konformation gegenüber der *anti*-Konformation von Triade **93**. Die so induzierte Koplanarität führen zu einer verbesserten Überlappung der π -Orbitale von Phenothiazin und Ferrocen und der kathodisch verschobenen Oxidation des Ferrocens. Das HOMO ist dabei nahezu vollständig auf das Ferrocen konzentriert (Abbildung 4.42). Für die Oxidation des Phenothiazins sind die Orbitalkoeffizienten des HOMO-1 sehr stark auf das über π -Stacking wechselwirkende Phenothiazinsystem konzentriert. Durch die dadurch erleichterte Stabilisierung der positiven Ladung des Ferrocenium-Ions ist die zweite Oxidation von **93** gegenüber den einfach substituierten Verbindungen **90** und **92** erleichtert. Das HOMO-2 ist nahezu ausschließlich auf das Ferrocenium-Ion beschränkt. Die starke Tendenz zur Lokalisierung der Orbitalkoeffizienten bei HOMO, HOMO-1 und HOMO-2 weisen auf die wesentlich erleichterte elektronische Kommunikation zwischen Ferrocen und Phenothiazin hin. Die Wechselwirkungen der Phenothiazineinheiten untereinander fixieren dabei das molekulare System derart, daß die Kommunikation der unterschiedlichen Redoxseinheiten Ferrocen und Phenothiazin unabhängig von deren Oxidationszustand bestehen bleibt.

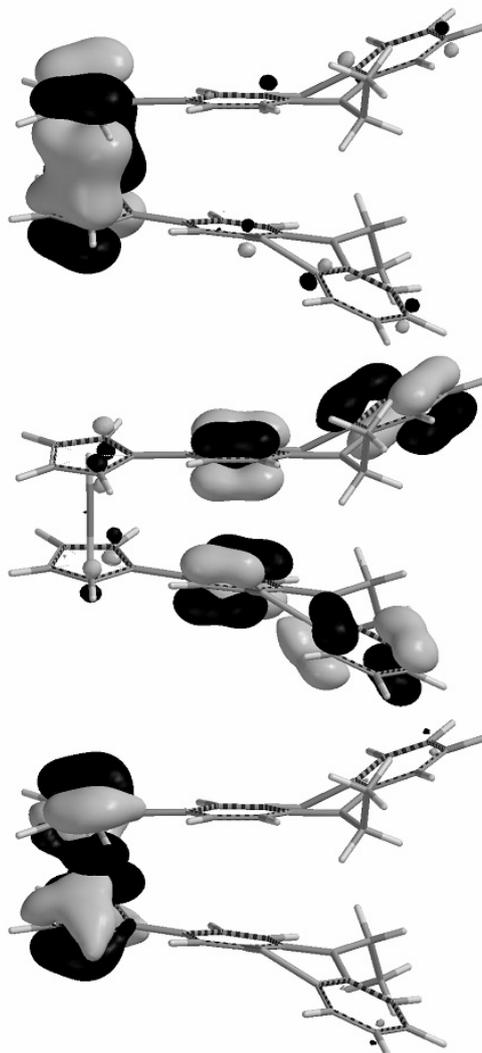


Abbildung 4.42: HOMO (oben, -4.006 eV), HOMO-1 (mitte, -4.214 eV) und HOMO-2 (unten, -4.338 eV) der Triade **93**, ermittelt durch DFT-Berechnungen. Der Hexylrest wurde zur Vereinfachung gegen einen Ethylrest ausgetauscht.

Die biphenothiazinylsubstituierten Verbindungen **91** und **94** zeichnen ein sehr eigenes Bild, da die erste Oxidation der *N*-Hexyl-phenothiazineinheiten im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung kathodisch verschoben ist. Die erste Oxidation am Phenothiazinsystem geschieht jedoch nicht am zum Ferrocen benachbarten, sondern am benachbarten *N*-Hexyl-phenothiazin, der jeweiligen Endgruppe. Die innere Phenothiazineinheit kann dabei Elektronendichte auf das äußere System übertragen, das sich damit bei der Oxidation ähnlich einer *N*-Hexyl-phenothiazindiade^[65] ($E_{1/2}^{0/+1} = 0.642$ V) verhält und auch vergleichbare Werte hervorbringt. Die letzte Oxidation der Triade **91** findet an der zentralen Phenothiazineinheit statt.

Mit diesen Erkenntnissen läßt sich das komplexe Cyclovoltammogramm der Tetrade **94** erklären (Abbildung 4.43).

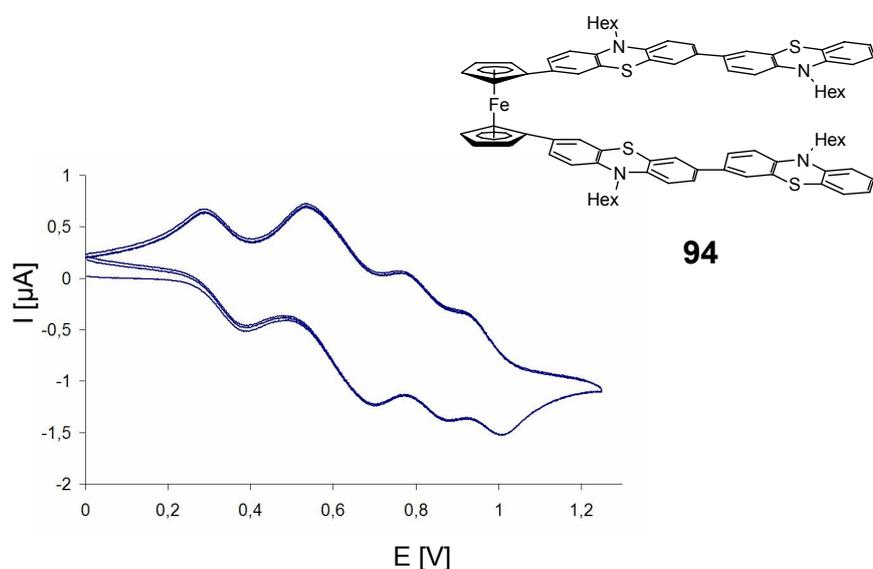


Abbildung 4.43: Cyclovoltammogramm der Verbindung **94** in einer 0.05 M Lösung von NBu_4PF_6 in Dichlormethan, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode vs. Ag/AgCl , $\nu = 250 \text{ mV/s}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Nach der Einelektronenoxidation des 1,1'-disubstituierten Ferrocens, die wegen der Wechselwirkung mit den benachbarten Zentren leicht kathodisch verschoben ist, folgt eine entkoppelte Zweielektronenoxidation, die auf die zur elektronischen Kommunikation nicht fähigen endständigen *N*-Hexyl-phenothiazine zurückzuführen ist. Deren leichte kathodische Verschiebung ist mit einem Verhalten der Biphenothiazinylreste analog zu **91** zu erklären. Die abschließenden beiden Redoxwellen rühren von den beiden zum Ferrocen benachbarten *N*-Hexyl-phenothiazinen her, die durch den Raum über π -Stacking wechselwirken.

4.5 Oligomere

Monodisperse Oligomere können je nach Verwendung auf unterschiedlichem Weg zur Verfügung gestellt werden. Bei dem Bedarf von kleinen Mengen kann die Synthese eines Oligomeregemisches in einer Polymerisationsreaktion sinnvoll sein, aus dem dann einzelne Fraktionen monodisperser Verbindungen isoliert werden. Diese Vorgehensweise führt sehr schnell zu einer hohen Anzahl von unterschiedlichen Oligomeren, ist jedoch apparativ sehr aufwendig und führt nur zu sehr geringen Mengen an verwendbarem Material. Die gezielte Synthese der einzelnen Vertreter aus einer homologen Reihe einer Verbindungsklasse ist dagegen eine Vorgehensweise, die zu größeren Mengen der Zielsubstanzen führt, wobei hier ein beträchtlicher Aufwand bei der Bereitstellung der Vorstufen betrieben werden muß.

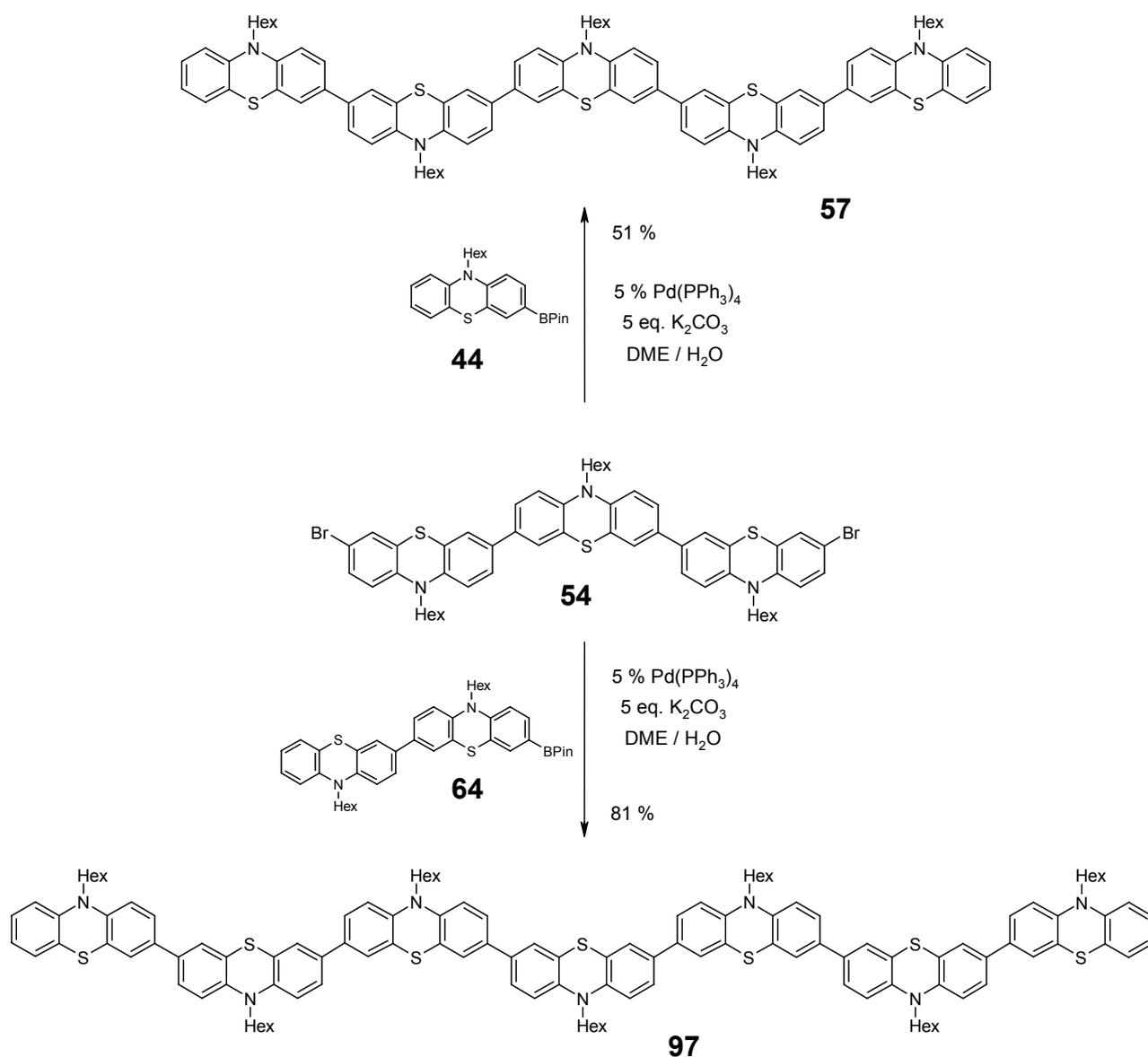
Die für die Klasse der Oligophenothiazine vorgesehenen Untersuchungen verlangen nach größeren Mengen monodisperser Oligomertypen. Allein für spektroskopische und elektrochemische Untersuchungen werden größere Mengen benötigt, als sie aus Isolaten gängiger HPLC-Anlagen gewonnen werden können. Durch die Entwicklung des modularen Systems zum Aufbau größerer *N*-Hexyl-phenothiazineinheiten steht ein Synthesekonzept zur Verfügung, mit dessen Hilfe größere Mengen an Oligomeren einer gewünschten Kettenlänge erhalten werden können.

Im Fokus der Arbeiten zu den Oligomeren des *N*-Hexyl-phenothiazins ist das elektrochemische Verhalten der Oligomere im Bereich der effektiven Konjugationslänge. Die Alkylkette als Substituent am Stickstoff in 10-Position wird dabei wegen der guten solvatisierenden Eigenschaften gewählt, wobei die Hexylkette diese Voraussetzung sehr gut erfüllt, ohne jedoch das molekulare Gewicht der einzelnen Monomereinheiten zu sehr zu erhöhen. Auf die Einführung von verzweigten Alkylketten wird verzichtet, um Stereozentren zu vermeiden und das untersuchte System vor zu großer Komplexität zu bewahren.

4.5.1 Synthese

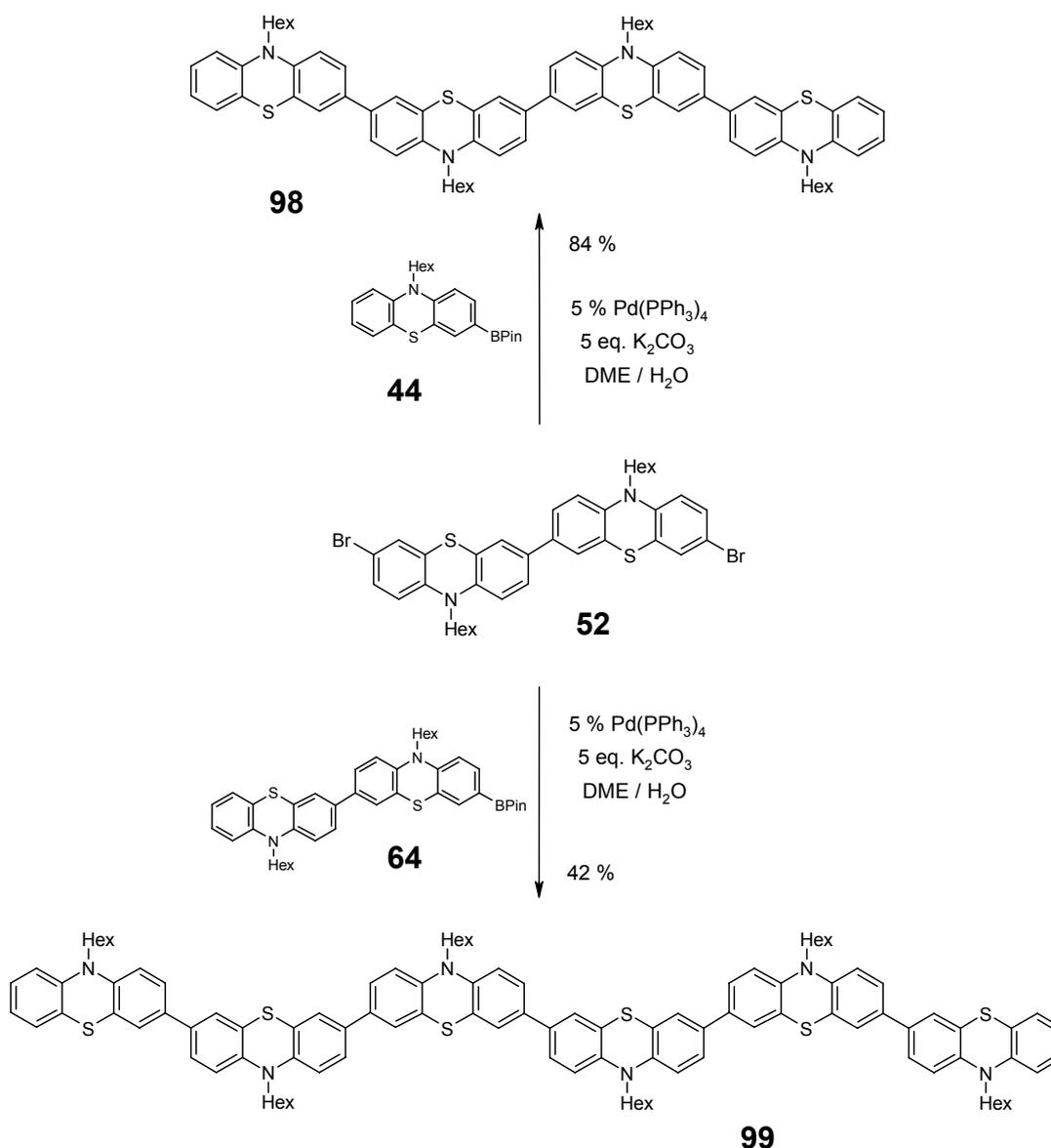
Für die Synthese der unsubstituierten *N*-Hexyl-phenothiazine werden nach dem Aufbau des Baukastensystems ein zweifach funktionalisierter Kernbaustein und zwei entsprechend einfach funktionalisierte Termini benötigt. Wegen der symmetrischen Verknüpfung der Termini mit dem Kernbaustein wird die Gerad- oder Ungeradzahligkeit des Oligomers durch den Kernbaustein vorgegeben.

Die ungeradzahligen Oligomere **57** und **97** lassen sich in guten Ausbeuten aus dem dibromierten Trimer **54** und je zwei Monomeren **44** oder **64** unter den klassischen Bedingungen der Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion darstellen (Schema 4.20). Bei den Synthesen von Oligomeren mit einer Kettenlänge von mehr als fünf Einheiten gelangt das Lösungsmittelsystem DME/Wasser an seine Grenzen. Die Produkte können in diesem System nicht vollständig in Lösung gehalten werden und sammeln sich als amorphes Präzipitat in der Reaktionsmischung. Für höhere Oligomere ist daher eine Synthese in Toluol/Wasser unter Phasentransferkatalyse oder THF/Wasser sinnvoll.



Schema 4.20: Synthese ungeradzahliger *N*-Hexyl-oligophenothiazine durch Suzuki-Kupplung.

Analog zu den ungeradzahligen Oligomeren werden die geradzahligen Oligomere in Form des Tetramers **98** und des Hexamers **99** aus dem dibromierten Dimer **52** aufgebaut (Schema 4.21). Bei allen Oligomeren lassen sich Spuren von oxidierten Verbindungen durch Waschen der gelösten Oligomere mit verdünnter Natriumsulfitlösung reduzieren.



Schema 4.21: Synthese geradzahliger *N*-Hexyl-oligophenothiazine durch Suzuki-Kupplung.

4.5.2 Spektroskopie und Strukturaufklärung

Nachdem die Verbindungen **57** bis **99** in CDCl₃ zur Zersetzung neigen, werden die NMR-Spektren in Aceton [D₆] angefertigt. Allgemein treffen die Aussagen zu der NMR-Spektroskopie des Baukastensystems in Kapitel 4.2.3 auch für die NMR-Spektroskopie der unsubstituierten *N*-Hexyl-phenothiazin-Oligomere zu. Durch die Symmetrie der Verbin-

dungen werden jedoch Unterschiede in der elektronischen Struktur der einzelnen *N*-Hexyl-phenothiazineinheiten deutlich. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erkennt man die Unterschiede an den Signalen der *N*-benachbarten Methylengruppe, die im Bereich von δ 3.7 bis 4.0 als Triplet in Erscheinung tritt. Nachdem sich die Elektronendichte im Oligomer in den inneren *N*-Hexyl-phenothiazineinheiten konzentriert, sind die Methylensignale der elektronenreichen zentralen *N*-Hexyl-phenothiazineinheiten leicht hochfeldverschoben. Bei dem relativ kleinen Trimer **63**^[65] und Tetramer **98** ist der Effekt nur durch eine Verbreiterung des Triplets zu bemerken. Bei dem Pentamer **57** und dem Hexamer **99** dagegen ist die Verschiebung des Signals der inneren *N*-Hexyl-phenothiazineinheit beim Pentamer **57** um 16.2 Hz und der beiden inneren Einheiten beim Hexamer **99** um 4.9 Hz sehr deutlich. Der Unterschied der beiden Oligomere beruht darauf, daß sich beim Pentamer **57** die Elektronendichte auf eine zentrale *N*-Hexyl-phenothiazineinheit konzentriert, während sie sich im Hexamer **99** auf die beiden symmetrischen zentralen Einheiten verteilt.

In den (FAB⁺)-Massenspektren erscheinen die für alle *N*-Hexyl-phenothiazine charakteristischen Molekülpeaks. Zusätzlich treten noch kleinere Signale, verursacht durch α -Spaltung der Hexylketten, auf.

Die *N*-Hexyl-phenothiazin-Oligomere wurden mittels GPC im Hinblick auf die Genauigkeit der Analyseverfahren für Phenothiazinverbindungen untersucht (Tabelle 4.17). Zur Charakterisierung werden Polystyrol (PST)- und Poly(*para*)phenylen (PPP)-Standards verwendet.

Tabelle 4.17: GPC-Auswertung der *N*-Hexyl-phenothiazin-Oligomere. Eluent THF, Flußrate 1.0 ml/min, $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$

Substanz		GPC-Auswertung [g/mol]						Berechnet [g/mol]
		PST-Standard			PPP-Standard			
Nr	n	M_n	M_w	M_p	M_n	M_w	M_p	
63	3	676.6	703.3	740.8	685.3	705.8	740.1	846.3
98	4	1038.9	1065.0	1086.4	996.0	1015.1	1034.2	1127.7
57	5	1392.7	1430.6	1467.3	1287.0	1313.7	1345.0	1409.1
99	6	1789.8	1833.1	1867.2	1602.2	1631.7	1660.3	1690.6
97	7	2261.1	2390.5	2296.6	1967.9	2053.2	1989.6	1972.0

Die Auswertung der GP-Chromatogramme nach dem PPP-Standard kommt der tatsächlichen Größe der Oligomere mit unter 9 % mittlerer Abweichung etwas näher als die Auswertung durch den PST-Standard mit 10 % mittlerer Abweichung. Die größten Differenzen zum

berechneten Molekulargewicht werden bei Verwendung des PST-Standards bei der Triade **63** mit bis zu 20 % und bei der Heptade **97** mit bis zu 21 % Differenz festgestellt. Durch die Verwendung des PST-Standards werden vor allem den höheren Oligomeren, von der Pentade **57** an aufwärts, zu hohe Molekularmassen zugeordnet. Wegen der linearen Struktur des PPPs werden die stabförmigen Phenothiazin-Oligomere durch den Bezug auf den PPP-Standard besser beschrieben. Für die Beurteilung der Molekulargewichte höherer Phenothiazin-Oligomer- und Polymerverbindungen ist daher der PPP-Standard gut geeignet.

4.5.3 Elektronische Eigenschaften

Nachdem alle *N*-Hexyl-phenothiazin-Oligomere in Lösung eine deutlich sichtbare Fluoreszenz im blauen bis blau-grünen Bereich zeigen, werden neben den Absorptionsspektren auch Emissionsspektren angefertigt und die Fluoreszenzquantenausbeute mit Hilfe von Cumarin als Referenzsystem^[187] bestimmt (Tabelle 4.18).

Tabelle 4.18: Absorptions- und Emissionsspektren der *N*-Hexyl-phenothiazine in CH₂Cl₂, *T* = 20 °C.

Substanz	Absorption		Emission		Stokes-Shift $\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	
	n	λ [nm] (ϵ)	Extinktion	λ [nm] Φ_f [%] ^[187]		
63 ^[a]	3	363 (21000) sh	-	471	15	6300
98	4	372 (30240) sh	0.11	476	77	5900
57	5	374 (52330) sh	0.13	479	68	5900
99	6	364 (67600) sh	0.10	482	75	6700
97	7	374 (82990) sh	0.16	482	62	6000

^[a] Gemessen in CHCl₃ mit Perylen als Standard^[65]

Die Absorptionen der *N*-Hexyl-phenothiazine mit einer Kettenlänge von 3 bis 7 finden im Bereich von 370 nm statt, wobei es sich bei keiner Spezies um ein Absorptionsmaximum, sondern stets um eine Schulter handelt. Dabei steigt der Extinktionskoeffizient ϵ vom Trimer **63** zum Heptamer **97** stark an. Die Emissionen der einzelnen Oligomere liegen in einem sehr engen Bereich um 480 nm, wobei beachtliche Stokes-Shifts von 5900 bis 6700 cm⁻¹ erreicht werden. Bei den geradzahligen Oligomeren **98** und **99** läßt sich eine leicht erhöhte Quantenausbeute Φ_f beobachten.

Die Redoxeigenschaften der *N*-Hexyl-phenothiazin-Oligomere wurden mit Hilfe von Cyclovoltammetrie und Ferrocen als externem Standard untersucht (Tabelle 4.19). Die gemessenen Potentiale des Trimers **63** sind um 20 - 40 mV niedriger als die mit internem

Standard gemessenen Daten.^[65] Wegen der Redoxprozesse der höheren Oligomere, die bis in den Bereich der Ferrocenoxidation reichen, wurden alle Oligomere auch im Hinblick auf die Untersuchung von polymeren Systemen mit externem Standard vermessen.

Tabelle 4.19: Halbstufenpotentiale von Trimer **63** und Tetramer **98**, korrigiert gegen externen Standard Ferrocen, $E_{1/2} = 0.450$ V.

Substanz	Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ [V]				
	n	Oxidation 1	Oxidation 2	Oxidation 3	Oxidation 4
63 ^[a]	3	0.606	0.727	0.861	-
63	3	0.586	0.705	0.823	-
98	4	0.589	0.686	0.789	0.896

^[a] interner Standard

Während das Trimer **63** auf herkömmliche Weise durch Zugabe der Substanz zu einer 0.05 M Lösung aus Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat in Dichlormethan in einem breiten Konzentrationsbereich vermessen werden kann (Abbildung 4.44), ist für die Messung aller vier Redoxwellen der Tetrade **98** eine sehr geringe Konzentration der Testsubstanz von 10^{-5} mol/l in der Leitsalzlösung nötig (Abbildung 4.45). Die Halbstufenpotentiale der ersten Oxidation von Triade **63** und Tetrade **98** liegen beide jeweils bei ca. 0.59 V. Die weiteren Oxidationen finden bei der Triade **63** um 0.12 V und bei der Tetrade **98** um 0.10 V anodisch verschoben statt.

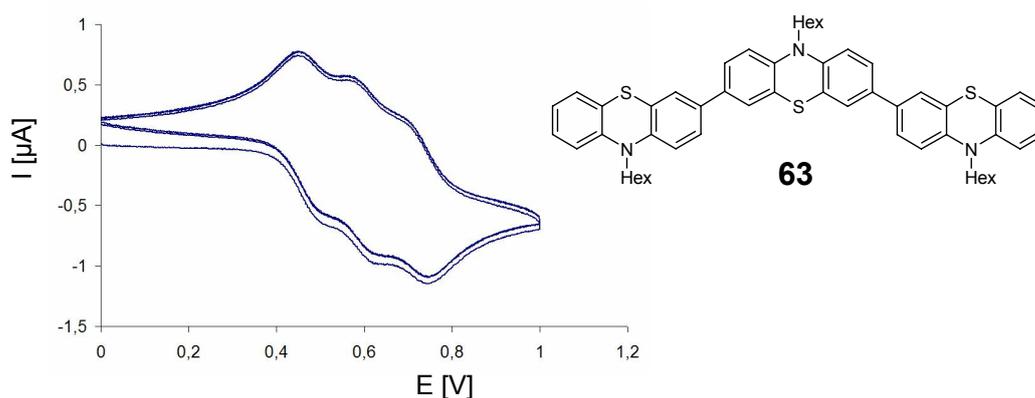


Abbildung 4.44: Cyclovoltammogramm des Trimers **63**, drei Zyklen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV/s.

Bei einer Erhöhung der Konzentration der Tetrade **98** auf über 10^{-4} mol/l erhält man ein stark verändertes Cyclovoltammogramm (Tabelle 4.20). Obwohl alle vier Oxidationswellen erkennbar sind, sind die zweite und die vierte Welle stark hervorgehoben, während die erste

und dritte Welle in den Hintergrund treten. Von den Reduktionswellen ist im Bereich der ersten Reduktion nur noch eine Andeutung zu erkennen, die letzte Reduktion tritt im Bereich von 0.51 V stark hervor.

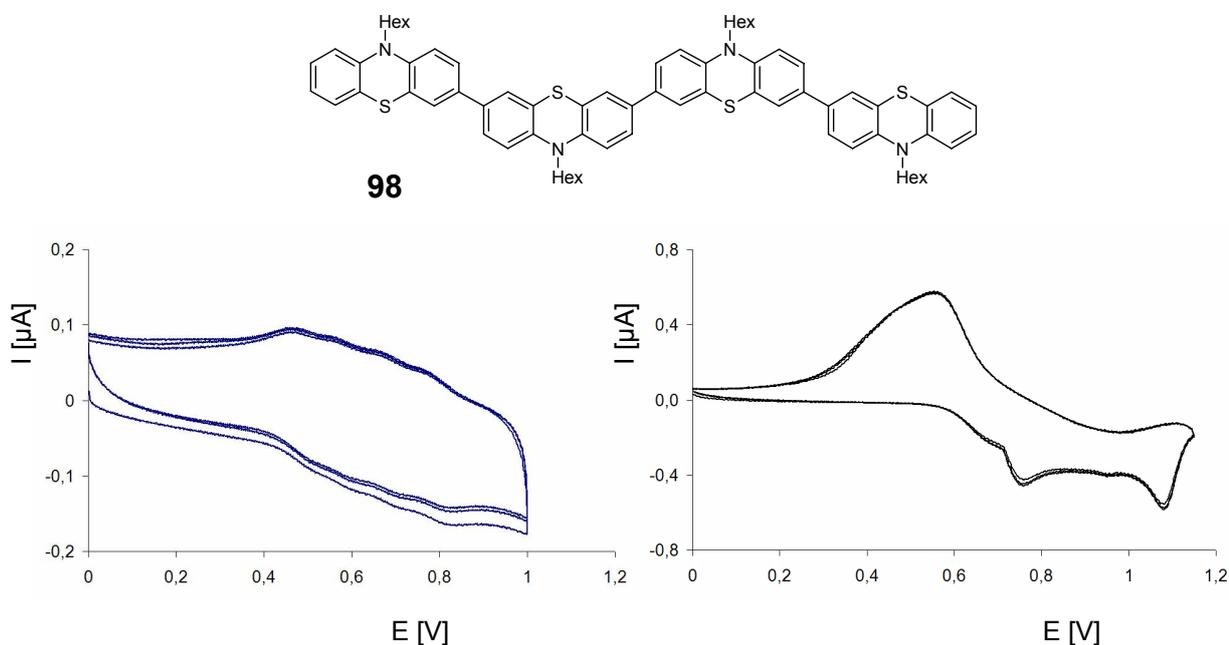


Abbildung 4.45: Cyclovoltammogramme der Tetrade **98**: Links bei einer Konzentration von 10^{-5} mol/l mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV/s, rechts bei einer Konzentration von 10^{-4} mol/l und einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s.

Um Konzentrationseffekte auf die Oxidationswellen der unterschiedlichen Oligomere zu untersuchen, werden die Oligomere **57** und **99** bei unterschiedlichen Konzentrationen vermessen. Die Oxidationswellen werden gegen den externen Standard Ferrocen korrigiert. Bei der niedrigen Konzentration von 10^{-5} mol/l werden jeweils die ersten drei Zyklen zur Ermittlung der Oxidationswelle herangezogen. Bei der erhöhten Konzentration von 10^{-4} mol/l werden die Werte des ersten und des zehnten Zyklus verwendet. Die Werte der Oxidations- und Reduktionswellen finden sich in Tabelle 4.20, wobei die Werte in Klammern sehr undeutliche und flache Schultern im Cyclovoltammogramm kennzeichnen.

Tabelle 4.20: Oxidationswellen der *N*-Hexyl-phenothiazin-Oligomere, korrigiert gegen externen Standard Ferrocen, $E_{1/2} = 0.450$ V, $T = 20$ °C.

Substanz	Konz.	Zyklus	Oxidationswellen		Reduktionswellen		
			[V]	[V]	[V]	[V]	
98	4	10^{-4}	1-3	(0.636) 0.722	(0.808) 0.901	- 0.514	- (0.773)
57	5	10^{-5}	1-3	0.649	1.045	0.864	0.447

Tabelle 4.20 Fortsetzung: Oxidationswellen der *N*-Hexyl-phenothiazin-Oligomere, korrigiert gegen externen Standard Ferrocen, $E_{1/2} = 0.450$ V, $T = 20$ °C.

Substanz	Konz. n	Konz. [mol/l]	Zyklus	Oxidationswellen		Reduktionswellen	
				[V]	[V]	[V]	[V]
57	5	10^{-4}	1	0.604	1.079	0.828	(0.545)
57	5	10^{-4}	10	-	0.819	-	0.537
99	6	10^{-5}	1-3	0.617	1.089	0.864	0.535
99	6	10^{-4}	1	0.587	1.126	(0.861)	0.523
99	6	10^{-4}	10	-	1.039	-	0.662
97	7	10^{-4}	1	0.575	1.111	(0.868)	0.505
97	7	10^{-4}	10	-	1.023	-	0.680

Während bei der Tetrade **98** selbst bei höherer Konzentration alle vier Oxidationswellen deutlich erkennbar sind, können bei der Pentade **57** und den höheren Oligomeren **99** und **97** keine definierten Oxidationsereignisse entsprechend der Anzahl der Redoxeinheiten im Molekül nachgewiesen werden. Die Tendenz, die bei der Veränderung des Cyclovoltammogramms bei der Tetrade **98** bei höherer Konzentration sichtbar wird, setzt sich bei den höheren Oligomeren fort. Bei den höheren Oligomeren sind nur noch ein wellig ausgeprägter Oxidationsbereich und ein Reduktionsbereich erkennbar.

Auffallend ist, daß die Werte aus verdünnten Messungen der Pentade **57** und der Hexade **99** zu den Werten der konzentrierten Lösungen anodisch verschoben sind. Da jeweils keine Reduktionswellen zur Ermittlung eines Halbstufenpotentials zur Verfügung stehen, kann daraus auf keine Konzentrationsabhängigkeit der Messung geschlossen werden. Es ist jedoch ratsam, zum Erhalt von vergleichbaren Ergebnissen die Verwendung ähnlicher Konzentrationsbereiche für die Cyclovoltammetrie zu wählen. Von der Triade **63** mit der ersten Oxidationswelle bei 0.62 V verschiebt sich der Bereich der ersten Oxidationswelle mit zunehmender Kettenlänge n kathodisch bis zu einem Wert von 0.58 V bei der Heptade **97**. Gleichzeitig erfährt der Bereich der letzten Oxidationswelle eine anodische Verschiebung von 0.85 V bei **63** auf 1.11 V bei **97**. Der Bereich in dem die Oxidationen stattfinden, läßt sich dabei als Oxidationsbereich $E_{\text{letzte Oxidationswelle}} - E_{\text{erste Oxidationswelle}}$ definieren. Die Erweiterung des Oxidationsbereichs verläuft nicht linear, sondern hat die größte Zunahme bei der Erhöhung der Kettenlänge des Oligomers von vier auf fünf *N*-Hexyl-phenothiazineinheiten (Abbildung 4.46). Der sigmoide Verlauf der Kurve weist auf ein kooperatives Verhalten der höheren Oligomere hin. Bei der Erhöhung der Anzahl der Redoxzentren von vier auf fünf ändert sich auch die Darstellbarkeit der Redoxereignisse im Oligomer von separierbaren

Einzelereignissen hin zu einer komplexen Redoxstruktur. Der Bereich der EKL bei linearen Oligomeren der *N*-Hexyl-phenothiazine liegt damit bei einer Kettenlänge zwischen vier und sechs.

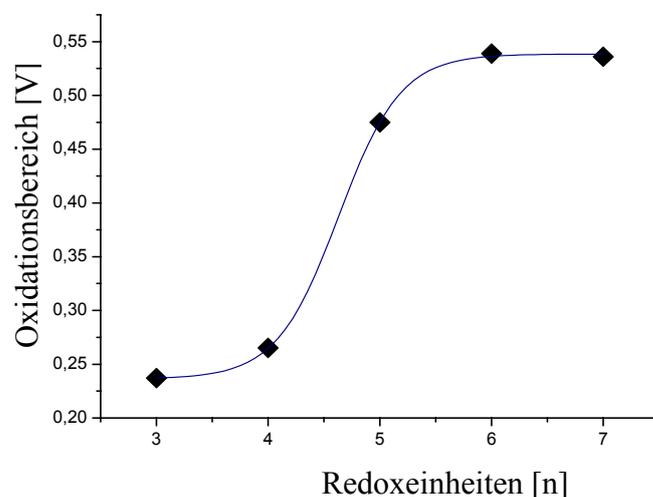


Abbildung 4.46: Änderung des Oxidationsbereichs bei unterschiedlicher Zahl von Redoxeinheiten.

Die Veränderung des Cyclovoltammogramms bei der Konzentrationsänderung der Tetrade **63** lässt sich gut durch stufenweise Erhöhung der Konzentration dokumentieren. Dafür wurde die Konzentration der 10^{-5} M Lösung durch tropfenweise Zugabe von 10^{-4} M Lösung erhöht und nach jeder Konzentrationserhöhung ein Cyclovoltammogramm angefertigt. Die Darstellung der jeweils zweiten Zyklen in einem Graphen verdeutlicht die konzentrationsbedingten Änderungen (Abbildung 4.47).

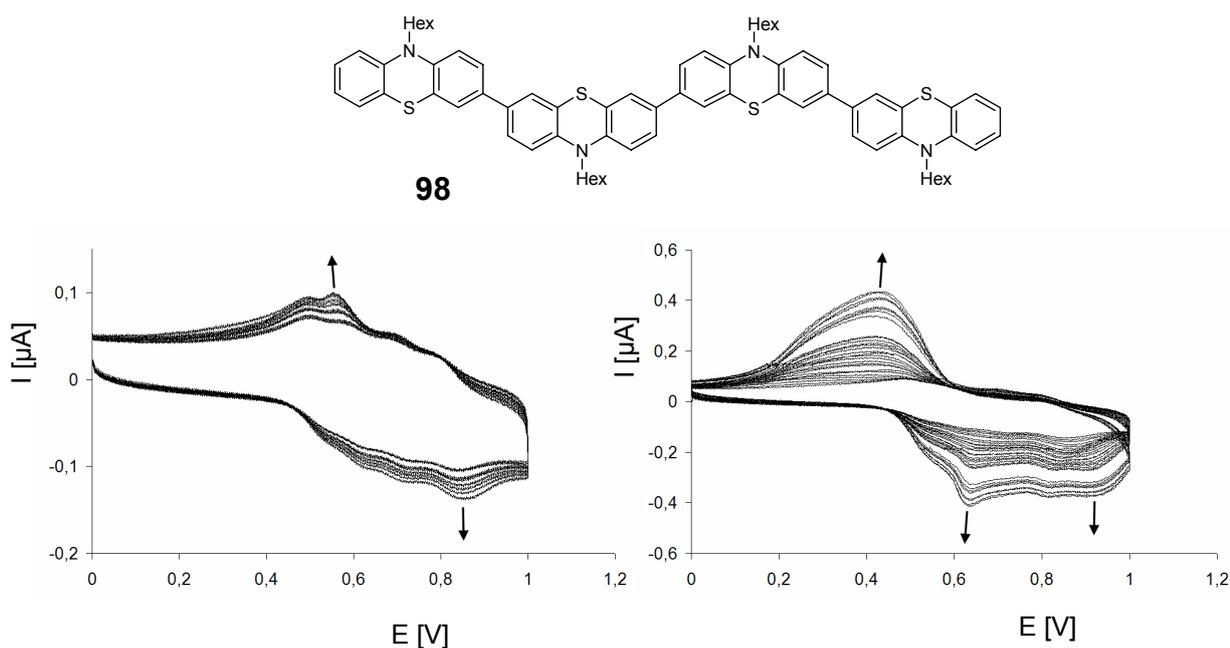


Abbildung 4.47: Cyclovoltammogramme der Tetrade **98** bei tropfenweiser Erhöhung der Konzentration von 10^{-5} auf 10^{-4} mol/l mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV/s, $T = 20$ °C. Von den jeweiligen Cyclovoltammogrammen der einzelnen Konzentrationsstufen werden die jeweils zweiten Zyklen übereinandergelegt. Links die Änderung der Cyclovoltammogramme bei beginnender Zugabe, rechts die Veränderung bei weiterer Konzentrationserhöhung.

Die Veränderung des Cyclovoltammogramms bei Konzentrationsänderungen geht bei der Tetrade **63** in zwei Stufen vorstatten. Bei geringen Änderungen im stark verdünnten Bereich nahe 10^{-5} mol/l (Abbildung 4.47, links) zeigen die letzte Oxidationswelle und die vorletzte Reduktionswelle eine deutliche Intensitätszunahme. Bei der weiteren Konzentrationserhöhung erfahren bei den Oxidationen vor allem die zweite und vierte Oxidationswelle eine starke Intensitätssteigerung, während die erste und vor allem die dritte Oxidation weniger deutlich ausgeprägt sind. Die Reduktionswellen verlieren bis auf eine angedeutete erste Reduktionswelle an Deutlichkeit, wobei sich die letzte Reduktion sehr stark intensiviert und kathodisch verschiebt.

Die Zunahme der zweiten Oxidationswelle läßt sich durch die elektronischen Eigenschaften der beiden inneren *N*-Hexyl-phenothiazineinheiten deuten. Die Entstehung eines Dikations scheint gegenüber dem Radikalkation begünstigt zu sein. Analog dazu ist auch die vierfach positiv geladene Spezies dem dreifach geladenen Radikalkation bei der Entstehung begünstigt. Während bei geringer Konzentration noch Molekularpotentiale im Diffusionsbereich der Elektrode gemessen werden können, beschreiben die Messung in konzentrierter Lösung eher Aggregationsverhalten. Durch das komplexe elektrochemische Verhalten von Phenothiazinen und der Nähe der Tetrade **63** zur effektiven Konjugationslänge der *N*-Hexyl-phenothiazine kommt es zu den konzentrationsabhängigen Cyclovoltammogrammen.

Wie die Tetrade **63** zeigt auch die Pentade **57** bei den Konzentrationen 10^{-5} und 10^{-4} mol/l unterschiedliches Verhalten bei der elektrochemischen Untersuchung (Abbildung 4.48).

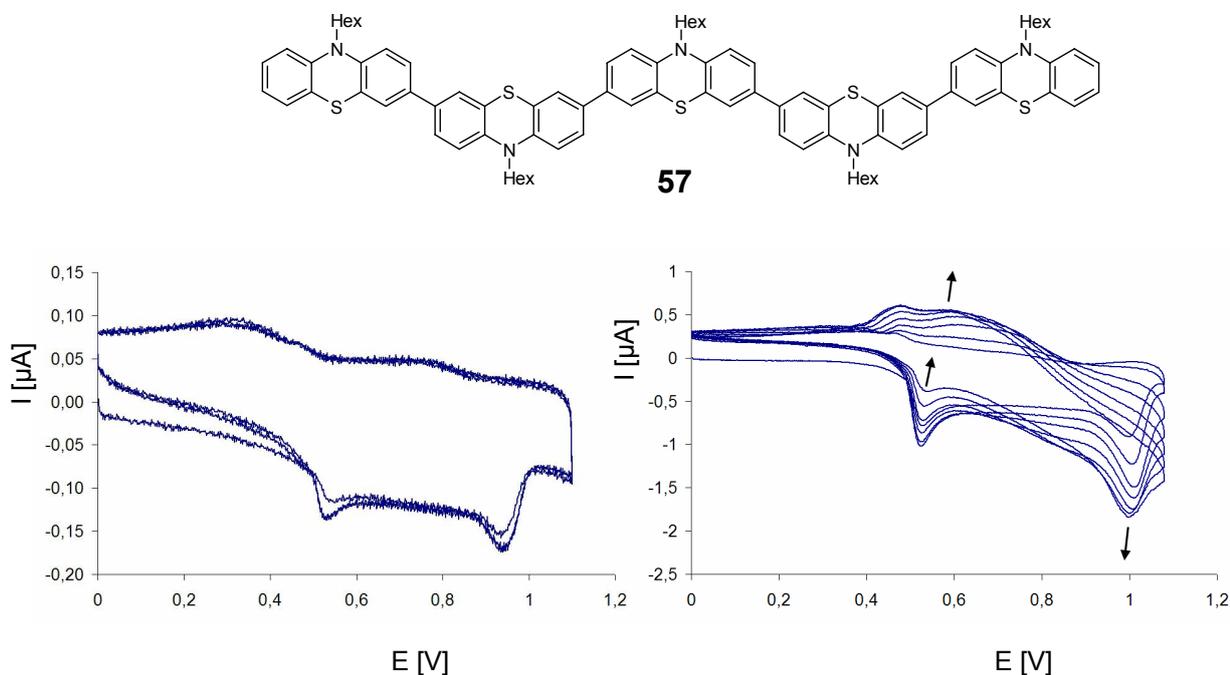


Abbildung 4.48: Cyclovoltammogramme der Pentade **57**: Links drei Zyklen bei einer Konzentration von 10^{-5} mol/l, rechts sieben Zyklen bei einer Konzentration von 10^{-4} mol/l, jeweils mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV/s, $T = 20$ °C.

Bei einer Konzentration von 10^{-5} mol/l erhält man von **57** ein deutliches und bei mehreren Zyklen konstantes Cyclovoltammogramm (Abbildung 4.48, links) mit zwei Oxidationswellen, einer leichten Schulter am Anfang und einer deutlichen Reduktionswelle am Ende des Reduktionsbereichs. Das Spektrum ähnelt in Form und Ausprägung dem Cyclovoltammogramm der Tetrade **63** bei hoher Konzentration.

Bei erhöhter Konzentration (Abbildung 4.48, rechts) ist eine Veränderung der Spektren bei steigender Zyklenzahl zu beobachten, dabei verstärkt sich die zweite Oxidationswelle und die Reduktionswelle, während die erste Oxidationswelle an Ausprägung verliert. Dieses Verhalten kann durch Elektrokristallisation erklärt werden, wobei Oligomermaterial schichtweise auf die Elektrode aufwächst. Die detektierte Stromstärke erreicht abhängig von der Vorschubgeschwindigkeit der Messung nach einigen durchlaufenen Zyklen ein Maximum. Bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 0.25 V/min wird nach dem siebten Zyklus keine weitere Steigerung der Stromstärke beobachtet. Nach dem Erreichen des Maximums verringert sich die Stromstärke sowohl an den Oxidations- als auch an den Reduktionswellen leicht.

Die Hexade **99** zeigt bereits bei der Konzentration von 10^{-5} mol/l eine deutliche Tendenz zur Elektrokristallisation, die nach dem dritten Zyklus verstärkt einsetzt (Abbildung 4.49).

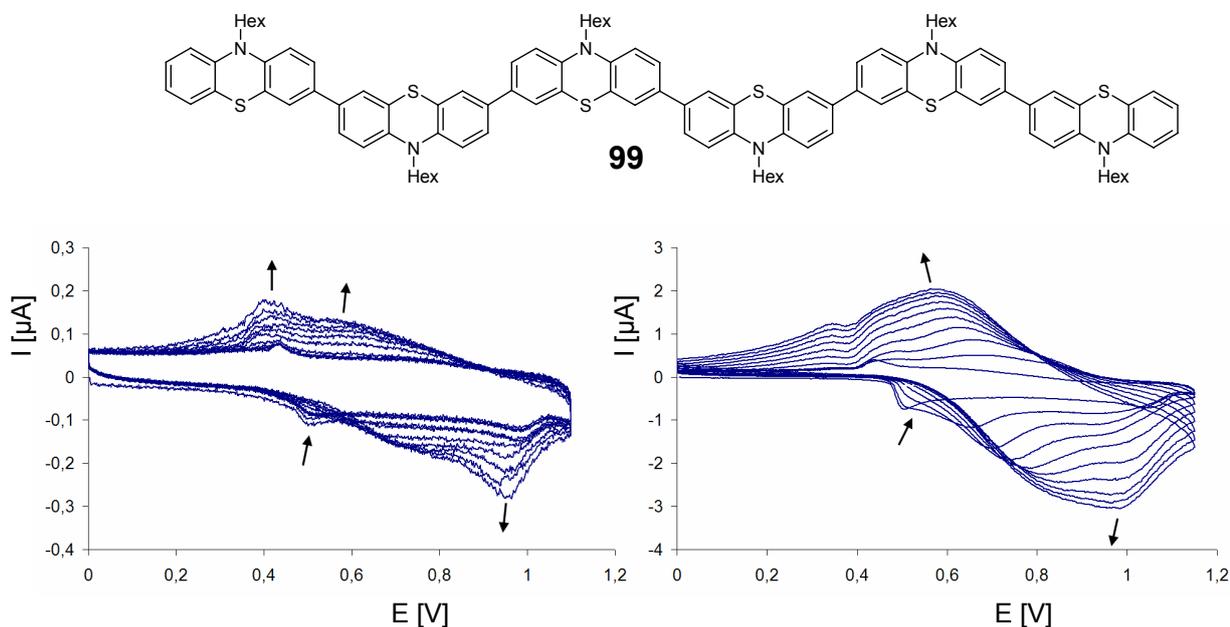


Abbildung 4.49: Cyclovoltammogramme der Hexade **99**: Links zehn Zyklen bei einer Konzentration von 10^{-5} mol/l und rechts zehn Zyklen bei einer Konzentration von 10^{-4} mol/l, jeweils mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV/s.

Das Verhalten der Lösungen mit den Konzentrationen 10^{-5} und 10^{-4} mol/l unterscheidet sich hauptsächlich in der Stärke des detektierten Stroms, dabei ähneln die Cyclovoltammogramme stark denen der Pentade **57**.

Wegen der starken Ähnlichkeit der Spektren und der bereits bei geringer Konzentration starken Tendenz zur Kristallisation auf der Elektrodenoberfläche wird die Heptade **97** nur bei einer Konzentration von 10^{-4} mol/l vermessen, da bei dieser Konzentration die optimale Spektrenqualität erreicht wird (Abbildung 4.50). Wie schon bei der Hexade **99** ist der Aufwuchs auf der Elektrode so stark, daß eine Reinigung der Elektrode bei jeder Messung nötig ist.

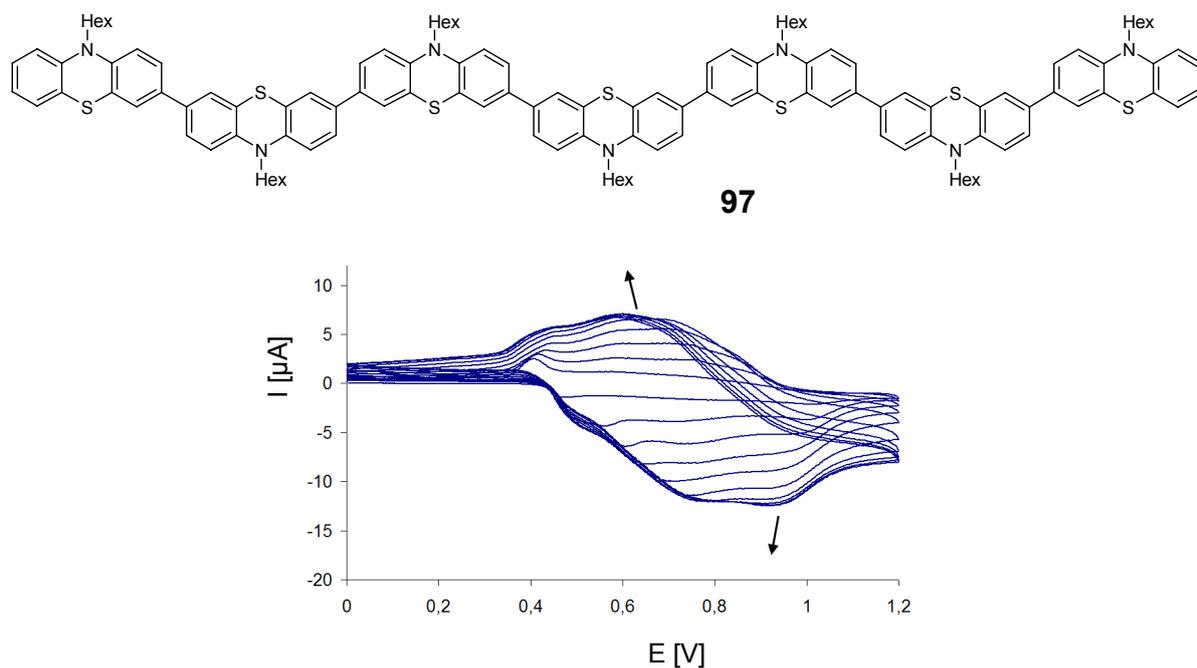


Abbildung 4.50: Cyclovoltammogramm der Heptade **97**, zehn Zyklen bei einer Konzentration von 10^{-4} mol/l mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV/s, $T = 20$ °C.

Die Cyclovoltammogramme der Oligomere mit Kettenlängen von drei bei **63** bis sieben bei **97** zeigen deutlich einen Übergang von den Eigenschaften der Monomere hin zu den Eigenschaften der Polymere. Die deutlichsten Änderungen sind im Bereich der effektiven Konjugationslänge bei der Tetrade **98** zu finden. Bei den höheren Oligomeren **99** und **97** lassen sich keine einzelnen Redoxzentren im Cyclovoltammogramm erkennen, statt dessen spiegelt sich im Gesamtspektrum über zehn Zyklen die Symmetrie des Moleküls wieder. So sind bei der Hexade **99** drei, bei der Heptade **97** vier Oxidationswellen angedeutet, die sich bei höheren Zyklen abzeichnen beginnen. Diese Struktur spiegelt die elektronische Struktur der Oligomere mit den elektronenreichen Redoxeinheiten im Zentrum und zu den Enden hin symmetrisch abnehmenden Elektronendichten in den *N*-Hexylphenothiazineinheiten wider.

Die beobachtete EKL spiegelt den Übergang vom Einfluß einzelner Strukturen im Molekül auf das Redoxverhalten hin zu symmetriebedingtem Verhalten des Gesamtoligomers wider.

4.6 Polymere

Gegenüber der Darstellung definierter Oligomere ist die Synthese von Polymeren wesentlich weniger aufwendig. Dazu müssen lediglich Monomere mit entsprechender Funktionalität zur Verfügung stehen.

Besonders für Phenothiazin-Oligomere, die schon mit wenigen Redoxeinheiten ihre effektive Konjugationslänge erreichen, sind Polymere den höheren Oligomeren in vielerlei Hinsicht ähnlich und können als Alternative für technische Anwendungen in Betracht gezogen werden. Nach der Untersuchung der *N*-Hexyl-phenothiazin-Oligomere sind Synthese und elektrochemische Untersuchung von entsprechenden Polymeren von großem Interesse, um deren Eigenschaften für weitere Anwendungen zu erschließen.

Da die benötigten Monomere in wenigen Schritten bereitgestellt werden können, ist die Synthese mehrerer unterschiedlich *N*-substituierter Polymere möglich. Für die Synthesen wurden zwei *N*-alkyl-substituierte Phenothiazine **23**, **21** und eine *N*-Boc-geschützte Variante **22** verwendet. Mit den Alkylsubstituenten wurden die Eigenschaften von aliphatischen Gruppen im Hinblick auf ihren sterischen Anspruch und solvatisierende Eigenschaften bei der Polymersynthese untersucht. Durch den Einsatz der Boc-Schutzgruppe soll die Möglichkeit geschaffen werden, das Substitutionsmuster des Polymers am Stickstoff nach der Polymerisation zu verändern.

4.6.1 Synthese

Als arylverknüpfende Reaktionen zur Ausbildung von Polymeren aus *N*-funktionalisierten Phenothiazineinheiten bieten sich wie schon zur Synthese der Oligomere Kreuzkupplungsreaktionen an. Durch die schonenden Bedingungen und eine sehr hohe Umsatzrate können auf diese Weise Polymere mit hohen Molekulargewichten aus aromatischen Monomeren gewonnen werden.^[103]

Je nach Reaktionstyp werden für die Kreuzkupplungsreaktion Monomere mit gleicher Funktionalität wie bei der Polymerisation nach Yamamoto^[163, 164] oder unterschiedlicher Funktionalität wie bei der Suzuki-Polykondensation^[91] benötigt. Da Verunreinigungen in den Monomeren die Molekulargewichte der Polymere stark vermindern, ist die Reinheit der Edukte von besonderer Wichtigkeit. Daher ist eine Reinigung der Monomere sowohl durch Chromatographie als auch durch Kristallisation nötig.

Die aufgebauten Polymere sollen ein möglichst hohes Molekulargewicht und eine möglichst geringe Polydispersität *D* besitzen. Dafür ist nach der Synthese eine intensive Reinigung der Rohpolymere nötig, durch die die höheren Oligomere entfernt werden.

Die Polymerisationen und Vermessungen der Produkte mittels GPC wurden am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz in der Arbeitsgruppe von Prof. K. Müllen durchgeführt. Dabei konnte insbesondere von den Erfahrungen der Gruppe bei der Synthese kettensteifer Polymere, deren Reinigung und ihrer Analyse profitiert werden.

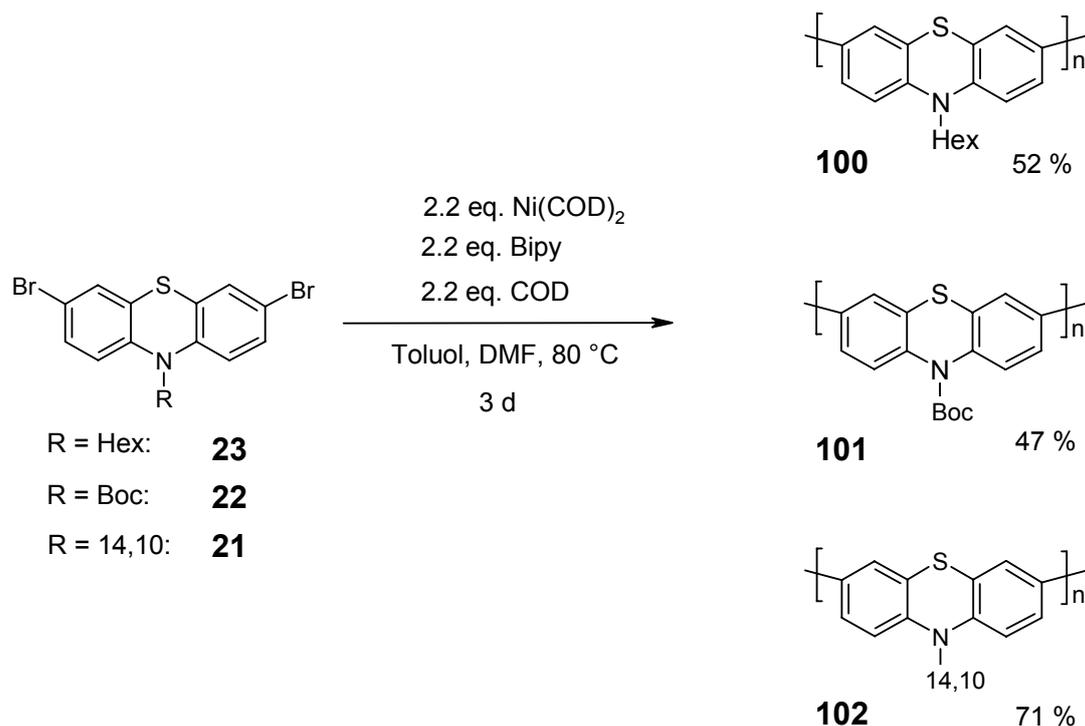
4.6.1.1 Polykondensation nach Yamamoto

Die Vorteile der Polykondensation nach Yamamoto sind die gute und relativ preiswerte Verfügbarkeit der Kupplungsreagenzien sowie die Tatsache, daß nur eine dihalogenierte Monomerspezies benötigt wird. Die Nachteile liegen in der sehr langen Reaktionszeit von drei Tagen und den sehr empfindlichen Reagenzien, für deren Handhabung eine sauerstofffreie Atmosphäre nötig ist.

Durch den geringen Preis der Nickelreagenzien ist es möglich, sie für die Polymerisation quantitativ und nicht in katalytischen Mengen einzusetzen. Dadurch entfällt auch der Einsatz von Reduktionsmitteln, die die entstehenden Nickel(II)salze regenerieren.

Für die Polymerisation wird zunächst das Kopplungsreagens in einem separaten Gefäß unter Inertbedingungen hergestellt. Dazu werden je 1.1 Reaktionsäquivalente $\text{Ni}(\text{COD})_2$, Cyclooctadien (COD) und 2,2'-Bipyridyl in gleichen Mengen Toluol und DMF gelöst und 30 min lang auf 80 °C erhitzt. Nach der Bildung des tiefblauen Kopplungsreagenzes wird die Lösung in das Reaktionsgefäß übergeführt, in dem das Monomer in Toluol gelöst unter Inertgasatmosphäre vorgelegt ist. Die Zugabe von Toluol ist durch die geringe Löslichkeit der Phenothiazinpolymere in DMF nötig.

Nach der Reaktionszeit von drei Tagen wird die nun graubraune und trübe Reaktionsmischung in eine Mischung aus gleichen Teilen Methanol und 25 %ige Ammoniaklösung gegossen und 2 h lang gerührt. Dabei wird das Nickel komplexiert und zusammen mit den weiteren Komponenten des Kopplungsreagenzes von dem Polymer getrennt. Das ausgefallene Polymer wird abfiltriert und in möglichst wenig THF gelöst, bevor es durch langsames Eintropfen in Methanol präzipitiert wird. Nach dem Absaugen des Lösungsmittels erhält man das Polymer in Rohform (Schema 4.22, Tabelle 4.21).



Schema 4.22: Yamamoto-Polykondensationen.

Tabelle 4.21: Durch Yamamoto-Polykondensation aufgebaute Homopolymere.

Nr.	Polymer		Reaktionsbedingungen		Ausbeute [%]
	Ansatz	R	Polymer	LM T	
100	1	Hex	[PT(Hex)] _n	Toluol 80 °C	-
100	2	Hex	[PT(Hex)] _n	Toluol 80 °C	52
101	1	Boc	[PT(Boc)] _n	Toluol 60 °C	43
101	2	Boc	[PT(Boc)] _n	Toluol 80 °C	47
102	1	14,10	[PT(14,10)] _n	Toluol 80 °C	71

Die Polymere **100** bis **102** (Tabelle 4.21) unterscheiden sich sehr stark in ihrem Lösungsverhalten. Während das hexylsubstituierte Polymer **100** in Toluol nicht und in THF nur sehr wenig löslich ist, kann das Boc-geschützte Polymer **101** in THF gut gelöst werden. **102** ist durch die verzweigten Alkylketten sowohl in warmem Toluol als auch in THF löslich. Auffällig ist die sehr gute Ausbeute beim löslichen Polymer **102** gegenüber den weniger gut löslichen Polymeren.

Die alkylierten Polymere **100** und **102** sind gelbe Feststoffe mit blau-grüner Fluoreszenz, das Boc-geschützte Polymer **101** liegt als farbloses Pulver vor.

4.6.1.2 Polykondensation nach Suzuki

Die Polykondensation nach Suzuki kann gegenüber der Yamamoto-Variante unter vergleichsweise einfachen Bedingungen erfolgen, daher läßt sich die Reaktion gut unter Standard-Laborbedingungen durchführen. Die Suzuki-Polykondensation fügt die Monomere nach dem AA-BB-Prinzip zusammen, daher werden zwei Monomere mit unterschiedlicher Funktionalität benötigt: Eine Halogen- und eine Boronsäurekomponente. Anstelle der freien Boronsäure ist der Einsatz des Pinacolesters vorteilhaft, da er sich sehr gut reinigen läßt und nicht zur Deborylierung neigt. Ein Nachteil der Suzuki-Polymerisation liegt in der Notwendigkeit des Einsatzes von zwei unterschiedlichen Monomeren, was die Zahl der Synthesestufen erhöht. Auch die genaue Abwaage der beiden Monomere ist von großer Wichtigkeit, um die stöchiometrische Balance gemäß der Carothers-Gleichung^[194] zu erfüllen und birgt Fehlerquellen.

Ein sehr großer Vorteil der Suzuki-Polykondensation ist die Tatsache, daß mit ihrer Hilfe unterschiedliche Monomere einem streng alternierenden Polymerstrang zusammengefügt werden können. Damit eignet sich die Reaktion nicht nur zur Synthese von Homopolymeren, sondern besonders auch zur Darstellung von Copolymeren.

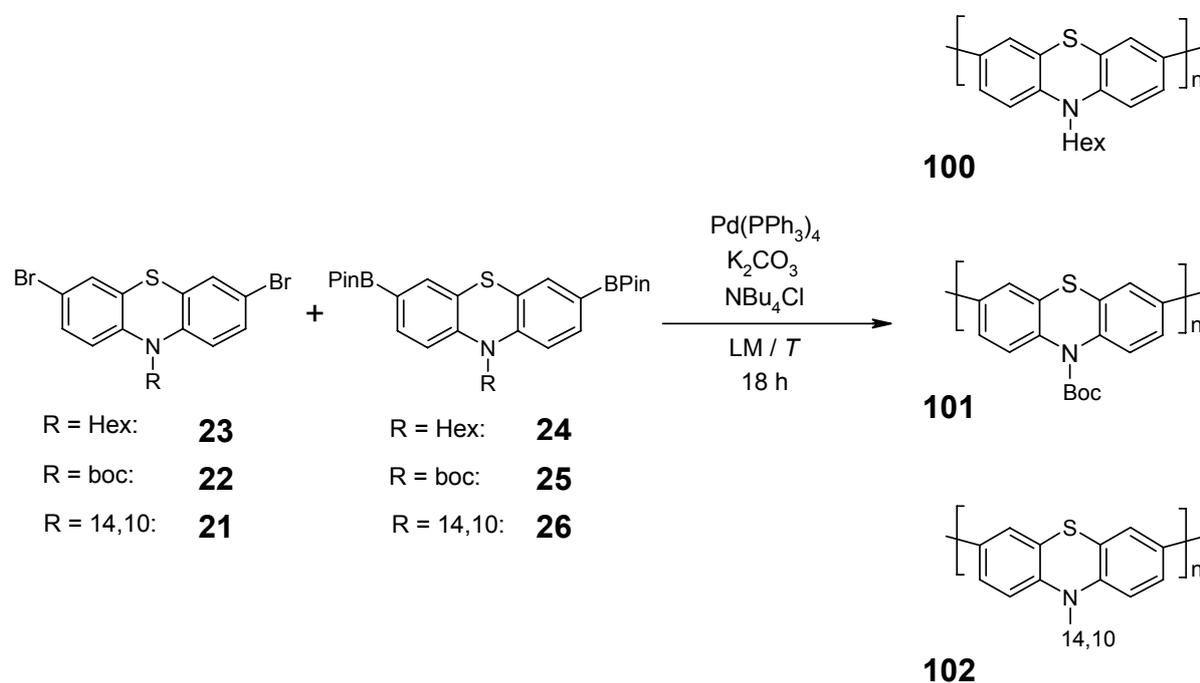
Für die Polymerisation von Phenothiazinen muß die Standard-Vorschrift für Suzuki-Reaktionen hinsichtlich des Lösungsmittels leicht abgeändert werden, da die entstehenden Polymere in DME bereits bei geringem Molekulargewicht ausfallen und die Polykondensation damit beendet wird. Da es sich um eine stufenweise Polykondensation handelt, müssen die Polymere um hohe Molekulargewichte zu erzielen, möglichst lange in Lösung gehalten werden. Durch den Einsatz von Toluol als Lösungsmittel kann eine ausreichende Solvataion der Polymere in der Reaktionsmischung gewährleistet werden. Zusätzlich wird der Phasentransferkatalysator Tetrabutylammoniumchlorid zum Transport der Base in die organische Phase benötigt.

Die Aufarbeitung der Reaktionsmischungen erfolgt durch Zugabe von THF und gesättigter wäßriger NaCl-Lösung, gefolgt vom Einengen der organischen Phase, Lösen des Rückstandes in möglichst wenig warmem THF und anschließendem Präzipitieren in Methanol. Durch Abfiltrieren erhält man die Rohprodukte.

4.6.1.2.1 Homopolymere

Die Homopolymere, die durch Suzuki-Polykondensation aufgebaut werden (Schema 4.23, Tabelle 4.22), haben im Idealfall durch den Aufbau aus zwei Monomeren mit unterschiedlicher Funktionalität stets eine gerade Anzahl von Phenothiazineinheiten. Da jedoch sowohl Dehalogenierung als auch Deborylierung zum Kettenabbruch führen können, sind beim tatsächlichen Monomer sowohl geradzahlige als auch ungeradzahlige Polymer-

stränge vertreten. Die genaue Struktur ist durch eine Endgruppenanalyse zu ermitteln, die bei den vorliegenden Polymeren jedoch nicht durchgeführt wurde.



Schema 4.23: Suzuki-Polykondensationen für Homopolymere.

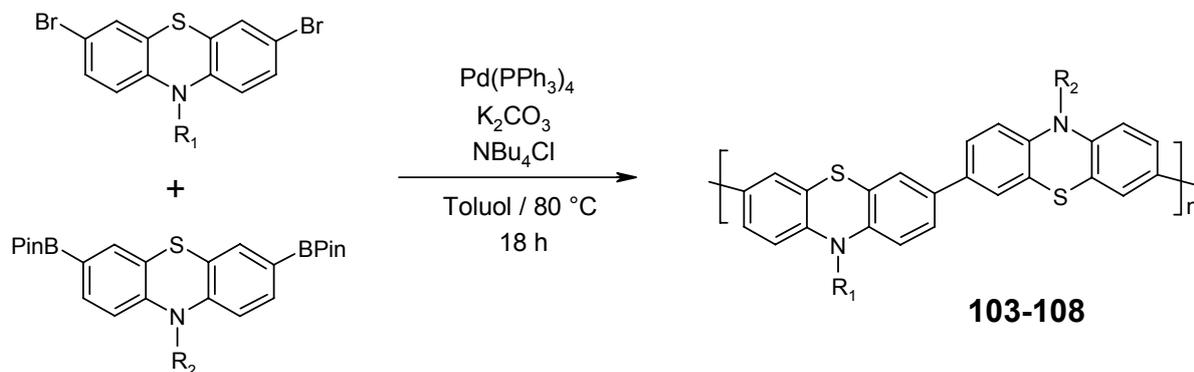
Tabelle 4.22: Durch Suzuki-Polykondensation aufgebaute Homopolymere.

Nr.	Substanz		Reaktionsbedingungen		Ausbeute [%]	
	Ansatz	R	Polymer	LM		T [°C]
100	1	Hex	[PT(Hex)] _n	THF	80	(81)
100	2	Hex	[PT(Hex)] _n	Toluol	115	57
100	3	Hex	[PT(Hex)] _n	Toluol	80	58
101	4	Boc	[PT(Boc)] _n	THF	60	50
101	5	Boc	[PT(Boc)] _n	Toluol	115	55
102	6	14,10	[PT(14,10)] _n	Toluol	80	50

Die Ausbeuten der Suzuki-Polykondensationen (Tabelle 4.22) liegen leicht über den Ausbeuten der Yamamoto-Polymerisationen. Als optimal erweist sich eine Reaktionstemperatur von 80 °C. Die Polymeransätze der Verbindungen **100** und **101**, die bei 115 °C polymerisiert wurden, ergeben deutlich dunklere Polymere mit undefinierbarer Farbe, während die Polymerisationen bei 60 °C zu niedrigeren Molekulargewichten führen.

4.6.1.2.2 Copolymere

Für die Copolymerisation (Schema 4.24, Tabelle 4.23) steht neben den bromierten Monomeren **23**, **24**, **21** und den Pinacolboronsäureestern **24**, **25**, **26** auch die am Stickstoff nicht funktionalisierte Verbindung **19** zur Verfügung.



Schema 4.24: Suzuki-Polykondensationen für Copolymere.

Tabelle 4.23 Durch Suzuki-Polykondensation aufgebaute Copolymere.

Nr.	Substanz		Polymer	Reaktionsbedingungen		Ausbeute [%]
	R ₁	R ₂		LM	T [°C]	
103	H	Hex	[PT(H)-PT(Hex)] _n	Toluol	80	-
104	H	Boc	[PT(H)-PT(Boc)] _n	Toluol	80	-
105	H	14,10	[PT(H)-PT(14,10)] _n	Toluol	80	79
106	Boc	Hex	[PT(Boc)-PT(Hex)] _n	THF	60	63
106	Boc	Hex	[PT(Boc)-PT(Hex)] _n	Toluol	80	83
107	14,10	Hex	[PT(14,10)-PT(Hex)] _n	Toluol	80	81
108	14,10	Boc	[PT(14,10)-PT(Boc)] _n	Toluol	80	(100)

Die Polymere **103** und **104** erwiesen sich als unlöslich in allen verwendeten Lösungsmitteln, so daß keine Aussagen zu Reinheit oder Ausbeute gemacht werden können. Im Gegensatz zum Hexylrest und der Boc-Schutzgruppe vermag der ausladende und verzweigte 14,10-Rest, das Copolymer **105** in THF löslich zu machen. Die restlichen Copolymere **106** bis **108** zeigen ein gutes Lösungsverhalten in THF. Generell werden bei allen Copolymerisationen höhere Ausbeuten erzielt als bei der Synthese der Homopolymere. Die löslichen Copolymere sind gelb bis orange gefärbte Feststoffe, die eine deutliche Fluoreszenz im blau-grünen Bereich zeigen.

4.6.2 Reinigung

Nach der Synthese werden die Molekularmassenverteilungen der Rohprodukte der Polymerisationen durch GPC ermittelt (Abbildung 4.51). In der Regel zeigt das Chromatogramm der ungereinigten Polymere zwei Bereiche, die je nach Polymerisationsgrad unterschiedlich gut getrennt sind. Nach dem Durchlaufen der GPC-Säule werden die Komponenten der Polymersmischung detektiert, wobei die massereichen Polymere vor den kleineren Bestandteilen laufen. Das Rohprodukt der Polymerisation ist in der Regel eine Mischung aus polymeren und oligomeren Bestandteilen.

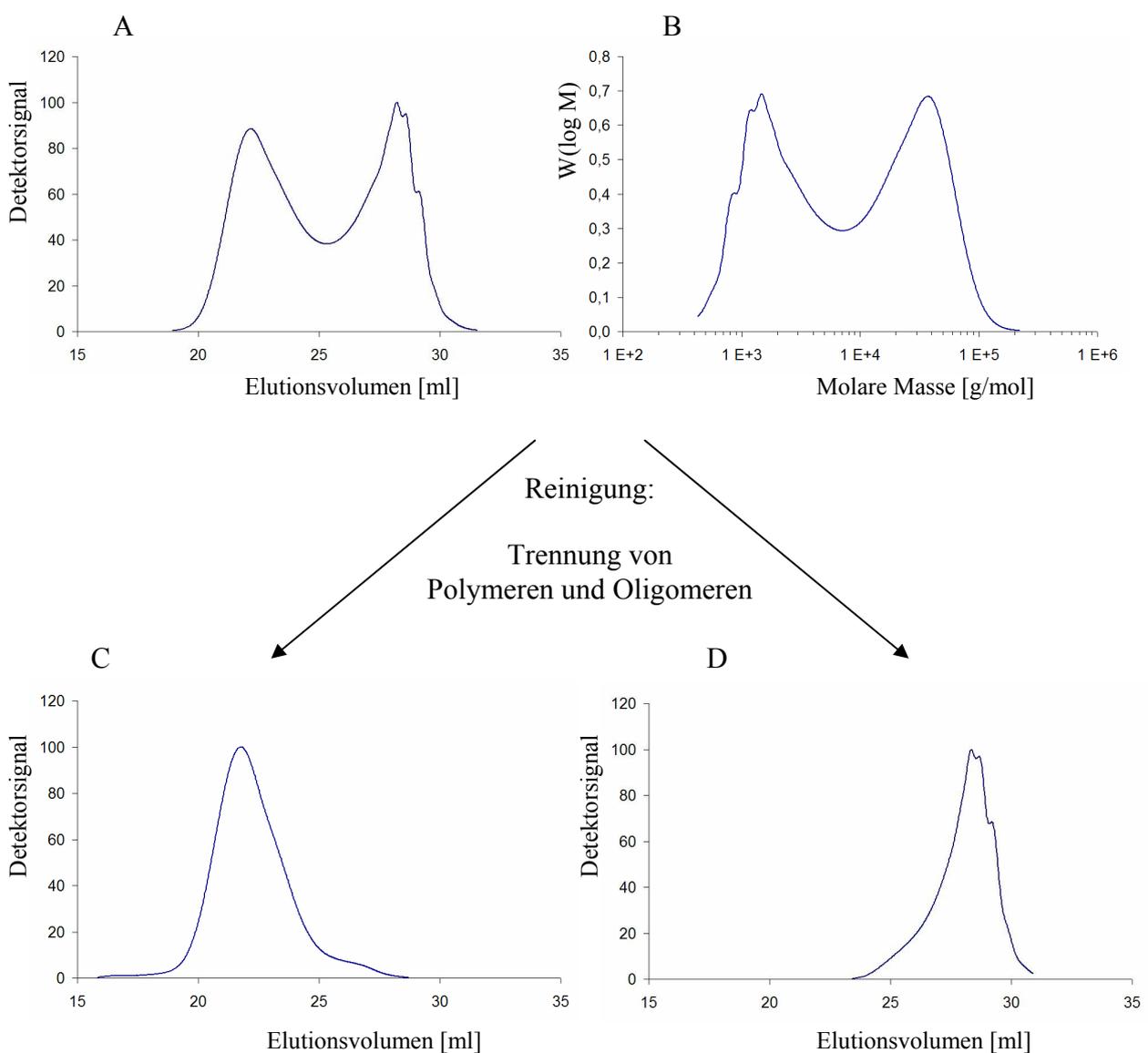


Abbildung 4.51: 101 nach Yamamoto; A: Rohpolymer, B: Molekulargewichtsverteilung nach PST-Standard, C: Polymer- und D: Oligomerfraktion.

Die oligomeren Bestandteile müssen aus der Mischung entfernt werden, üblicherweise wird dafür eine Soxhlet-Apparatur benutzt. Bei den vorliegenden Phenothiazinpolymeren kann die Soxhletextraktion bei dem Boc-geschützten Polymer **101** und allen Copolymeren **103-108** angewendet werden, wobei Aceton als Eluens verwendet wird. Die Extraktion dauert für die Phenothiazinpolymere zwischen zwei und vier Wochen, der Fortschritt wird durch GPC-Messungen überprüft.

Die Homopolymere **100** und **102** können nicht auf diese Weise gereinigt werden. Die Löslichkeit von **100** ist in allen Lösungsmitteln zu gering, um eine Extraktion durchführen zu können. Das mit dem großen Alkylsystem versehene Polymer **102** kann durch Soxhletextraktion nur unzureichend von den oligomeren Bestandteilen gereinigt werden.

Da das hexylierte Polymer **100** (Abbildung 4.52) in THF nur eingeschränkte Löslichkeit zeigt, kann die Reinigung des Polymers durch fraktionierte Lösung in THF erfolgen. Dazu wird das Polymer mehrfach in THF bei steigenden Temperaturen gerührt, bis jeweils eine gesättigte Lösung entsteht. Die ersten kalten Lösungen enthalten vermehrt die oligomeren Bestandteile und werden abgetrennt, während die folgenden Fraktionen ausschließlich aus gelöstem Polymer bestehen. Ein sehr schwerlöslicher Rest mit sehr hohem Molekulargewicht kann schließlich nicht weiter gereinigt werden und wird verworfen.

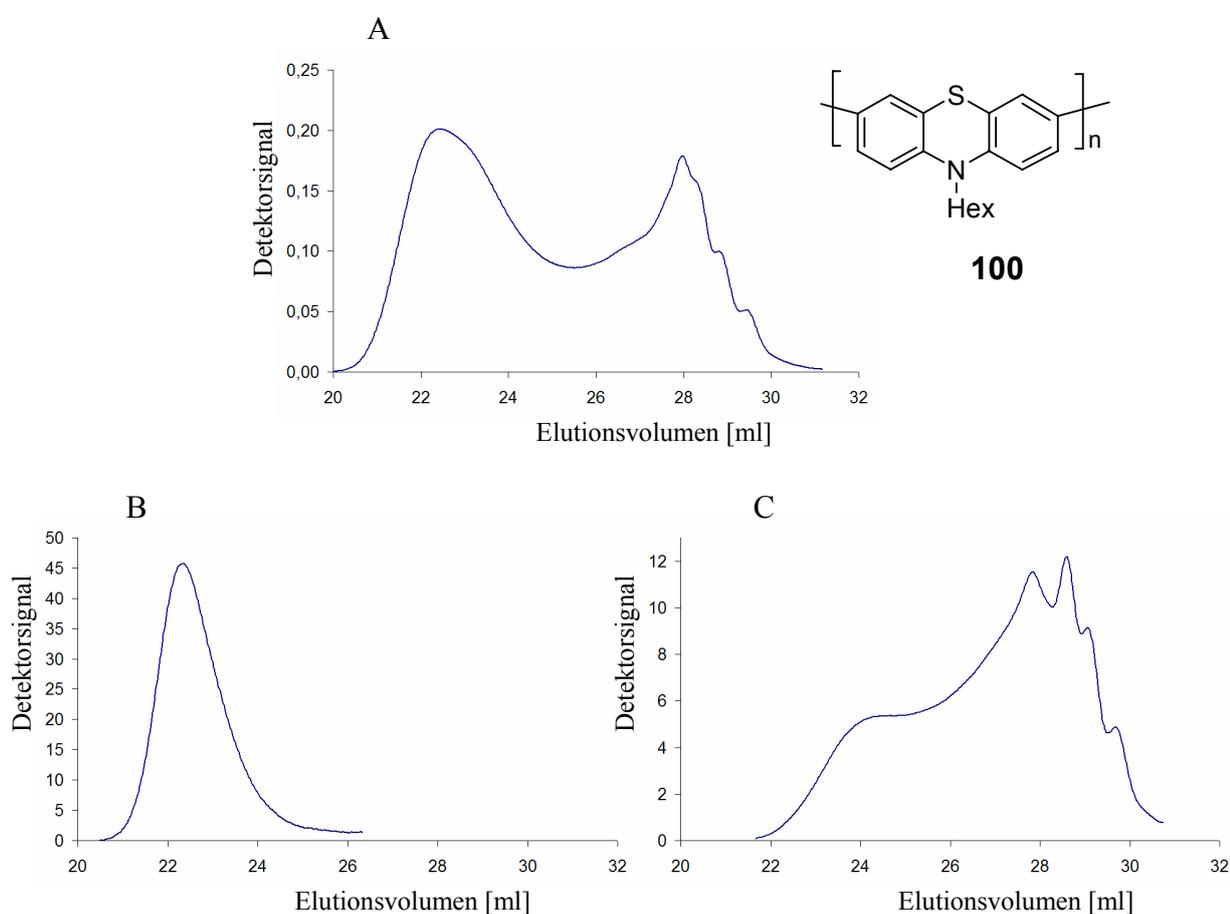


Abbildung 4.52: **100** nach Yamamoto; A: Rohpolymer, B: Polymer- und C: Oligomerfraktion.

Das Polymer **102** (Abbildung 4.53) lässt sich am besten durch fraktioniertes Präzipitieren reinigen. Dazu wird das Rohprodukt aus der Polymerisation in wenig warmem THF gelöst und langsam in 500 ml einer langsam gerührten Lösung aus einem Teil Aceton und zwei Teilen THF getropft, wo die Tropfen erstarren. Nach zwei Stunden langem Rühren wird das Polymer abgesaugt und die Prozedur mit einer Lösung aus je einem Teil Aceton und THF wiederholt.

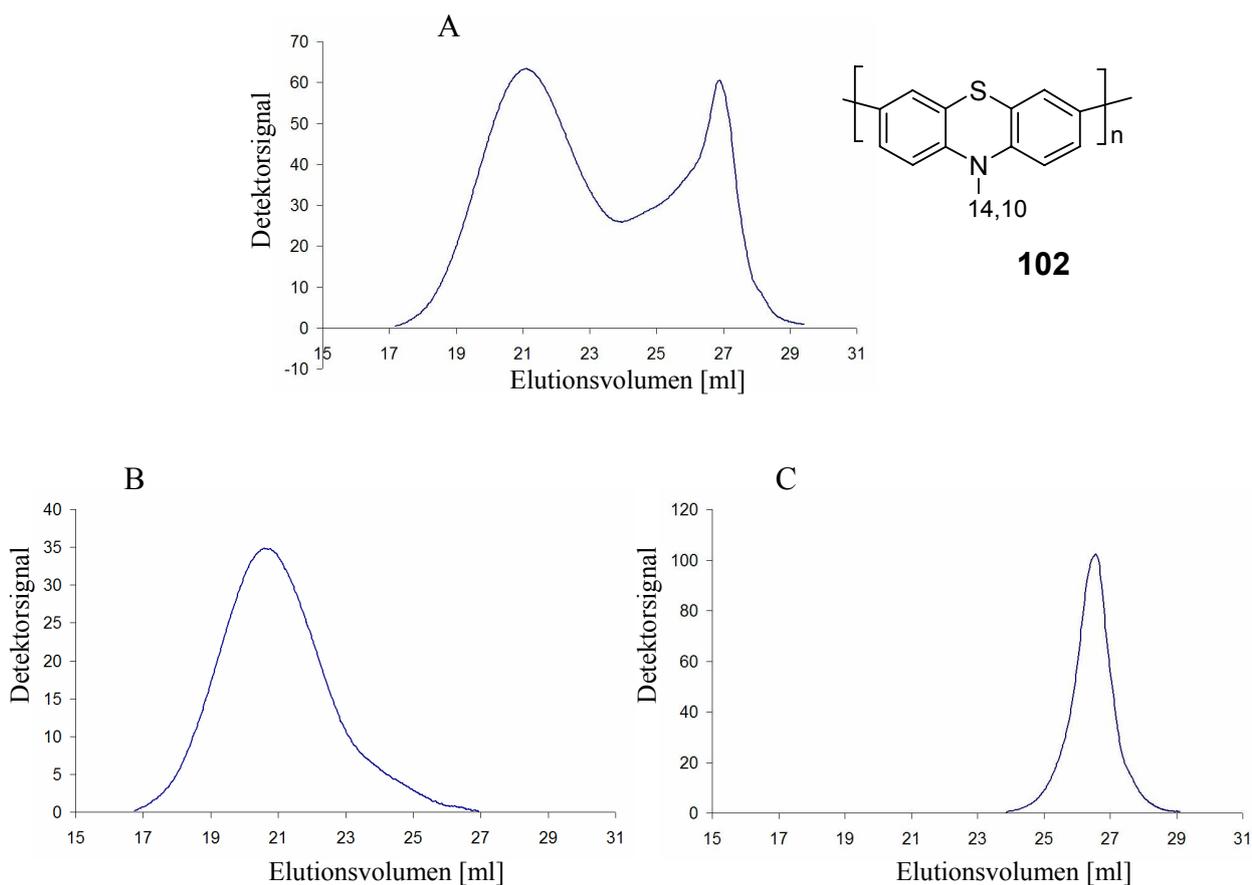


Abbildung 4.53: **102** nach Yamamoto; A: Rohpolymer, B: Polymer- und C: Oligomerfraktion.

Die abgetrennten Oligomere sind ölige bis gallertartige Substanzen und zeichnen sich in der Regel durch ein sehr markantes Profil im Chromatogramm aus. Im Gegensatz zu den gleichmäßigen Verteilungen der Molekulargewichte bei den Polymeren sind bei den Oligomeren scharfe Signale erkennbar, die sich aneinanderreihen. Da die Molekulargewichte im Oligomerbereich nur noch wenige tausend g/mol betragen, sind in diesem Bereich bereits die einzelnen Oligomere mit diskreter Kettenlänge sichtbar, was zu dem sägezahnähnlichen Muster des Chromatogramms führt (Abbildung 4.52).

Die Oligomerfraktionen lassen sich nur äußerst schlecht in die einzelnen Bestandteile auftrennen, selbst mehrmalige chromatographische Reinigung führt zu keiner Reinsubstanz.

Durch eine Trennung mittels präparativer GPC konnte ein Oligomergemisch einer Suzuki-Polykondensation von **99** in mehrere Fraktionen soweit aufgetrennt werden, daß den Hauptsignalen der Oligomerenmischung Molekulargewichte zugeordnet werden können (Abbildung 4.54).

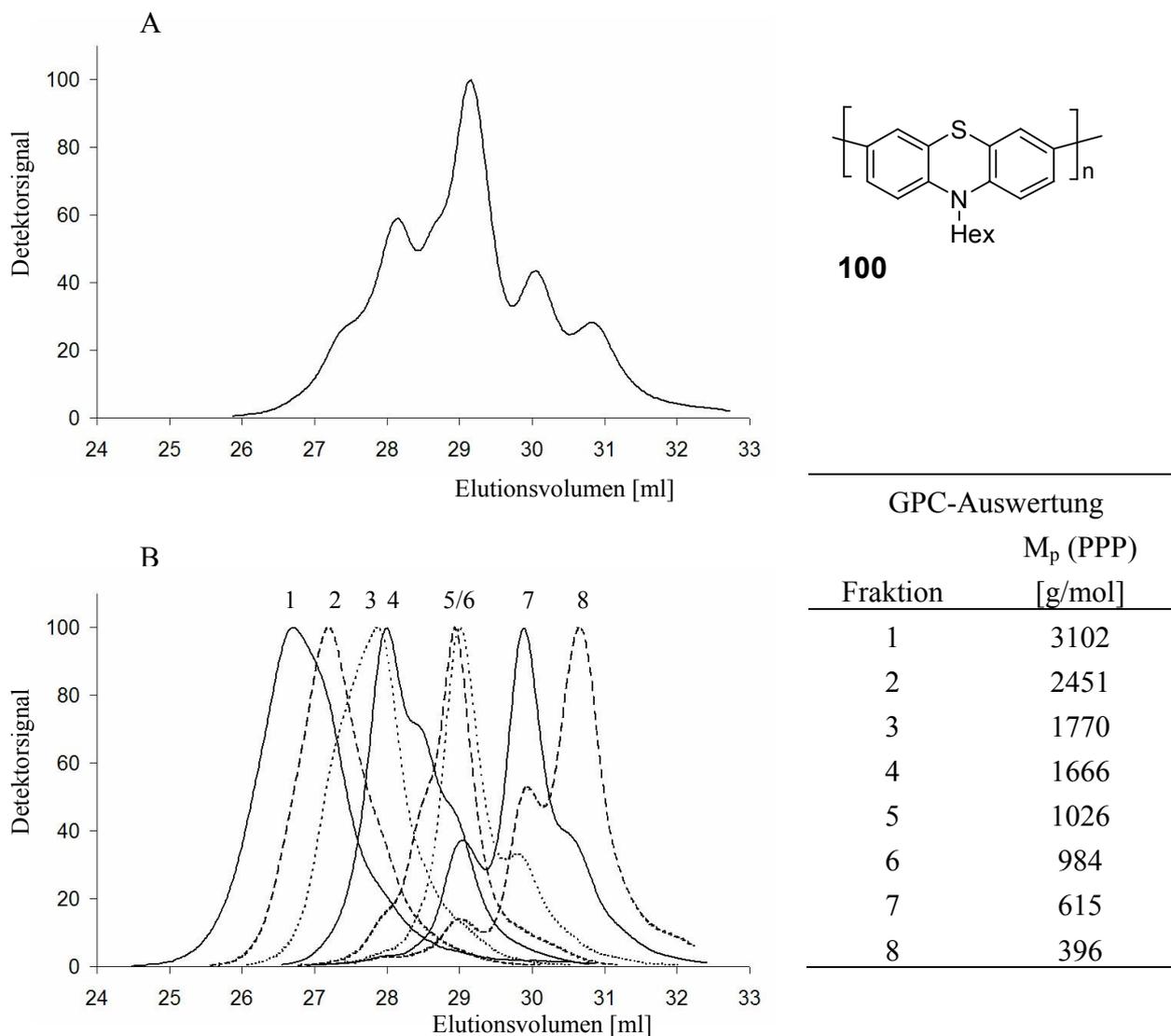


Abbildung 4.54: Oligomerenfraktion von **100** nach Suzuki: A: Chromatogramm der Oligomerfraktion; B: Auftrennung der Komponenten durch präparative GPC in acht Fraktionen.

Das Verhalten der Oligomerenmischungen ist sehr untypisch für lineare Oligomere. Die Molekulargewichte der Komponenten in der Mischung liegen laut GPC-Auswertung zwischen 400 und 3100 g/mol. Da sie damit im Bereich der oligomeren Verbindungen mit einer Wiederholungseinheit des Monomers zwischen zwei und elf liegen, müsste im Falle linearer Oligomere eine chromatographische Trennung möglich sein, was aber nicht der Fall ist. Auch die Textur der halbfesten Oligomerenfraktionen unterscheidet sich deutlich vom glasartigen Habitus der linearen Oligophenothiazine.

Aus diesen Gründen ist für die Struktur der Substanzen in den von den Rohpolymeren abgetrennten Oligomerfraktionen eine vom linearen Aufbau unterschiedliche Anordnung der Monomereinheiten zu erwarten.

4.6.3 Spektroskopie und Strukturaufklärung

Die NMR-Spektroskopie spielt bei der Strukturaufklärung der Phenothiazinpolymere eine untergeordnete Rolle. Durch die sehr geringe Löslichkeit der Polymere in anderen Lösungsmitteln müssen die Spektren in deuteriertem THF aufgenommen werden. In den ^1H -NMR-Spektren sind nicht mehr aufgelöst. Anhand der Verschiebungen im aliphatischen Bereich lassen sich die unterschiedlichen Substitutionsmuster am Stickstoff erkennen. Die verbreiterten Signale im Spektrum entsprechen denen der differenzierten Signalgruppen der Monomere und lassen sich anhand der Integrale gut zuordnen. Die Signale des Phenothiazinringkörpers im aromatischen Bereich von δ 7.0 bis 8.2 sind leicht verbreitert, aber deutlich zu erkennen und lassen sich mit Hilfe der Integrale eindeutig zuordnen. Während die alkylierten Polymere **100** und **102** zwei Signalsätze mit einer Verschiebung von 0.4 ppm ausbilden, ist beim Boc-geschützten Polymer **101** ein breites Multiplett das deutlichste Merkmal im aromatischen Bereich. Die Copolymere zeigen dementsprechend komplexe Mischungen der Signalgruppen.

Die Gelpermeationschromatographie (GPC) ist eine optimale Methode, um routinemäßig die Molekulargewichte größerer Moleküle zu bestimmen. Voraussetzung dafür ist die Löslichkeit der zu untersuchenden Substanz in THF, was bei den Phenothiazinpolymeren bis auf die Copolymere **103** und **104** ausreichend erfüllt ist. Nach dem Durchlauf der Probe durch die Säule wird das Eluens über einen UV-Detektor (254 nm) geleitet, und so ein Elugramm erstellt, bei dem das Elutionsvolumen gegen das Detektorsignal aufgetragen wird. Über Eichkurven mit Referenzsubstanzen kann aus dem Elugramm die Verteilung der Molekulargewichte im Polymer bestimmt werden. Wichtig ist dabei die Wahl geeigneter Standards für die Molekularmassenbestimmung, wobei der gebräuchlichste Standard Polystyrol (PST) ist, das bei nahezu allen Polymeren als Referenz verwendet wird. Da PST eine flexible Kettenstruktur besitzt, hat das Polymer in Lösung die Struktur eines sphärischen Knäuels und kann nur bedingt mit der Struktur der stabchenförmigen Polyphenothiazine verglichen werden. Die sperrige Struktur der stabförmigen Polyarylverbindungen erscheint verglichen mit der flexiblen PST-Kette wesentlich massenreicher als entsprechende massengleiche flexible Polymere. Um dieser Eigenschaft Rechnung zu tragen, wird zusätzlich die Molekulargewichtsverteilung auf der Basis einer Eichkurve von Poly(*para*)phenylen (PPP) ermittelt. Ein Vergleich der Eichkurven im Oligomerbereich zeigt nahezu identische Retentionszeiten für die *N*-Hexyl-phenothiazin-Oligomere mit Kettenlängen von drei bis

sieben und die entsprechenden massgleichen Polyparaphenylene. Damit ist PPP eine gute Referenzsubstanz für die Ermittlung der tatsächlichen Molekulargewichtsverteilung von Polyphenothiazinen.

Für die Molekulargewichtsbestimmung werden das numerische Mittel M_n , das Gewichtsmittel M_w und das molekulare Gewicht des maximalen Detektorsignals M_p angegeben. Das Verhältnis von M_n zu M_w wird als Indikator für die Verteilung der Molekulargewichte als D angegeben (Tabelle 4.24, Tabelle 4.25).

Tabelle 4.24: Molekulargewichtsverteilungen der Homopolymere **100**, **101** und **102** nach GPC-Auswertung. Eluent THF, Flußrate 1.0 ml/min, $T = 30\text{ °C}$.

Nr.	Substanz Polymer	Polykondensation Methode LM/T	Molekulargewicht			D
			M_n [PST] [PPP]	M_w [PST] [PPP]	M_p [PST] [PPP]	
100	[PT(Hex)] _n	Yamamoto	$3.56 \cdot 10^3$	$1.31 \cdot 10^4$	$2.48 \cdot 10^4$	3.70
		Toluol/80 °C	$3.14 \cdot 10^3$	$8.73 \cdot 10^3$	$1.59 \cdot 10^4$	2.78
100	[PT(Hex)] _n	Yamamoto	$2.02 \cdot 10^4$	$2.89 \cdot 10^4$	$3.36 \cdot 10^4$	1.43
		Toluol/80 °C	$1.37 \cdot 10^4$	$1.79 \cdot 10^4$	$2.08 \cdot 10^4$	1.31
100	[PT(Hex)] _n	Suzuki	$4.70 \cdot 10^3$	$1.02 \cdot 10^4$	$7.48 \cdot 10^3$	2.16
		THF/80 °C	$3.88 \cdot 10^3$	$7.02 \cdot 10^3$	$5.58 \cdot 10^3$	1.81
100	[PT(Hex)] _n	Suzuki	$4.65 \cdot 10^3$	$8.62 \cdot 10^3$	$7.91 \cdot 10^3$	1.85
		Toluol/115 °C	$3.82 \cdot 10^3$	$6.13 \cdot 10^3$	$5.86 \cdot 10^3$	1.61
100	[PT(Hex)] _n	Suzuki	$1.39 \cdot 10^4$	$2.09 \cdot 10^4$	$2.09 \cdot 10^4$	1.50
		Toluol/80 °C	$9.89 \cdot 10^3$	$1.35 \cdot 10^4$	$1.37 \cdot 10^4$	1.36
101	[PT(Boc)] _n	Yamamoto	$2.17 \cdot 10^4$	$3.94 \cdot 10^4$	$4.20 \cdot 10^4$	1.82
		Toluol/60 °C	$1.49 \cdot 10^4$	$2.33 \cdot 10^4$	$2.52 \cdot 10^4$	1.57
101	[PT(Boc)] _n	Yamamoto	$2.03 \cdot 10^4$	$5.46 \cdot 10^4$	$4.86 \cdot 10^4$	2.69
		Toluol/80 °C	$1.44 \cdot 10^4$	$3.02 \cdot 10^4$	$2.87 \cdot 10^4$	2.10
101	[PT(Boc)] _n	Suzuki	$8.38 \cdot 10^3$	$1.20 \cdot 10^4$	$9.03 \cdot 10^3$	1.43
		THF/60 °C	$6.30 \cdot 10^3$	$8.28 \cdot 10^3$	$6.59 \cdot 10^3$	1.32
101	[PT(Boc)] _n	Suzuki	$9.38 \cdot 10^3$	$1.31 \cdot 10^4$	$1.10 \cdot 10^4$	1.39
		Toluol/115 °C	$6.94 \cdot 10^3$	$8.94 \cdot 10^3$	$7.82 \cdot 10^3$	1.29

Tabelle 4.24 Fortsetzung: Molekulargewichtsverteilungen der Homopolymere **100**, **101** und **102** nach GPC-Auswertung. Eluent THF, Flußrate 1.0 ml/min, $T = 30\text{ °C}$.

Substanz		Polykondensation	Molekulargewicht			
Nr.	Polymer	Methode LM/T	M_n [PST] [PPP]	M_w [PST] [PPP]	M_p [PST] [PPP]	D
102	[PT(14,10)] _n	Yamamoto	$5.07 \cdot 10^4$	$1.08 \cdot 10^5$	$9.37 \cdot 10^4$	2.13
		Toluol/80 °C	$3.13 \cdot 10^4$	$5.57 \cdot 10^4$	$5.09 \cdot 10^4$	1.78
102	[PT(14,10)] _n	Suzuki	$1.63 \cdot 10^4$	$2.40 \cdot 10^4$	$2.35 \cdot 10^4$	1.47
		Toluol/80 °C	$1.14 \cdot 10^4$	$1.52 \cdot 10^4$	$1.52 \cdot 10^4$	1.34

Prinzipiell sind die Molekulargewichte der Polymere, die über Yamamoto-Polymerisationen aufgebaut wurden, deutlich höher als die Produkte der Suzuki-Polykondensation. Gründe dafür sind neben der Reaktivität auch die optimierte Reaktionsführung. Die Suzuki-Polykondensation besitzt dagegen noch Optimierungspotential, wie die steigenden Molekulargewichte der später synthetisierten Polymere zeigen. Gegenüber den Polymeren, die nach Yamamoto synthetisiert wurden, besitzen die nach Suzuki aufgebauten Polymere eine günstigere Polydispersität D.

Tabelle 4.25: Molekulargewichtsverteilungen der Copolymere nach GPC-Auswertung. Eluent THF, Flußrate 1.0 ml/min, $T = 30\text{ °C}$.

Substanz		Molekulargewicht			
Nr.	Polymer	M_n [PST] [PPP]	M_w [PST] [PPP]	M_p [PST] [PPP]	D
103	[PT(H)-PT(Hex)] _n	Unlösl.	Unlösl	Unlösl	-
104	[PT(H)-PT(Boc)] _n	Unlösl	Unlösl	Unlösl	-
105	[PT(H)-PT(14,10)] _n	$9.63 \cdot 10^3$	$2.02 \cdot 10^4$	$1.54 \cdot 10^4$	2.10
		$7.25 \cdot 10^3$	$1.28 \cdot 10^4$	$1.05 \cdot 10^4$	1.77
106	[PT(Boc)-PT(Hex)] _n ^[a]	$5.45 \cdot 10^3$	$8.92 \cdot 10^3$	$7.62 \cdot 10^3$	1.64
		$4.36 \cdot 10^3$	$6.35 \cdot 10^3$	$5.68 \cdot 10^3$	1.46

^[a] Ansatz mit THF bei 60 °C.

Tabelle 4.25 Fortsetzung: Molekulargewichtsverteilungen der Copolymere nach GPC-Auswertung. Eluent THF, Flußrate 1.0 ml/min, $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Nr.	Substanz Polymer	Molekulargewicht			D
		M_n	M_w	M_p	
		[PST] [PPP]	[PST] [PPP]	[PST] [PPP]	
106	[PT(Boc)-PT(Hex)] _n	$9.76 \cdot 10^3$	$2.06 \cdot 10^4$	$2.08 \cdot 10^4$	2.11
		$7.42 \cdot 10^3$	$1.32 \cdot 10^4$	$1.37 \cdot 10^4$	1.77
107	[PT(14,10)-PT(Hex)] _n	$8.66 \cdot 10^3$	$1.81 \cdot 10^4$	$1.65 \cdot 10^4$	2.09
		$6.67 \cdot 10^3$	$1.17 \cdot 10^3$	$1.11 \cdot 10^4$	1.76
108	[PT(14,10)-PT(Boc)] _n	$6.59 \cdot 10^3$	$1.20 \cdot 10^4$	$1.12 \cdot 10^4$	1.82
		$5.21 \cdot 10^3$	$8.20 \cdot 10^3$	$7.94 \cdot 10^3$	1.57

Die Massenspektrometrie stößt bei den polymeren Phenothiazinen mit ihren hohen Molekularmassen an ihre Grenzen. Mit den gängigen Methoden wie (FAB+) und MALDI-TOF lassen sich keine aussagekräftigen Spektren der Polymere anfertigen.

Bei der Strukturaufklärung der abgetrennten niedermolekularen Oligomere leistet die Massenspektrometrie jedoch einen herausragenden Beitrag. Nachdem sich die oligomeren Verbindungen in Textur und dem Verhalten bei der Reinigung deutlich von den linearen Oligomeren unterscheiden, sich jedoch keine Einzelsubstanzen isolieren lassen, ist eine Analysemethode mit der auch Substanzmischungen untersucht werden können, sehr vorteilhaft. Nach der Untersuchung der oligomeren Bestandteile von Carbazol-Polymeren durch Strohriegel et al.,^[195] die sich als zyklische Komponenten erwiesen, liegt die Vermutung nahe, daß es sich bei den vom Polymer abgetrennten Oligomerenfraktionen der Phenothiazinpolymerisationen ebenfalls um zyklische Verbindungen handelt.

Zyklische Oligomere besitzen gegenüber ihrem linearen Pendant keine Endgruppen und sind demnach um zwei Wasserstoffatome leichter. Der Nachweis der Zyklusverbindungen gelingt durch einen direkten Vergleich der Massespektren der linearen Oligomerverbindungen **63**, **98**, **57**, **99** und **97** mit denen der Oligomerenfraktionen der *N*-Hexyl-Polymerisaten **100** (Tabelle 4.26).

Tabelle 4.26: Massenspektrometrische Daten (exakte Masse, MALDI-TOF) der *N*-Hexyl-phenothiazin-Oligomere einer Yamamoto-Polykondensation.

Oligomer	linear		zyklisch	
	n	berechnet	gefunden	gefunden
3		845	844.5 ^[a]	843
4		1126	(1125.2 ^[a]) 1126.2 ^[a]	1124
5		1407	1406.8 ^[a]	1405
6		1688	1688.0	1686
7		1969	1969.6 ^[a]	1967
8		2250	-	2248
9		2531	-	2529
10		2812	-	2810

^[a] FAB-Spektren.

Die gemessenen Werte der *N*-Hexyl-phenothiazin-Oligomere stimmen sehr gut mit den berechneten Werten für zyklische Verbindungen überein und liegen um zwei Masseinheiten über den berechneten und gemessenen Werten der linearen Verbindungen. Damit kann man davon ausgehen, daß der Oligomerbereich in den Rohpolymeren aus durch Ringschluß terminierten Polykondensationsprozessen besteht. Die deutlich zu gering angesetzte Massenverteilung der GPC-Analyse (Abbildung 4.54) ist darauf zurückzuführen, daß sich zyklische Moleküle wegen ihres hydrodynamischen Volumens auf der Säule eher wie kleinere Moleküle verhalten als die stabförmigen Oligomere oder der Standard PPP.

Durch die massenspektrometrische Analyse der Oligomerfraktionen (Tabelle 4.27) läßt sich ein deutlich höherer Grad an Verunreinigungen bei den Proben aus Suzukipolymerisaten erkennen. In den Mischungen lassen sich dennoch gut die zyklischen Polymerisate mit gerader Anzahl an Monomereinheiten erkennen. Im Fall der Oligomere aus einer Suzukipolymerisation **100** konnten die zyklischen Komponenten gut chromatographisch gereinigt, jedoch nicht in die einzelnen Ringgrößen voneinander getrennt werden.

Von den Polymeransätzen der Boc-geschützten Polymere **101** können keine zyklischen Verbindungen durch Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Die relativ empfindliche Schutzgruppe in Verbindung mit den benötigten hohen Energien zur Ionisation der Zyklen bewirken eine so starke Fragmentierung, daß im Massebereich der oligomeren Bestandteile keine Unterscheidung von Signalen mehr möglich ist.

Tabelle 4.27: Massenspektrometrische Untersuchung zyklischer Verbindungen in den Oligomerenfraktionen der Polymere.

Oligomer n	100		101		102	
	Yamamoto	Suzuki	Yamamoto	Suzuki	Yamamoto	Suzuki
3	843.3	-	-	-	1599.9	1601.8
4	1124.3	1126.3	-	-	2133.1	-
5	1405.4	-	-	-	2666.5	2668.4
6	1686.5	1686.5	-	-	3199.7	3200.7
7	1967.6	-	-	-	3735.0	-
8	2248.7	2248.6	-	-	-	-
9	2529.9	-	-	-	-	-
10	-	2810.8	-	-	-	-

Zur Überprüfung der thermischen Stabilität der Polymere **100**, **101** und **102** wurde eine thermogravimetrische Untersuchung durchgeführt (Tabelle 4.28). Insbesondere soll dabei die thermische Stabilität der Stickstoff-Substituenten in 10-Position überprüft werden.

Tabelle 4.28: Thermogravimetrische Untersuchung der Homopolymere **100**, **101** und **102**.

Polymer	Max. [°C]	Beginn [°C]	Ende [°C]	Gewichtsverlust [%]	N-Substituent: [%] der Molmasse
100	420	370	610	29.72	30
101	210	160	300	32.21	34
101	400	-	-	1.36	-
102	395	335	610	62.74	63

Nach dem Verlust von Lösungsmittelresten oberhalb von 100 °C, insbesondere beim hexylierten Polymer **100**, bleiben die N-alkylierten Polymere **100** und **102** bis etwa 350 °C stabil. Bei einer Temperatur von 610 °C ist die pyrolytische Abspaltung der Alkylgruppen vom Stickstoff beendet, wobei das Gros der Abspaltung beim hexylierten Polymer **100** bei 420 °C und bei **102** bei 395 °C erfolgt. Die Abspaltung der Boc-Schutzgruppe von **101** findet bei wesentlich niedrigeren Temperaturen statt. Die Abspaltung erfolgt in zwei Scherpunkten bei 210 °C und 400 °C, wobei bei der zweiten Pyrolysestufe vermutlich unvollständig fragmentierte Reste der Schutzgruppe dissimilieren.

4.6.4 Elektronische Eigenschaften

Da für Anwendungen wie OLEDs in erster Linie das Emissionsverhalten der Polymere von Bedeutung ist, wurden neben den Absorptionsspektren im UV/Vis-Bereich auch die Fluoreszenz gemessen der Stokes-Shift $\lambda_{\max, \text{abs}} - \lambda_{\max, \text{em}}$ und die Quantenausbeute^[187] bestimmt (Tabelle 4.29).

Tabelle 4.29: Absorptions- und Emissionsspektren der Polymere.

Nr.	Substanz Polymer	UV/Vis	Fluoreszenz	Stokes-Shift
		λ_{\max} [nm]	$\lambda_{\max, \text{em}}$ [nm] (Φ_f [%] ^[187])	$\Delta \tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]
		CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂	
100	[PT(Hex)] _n	284, 344, 378	482 (48)	6000
101	[PT(Boc)] _n	274, 314	457 (68)	10200
102	[PT(14,10)] _n	286, 326, 378	481 (51)	5700
105	[PT(H)-PT(14,10)] _n	384	479 (65)	5200
106	[PT(Boc)-PT(Hex)] _n	284, 338 , 348	480 (69)	9100
107	[PT(14,10)-PT(Hex)] _n	284, 336, 376	484 (93)	5900
108	[PT(14,10)-PT(Boc)] _n	282, 332	481 (62)	9200

Die beiden alkylierten Homopolymere **100** und **102** besitzen neben den niedrigsten Quantenausbeuten aller Polymere auch Stokes-Shifts unter 6000 cm⁻¹. Stokes-Shifts von ähnlicher Größenordnung werden auch von dem Copolymeren mit Alkylanteil **105** und dem Copolymer mit alternierenden Alkylgruppen **107** erreicht, die allerdings deutlich höhere Fluoreszenzquantenausbeuten erreichen, im Falle des Polymers **107** wird sogar eine hervorragende Quantenausbeute von 93 % erreicht. Das Polymer mit Boc-Schutzgruppe **101** ergibt mit 68 % die höchste Quantenausbeute der Homopolymere und besitzt mit 10200 cm⁻¹ einen sehr großen Stokes-Shift. Auch die Copolymere **106** und **108**, in denen Boc-Gruppen vorhanden sind, besitzen sehr große Stokes-Shifts von über 9000 cm⁻¹. Auffällig ist die bei den Copolymeren insgesamt höhere Fluoreszenzquantenausbeute, was auf die Kommunikation der unterschiedlich substituierten Redoxzentren untereinander zurückzuführen ist. An den unterschiedlichen Quantenausbeuten erkennt man den wichtigen Einfluß der Substitution am Stickstoffatom auf die Morphologie des Polymers. Demnach lassen sich die Materialeigenschaften der Phenothiazinpolymere gezielt über die 10-Position steuern.

Die Cyclovoltammogramme der Phenothiazin-Polymerverbindungen lassen wegen ihrer Komplexität keine Bestimmung der Halbstufenpotentiale einzelner Redoxereignisse zu. Die Beschreibung der Oxidations- und Reduktionsereignisse beschränkt sich daher auf die Angabe der Lage von Oxidations- und Reduktionswellen (Tabelle 4.30). Abgesehen von den Redoxprozessen treten bei den Polymeren zusätzliche Phänomene wie Kristallisationen oder die Abspaltung der Boc-Schutzgruppe auf, wie sie schon bei den Oligomeren beobachtet werden konnten (Abbildung 4.55).

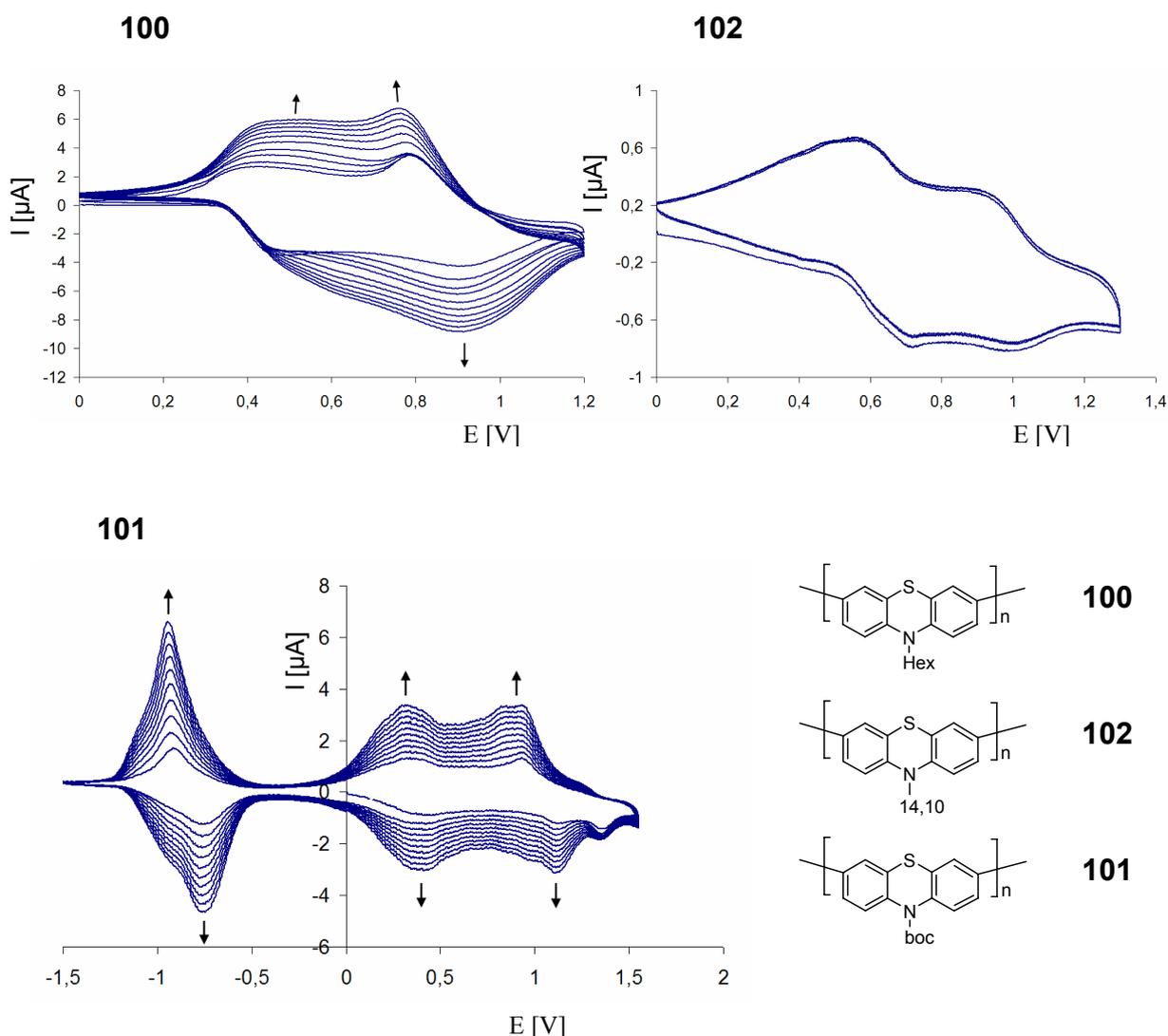


Abbildung 4.55: Cyclovoltammogramme der Homopolymere **100**, **101** und **102**, aufgenommen in 0,05 M Lösung von NBu_4PF_6 in Dichlormethan, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode vs. Ag/AgCl , $\nu = 250 \text{ mV/s}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die Homopolymere verhalten sich sehr unterschiedlich bei der cyclovoltammetrischen Untersuchung. Das hexylierte Polymer **100** verhält sich sehr ähnlich zu den höheren Oligomeren **99** und **97**, auch hier findet an der Elektrode Elektrokristallisation statt. Analog zu dem Verhalten der Monomere **23** und **21** liegen auch die Oxidationswellen des Polymers

102 bei einem deutlich höheren Potential als die von **100**. Durch das verzweigt langkettige Alkylsystem wird das Polymer an der Elektrokristallisation gehindert, weswegen kein Aufwuchs von **102** auf der Elektrode beobachtet wird. Das Boc-geschützte Polymer **101** zeigt ein sehr komplexes Verhalten (Abbildung 4.56). Die beobachtete Elektrokristallisation ist abhängig von der Höhe der erreichten Spannung beim Cyclovoltammogramm. Bei einer maximalen Spannung von 1.20 V ist der Aufwuchs an der Elektrode sehr gering, bei einer höheren Spannung von 1.50 V ist dagegen eine sehr viel stärkere Ablagerung von elektronisch aktivem Material auf der Elektrode zu beobachten. Legt man beim Polymer ein ähnliches Verhalten der Schutzgruppe wie beim Monomer **22** zugrunde (Abbildung 4.29), so läßt sich die verstärkte Kristallisation durch den Verlust der Schutzgruppe bei Spannungen über 1.25 V erklären. Das Polymer **101** ist im Gegensatz zu den alkylierten Polymeren **100** und **102** auch im reduktiven Bereich elektronisch aktiv. Die Reduktionswelle bei -0.77 V und die Oxidationswelle bei -0.66 V können auch als Halbstufenpotential mit $\Delta E = 0.11$ V angesehen werden.

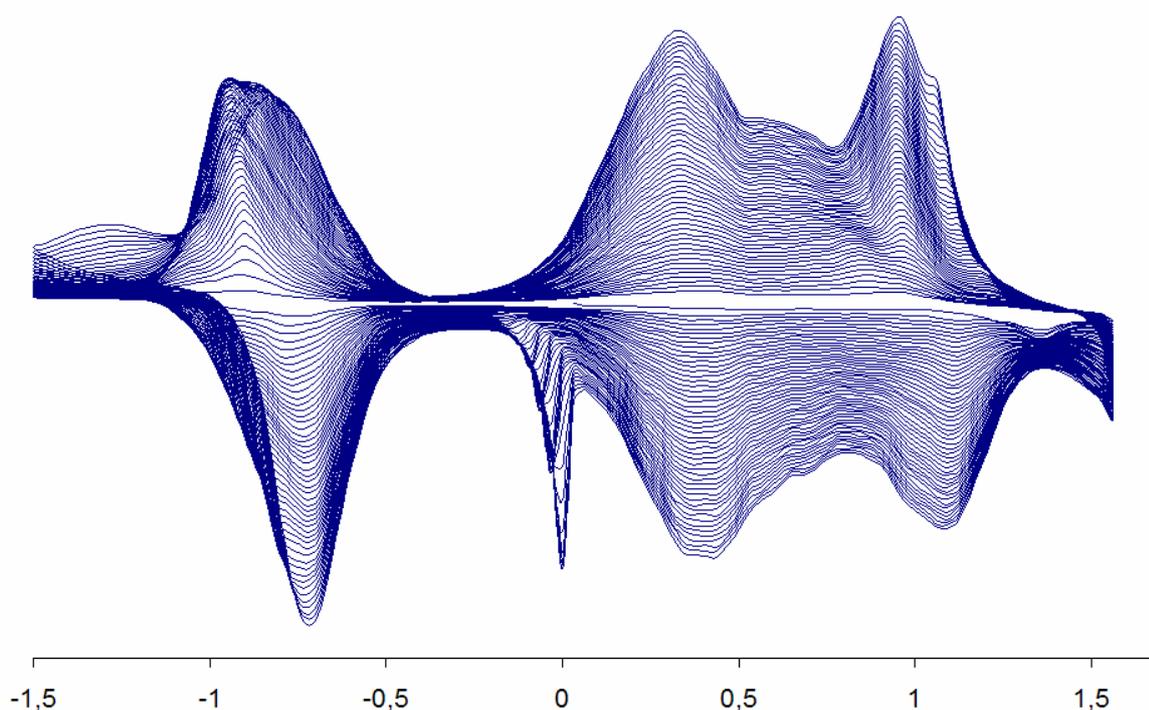


Abbildung 4.56: Cyclovoltammogramm von **101** mit 50 Zyklen, aufgenommen in einer 0.05 M Lösung von NBu_4PF_6 in Dichlormethan, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode vs. Ag/AgCl, $\nu = 250$ mV/s, $T = 20$ °C.

Die Kristallisation schreitet wesentlich weiter fort als es bei den Oligomeren beobachtet wird, selbst nach 50 Zyklen ist keine Verringerung des Aufwuchses zu beobachten. Einige elektronische Verhaltensweisen des Polymers **101** scheinen sich erst in fester Form abzuzeichnen, so sind ein Oxidationssignal bei 0.0 V und eine Reduktionswelle bei 1.0 V erst nach fortgeschrittener Kristallisation erkennbar.

Tabelle 4.30: Oxidations- und Reduktionswellen des ersten Zyklus der löslichen Polymere, aufgenommen in 0.05 M Lösung von NBu_4PF_6 in Dichlormethan, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode vs. Ag/AgCl, $v = 250 \text{ mV/s}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, Werte angegeben mit ext. St. Ferrocen, $E_{1/2} = 0.45 \text{ V}$.

Nr.	Substanz Polymer	Oxidationswellen [V]	Reduktionswellen [V]	Elektro- kristallisation
100	[PT(Hex)] _n	0.58; 1.03	0.88; 0.51	+
101	[PT(Boc)] _n	0.60; -0.66	0.46; -0.77	+
102	[PT(14,10)] _n	0.83; 0.11	1.00; 0,66	-
105	[PT(H)-PT(14,10)] _n	0.66	0.64	-
106	[PT(Boc)-PT(Hex)] _n	0.76	0.68; 0.60	+
107	[PT(14,10)-PT(Hex)] _n	0.64; 1.05	(0.90); 0.52	-
108	[PT(14,10)-PT(Boc)] _n	0.84	0.75	-

Die Copolymere **105** bis **108** vereinen teils die Eigenschaften der Homopolymere ihrer Komponenten miteinander. Die beiden *N-H*-substituierten Polymere **103** und **104** können aufgrund ihrer Unlöslichkeit nicht cyclovoltammetrisch untersucht werden, erst der 14,10-Rest läßt die Löslichkeit in Dichlormethan soweit ansteigen, daß Messungen möglich sind. Bei den Copolymeren, deren zwei Komponenten *N*-substituiert sind, ist die Löslichkeit stark verbessert, besonders das ausgedehnte 14,10-Alkylsystem gewährleistet eine gute Handhabbarkeit des Polymers in Dichlormethan.

Das Cyclovoltammogramm des gemischten Polymers **106** zeigt bei Zyklen mit einem Potential unterhalb von 1.0 V keine Tendenz des Polymers zur Elektrokristallisation. Bei einer Überschreitung von 1.2 V lagert sich Substanz an der Elektrode ab (Abbildung 4.57). Analog zu dem Verhalten des Homopolymers **101** kann das auf die Abspaltung der Boc-Schutzgruppe vom Stickstoff zurückgeführt werden.

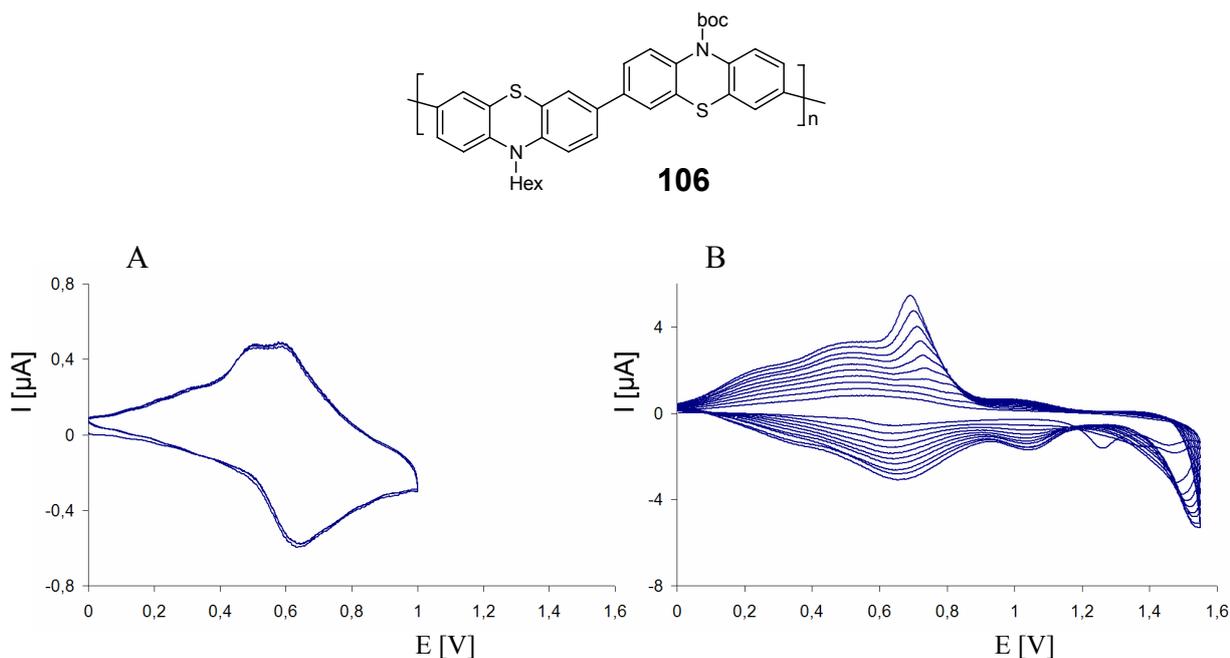


Abbildung 4.57: Copolymer **106** A: bei einem max. Potential unter 1.0 V; B: bei einem Potential über 1.2 V, aufgenommen in einer 0.05 M Lösung von NBu_4PF_6 in Dichlormethan, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode vs. Ag/AgCl, $\nu = 250 \text{ mV/s}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Bei den Copolymeren **107** und **108** verhindert der sterisch anspruchsvolle 14,10-Alkylrest die Kristallisation der Copolymeren.

Das Cyclovoltammogramm des Copolymers **107** (Abbildung 4.58, oben) erscheint als eine Superposition der Cyclovoltammogramme der beiden Monomerenkomponenten **21** und **23** (Abbildung 4.28), wobei das Potential der hexylierten Komponente **23** kathodisch und das von **21** anodisch verschoben ist. Dadurch ist die Wechselwirkung zwischen den beiden unterschiedlich substituierten Redoxzentren deutlich sichtbar.

Beim Copolymer **108** (Abbildung 4.58, unten) läßt sich bei einem maximalen Potential von 1.0 V nur ein Redoxereignis mit einem Halbstufenpotential von 0.79 V beobachten. Dabei werden die alkylierten Phenothiazineinheiten im Polymer isoliert angesprochen. Bei einer Erhöhung des maximalen Potentials auf 1.4 V bildet sich nach dem Durchlaufen des ersten Zyklus im unmittelbaren kathodischen Bereich der ersten Oxidation eine zweite schwache Oxidation aus, die durch eine Schulter angedeutet ist. Dabei handelt es sich um die Teile des Polymers **108**, bei denen nach dem Durchlaufen von Spannungen über 1.0 V die Boc-Schutzgruppen abgespalten werden.

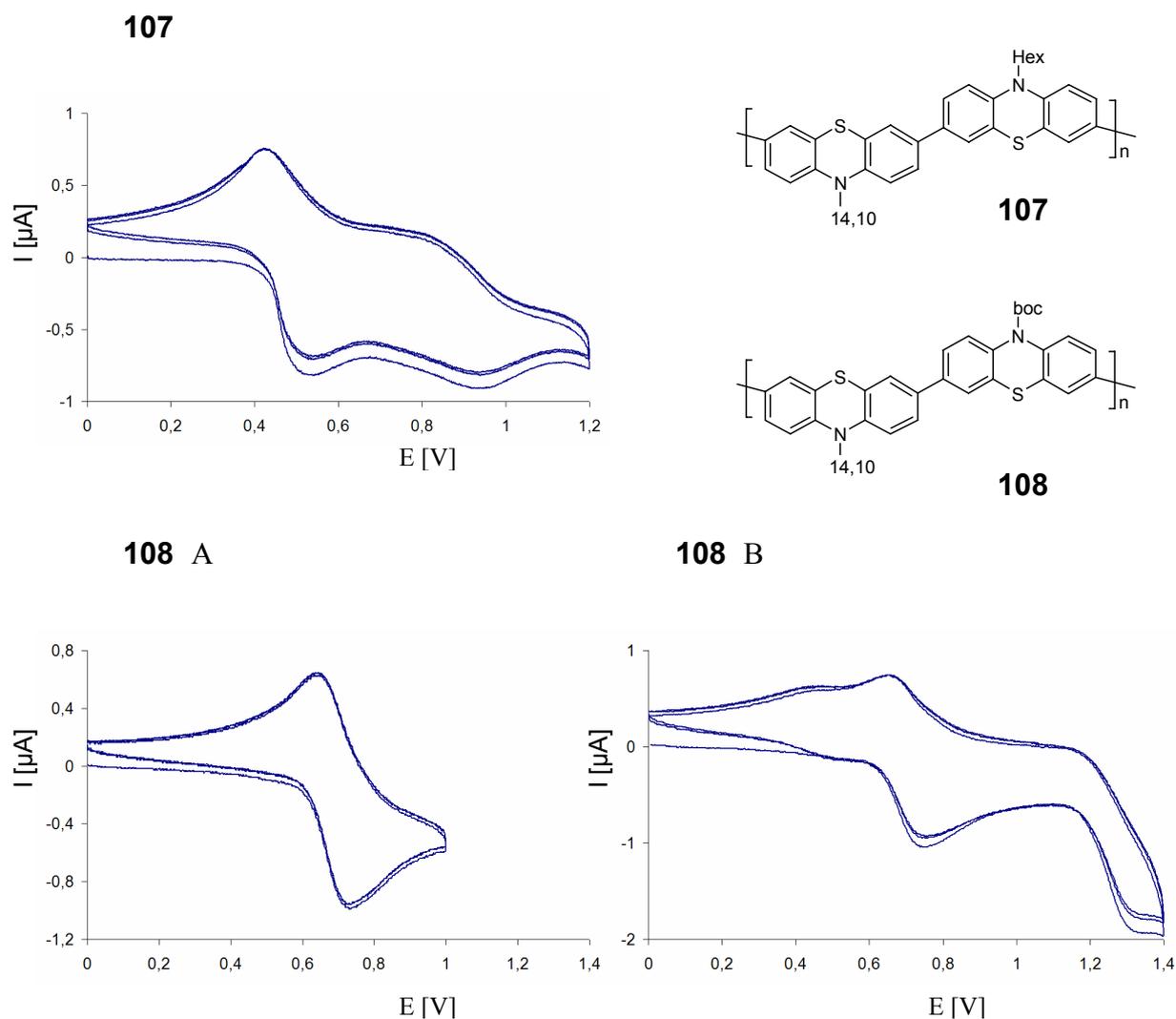


Abbildung 4.58: Copolymer **107**; Copolymer **108 A**: bei einem max. Potential unter 1.0 V; B: bei einem Potential bis 1.4 V, aufgenommen in einer 0.05 M Lösung von NBu_4PF_6 in Dichlormethan, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode vs. Ag/AgCl, $\nu = 250 \text{ mV/s}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die abgetrennten Cyclooligomere der Homopolymere **101** und **102** und der Copolymere verhalten sich bei der cyclovoltammetrischen Untersuchung bezüglich der Lage ihrer Redoxpotentiale und dem Verlust der Boc-Schutzgruppe weitgehend analog zu den entsprechenden Polymeren. Deutliche Unterschiede werden bei dem Cyclovoltammogramm des Oligomerbereichs von **100** (Abbildung 4.59) sichtbar.

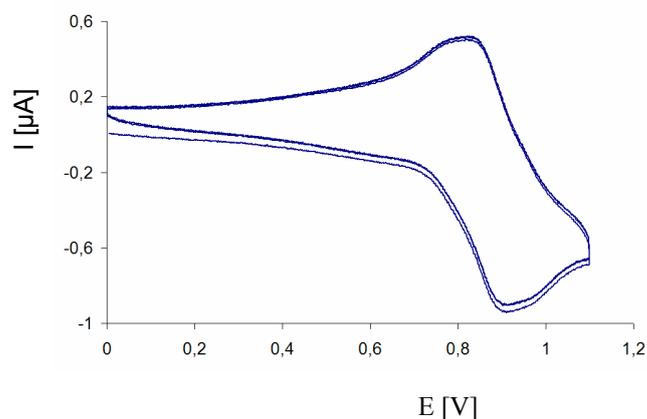


Abbildung 4.59: Cyclovoltammogramm des Oligomergemisches aus der Reinigung von **100**, aufgenommen in einer 0.05 M Lösung von NBu_4PF_6 in Dichlormethan, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode vs. Ag/AgCl, $v = 250 \text{ mV/s}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

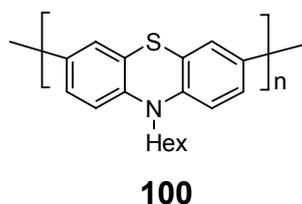
Das Cyclovoltammogramm für den Oligomerbereich zeigt ein Bild, das eher für das entsprechende Monomer **23** charakteristisch ist als für das Polymer **100** oder die entsprechenden Oligomere. Lediglich eine Verbreiterung der Oxidations- und Reduktionswelle und eine Verschiebung in den anodischen Bereich weisen auf einen Unterschied in der Molekülstruktur hin. Die Verbreiterung an der Oxidations- und Reduktionswelle deuten auf Wechselwirkungen zwischen den Redoseinheiten im Ring hin. Die Veränderungen weisen auf ein verändertes elektronisches Verhalten der Cyclophenothiazine bedingt durch die veränderte Topologie zyklischer Verbindungen gegenüber linearen Verbindungen hin. Cyclophenothiazine können als unendlicher eindimensionaler Leiter mit begrenzter Anzahl an Redoxzentren gesehen werden.

4.6.5 Organische lichtemittierende Dioden aus Polyphenothiazin

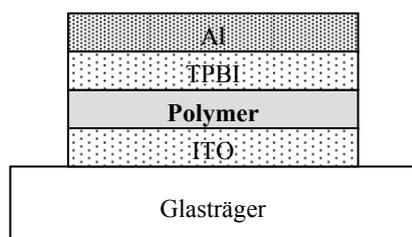
Die OLEDs wurden von Frau Dr. Jiu Yan Li im Arbeitskreis Wegner am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz angefertigt und vermessen. Der Aufbau erfolgte unter Standardlaborbedingungen unter Luftzutritt und ohne Ausschluß von Licht.

Da Phenothiazin sowohl elektronen- als auch lochleitende Eigenschaften besitzt, besteht die Möglichkeit, auf lochinduzierende Substanzen wie Poly-3,4-ethylendioxythiophen (PEDOT) zu verzichten. Zum Vergleich der Leistungsfähigkeit des Phenothiazinpolymers für Lochinjektion und -leitung wurden zwei Leuchtdioden aufgebaut, eine nur mit dem Phenothiazin-Polymer **100** und eine mit einer zusätzlichen Schicht an PEDOT für eine standardisierte Lochinjektion (Abbildung 4.60). Polyphenothiazin wird damit in einer Funktionseinheit gleichzeitig als Lochleiter, Elektronenleiter und Emitter verwendet.

Die Schichten der leitenden organischen Substanzen wurden durch Spincoating auf eine mit ITO beschichtete Glasplatte aufgebracht und jeweils getrocknet. Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit den Untersuchungen der Oligomere zu gewährleisten, wurde das hexylierte Polymer **100** verwendet und mit Chlorbenzol auf dem Spincoater in einer 55 nm starken Schicht präpariert. Als elektronenleitende Schicht dient TPBI, der Kontakt wird LiF-unterstützt über eine aufgedampfte Aluminiumschicht hergestellt.



OLED 1: ohne PEDOT



OLED 2: mit PEDOT

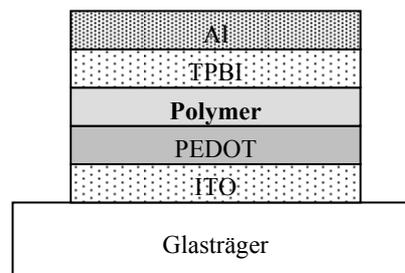


Abbildung 4.60: Aufbau der OLED-Funktionseinheiten mit **100** als Emitter.

Die Messungen zum Emissionsverhalten der OLED werden unter Hochvakuumbedingungen bei 10^{-7} mbar durchgeführt. Elektrolumineszenz des Polymers liegt wie die Fluoreszenz von **100** bei Wellenlängen von 482 nm bis 487 nm in blau-grünen Bereich (Abbildung 4.61, Abbildung 4.62).

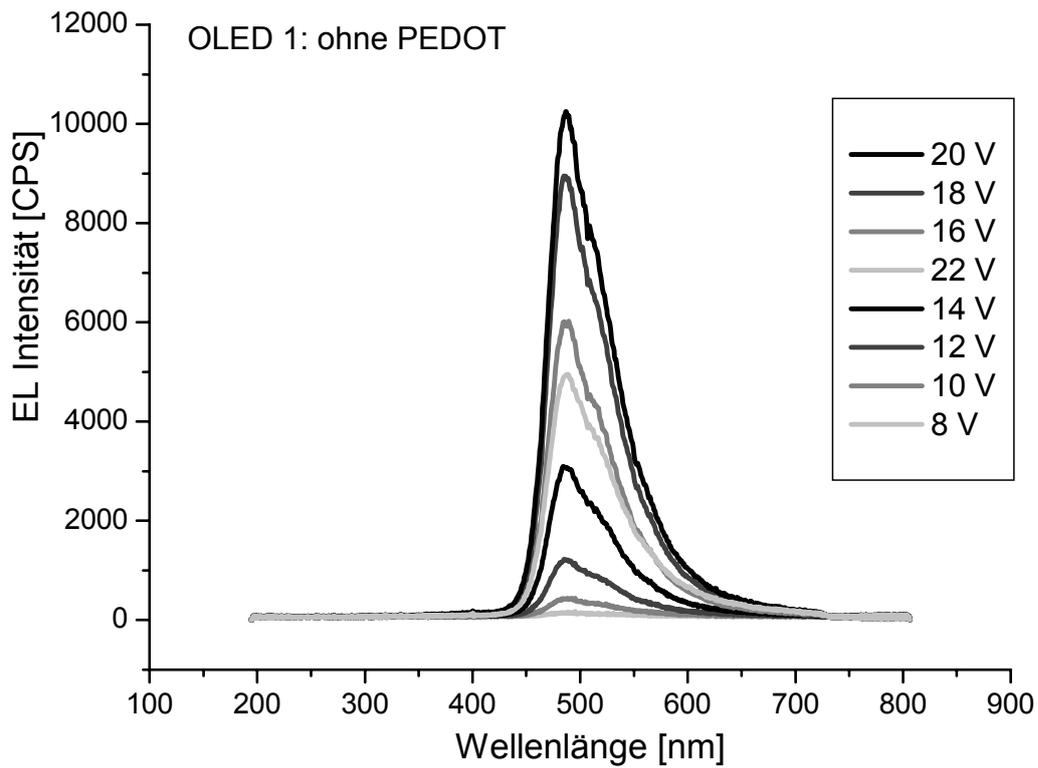


Abbildung 4.61: Elektrolumineszenz von OLED 1 ohne PEDOT bei unterschiedlichen Spannungen [V].

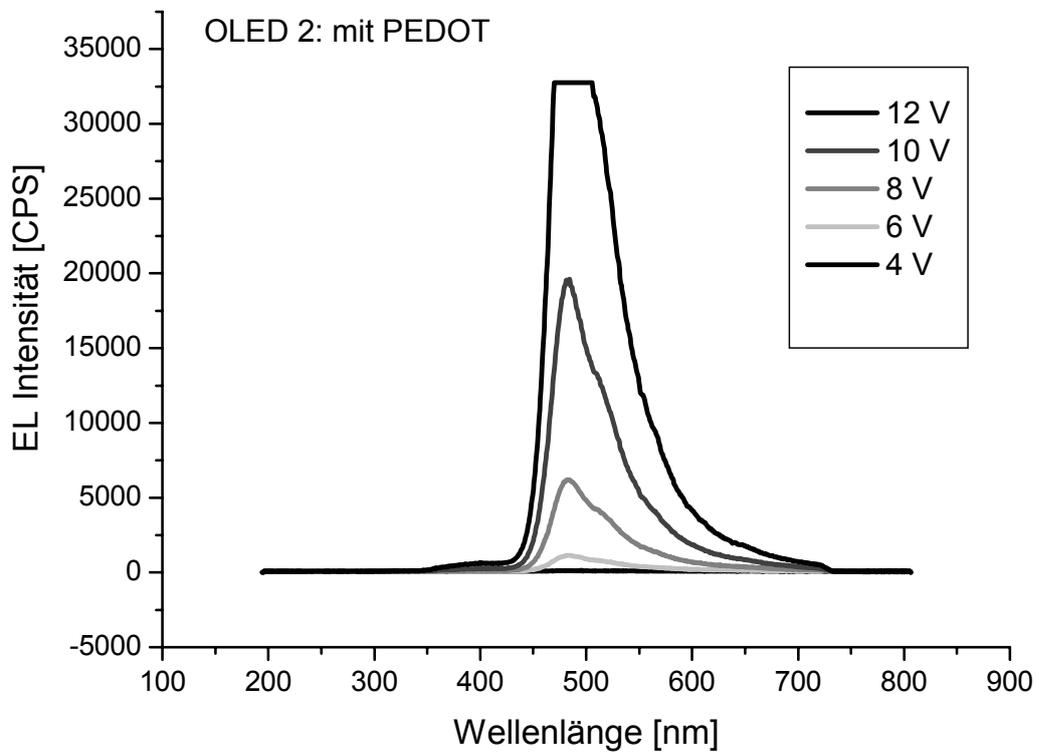


Abbildung 4.62: Elektrolumineszenz von OLED 2 mit PEDOT bei unterschiedlichem Spannungen [V].

Die OLEDs mit **100** als elektrolumineszentes Agens stellen stabile Funktionseinheiten dar, die mehrmals an- und ausgeschaltet und über von mehrere Minuten betrieben werden können, ohne an Leistung einzubüßen.

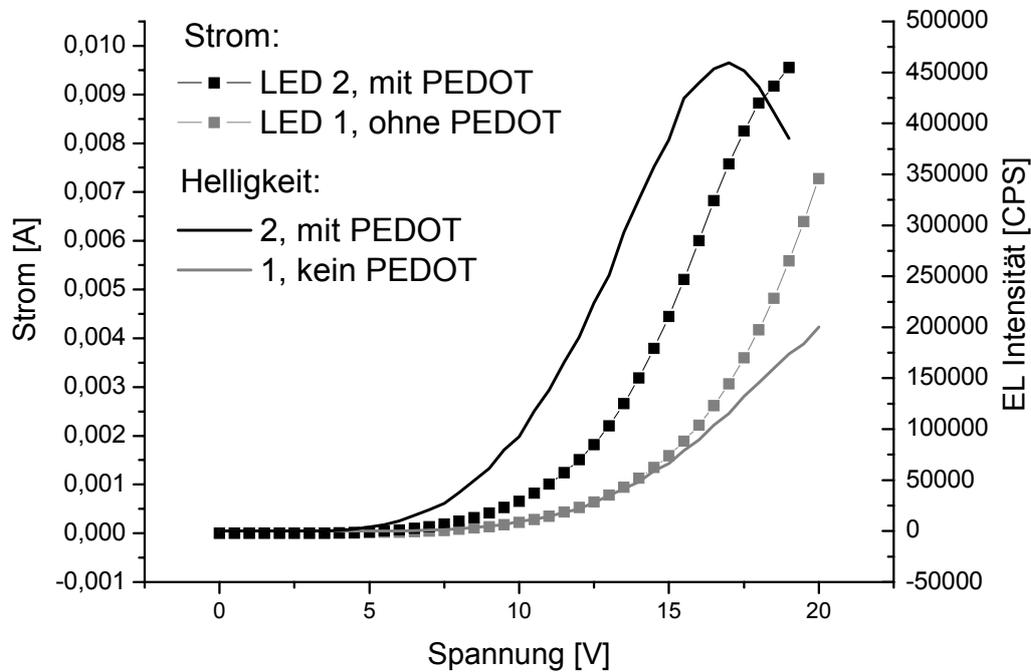


Abbildung 4.63: Strom Spannungs-Kennlinie der OLEDs.

Obwohl das OLED 1 ohne Lochinjektor nicht die Leistungsfähigkeit des PEDOT-unterstützten OLEDs 2 erreicht (Abbildung 4.63), ist es eine funktionale Einheit. Polyphenothiazin stellt somit ein vielversprechendes aktives System dar, das sich für den Einsatz in funktionalen Einheiten eignet und durchaus Potential zur Optimierung und Modifikation zur Erlangung gewünschter Eigenschaften besitzt.

5 Ausblick

Diese Arbeit gründet auf der Eignung der Oligophenothiazine für elektronische Kommunikation auf molekularer Ebene für die Synthese molekularer Drähte. Durch die Entwicklung einer modularen Synthesestrategie ist es nun möglich, Phenothiazine in geeigneter Weise durch Substituenten zu modifizieren und rasch größere Systeme mit der gewünschten Funktionalität aufzubauen. Neben der Untersuchung oligomerer *N*-Hexylphenothiazine können die Wechselwirkungen mit anderen Arylsystemen in hybriden oligomeren Redoxsystemen untersucht und deren intramolekulare Wechselwirkungen nachgewiesen werden. Das Verhalten der Donor-Akzeptor-Systeme und die Variabilität der polymeren Eigenschaften durch geeignete *N*-Substitution zeigen zudem Anwendungsmöglichkeiten von phenothiazinbasierten Materialien in den Bereichen der molekularen Elektronik und der Materialwissenschaft auf. Diese Arbeit stellt damit ein Bindeglied zwischen den grundlegenden Untersuchungen zur elektronischen Kommunikation von Phenothiazinen und einer anwendungsorientierten Nutzung seiner Eigenschaften in den unterschiedlichen Bereichen dar. Neben den synthetischen Aspekten wurden insbesondere die elektronische Wechselwirkung entlang der Molekülachse, durch den Raum orthogonal zur Molekülachse, die Redoxeigenschaften der Oligophenothiazine und die Wechselwirkung mit Ferrocen und Arylsystemen mit Akzeptorcharakter untersucht.

Die Anwendung der Modulstrategie läßt den Aufbau von definierten monodispersen Oligomeren des Phenothiazins mit gewünschter Funktionalität in 3- und 7-Position zu, mit denen definierte Abstände durch redoxaktive molekulare Drähte überbrückt werden können. Durch eine Variation der solubilisierenden Reste am Stickstoff läßt sich dabei das Lösungsverhalten und die Tendenz zur Aggregatbildung beeinflussen, was für die Selbstorganisation günstig ist. Eine geeignete Funktionalisierung, wie Thiolgruppen zur Chemisorption an Goldoberflächen, eröffnet zudem die Möglichkeit zum Aufbau funktionaler redoxaktiver Oberflächen.

Weitere Möglichkeiten sind Synthesen und Untersuchungen von Polymeren. Dabei kann eine Modulation der elektronischen Eigenschaften hinsichtlich Redoxverhalten, Fluoreszenz und Elektrolumineszenz über eine Variation der Substitution am Stickstoff und die Bildung von Copolymeren erfolgen.

Solche anwendungsorientierte Arbeiten führen zu sehr komplexen Strukturen, die unter dem materialwissenschaftlichen Aspekt untersucht werden müssen und die Kooperation mit Oberflächen- und Nanospezialisten nötig machen.

Die Untersuchungen der Wechselwirkungen zwischen Phenothiazinen mit unterschiedlichen Substitutionsmustern und den Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen eröffnen neue Aspekte zur

Kontrolle und Induktion des intramolekularen Elektronentransfers. Bereits durch die Möglichkeit, das Redoxpotential gezielt durch ein geeignetes Substitutionsmuster kathodisch oder anodisch zu verschieben, können Schaltprozesse oberhalb von definierten Spannungswerten realisiert werden. Da durch eine Oxidation der PhenothiazinGrundkörper bezüglich der Elektronen- oder Lochleitung entlang der Moleküllängsachse von einem isolierenden in einen elektronisch leitenden Zustand übergeführt wird, ist das Ziel eines definiert schaltbaren molekularen Drahtes eine weitere Option.

Neben der Synthese von linear angeordneten Oligo- und Polymeren ist auch der Aufbau von Strukturen mit parallel angeordneten Phenothiazineinheiten eine Möglichkeit, um das Leitungsverhalten und die elektronische Kommunikation von Phenothiazin zu untersuchen. Die über das π -Stacking ermöglichte Wechselwirkung zwischen den Grundkörpern kann durch lineare oder zyklische Strukturen als Rückgrat gewährleistet werden, bei denen die PhenothiazinGrundkörper übereinander ohne direkte Verknüpfung angeordnet sind (Abbildung 5.1).

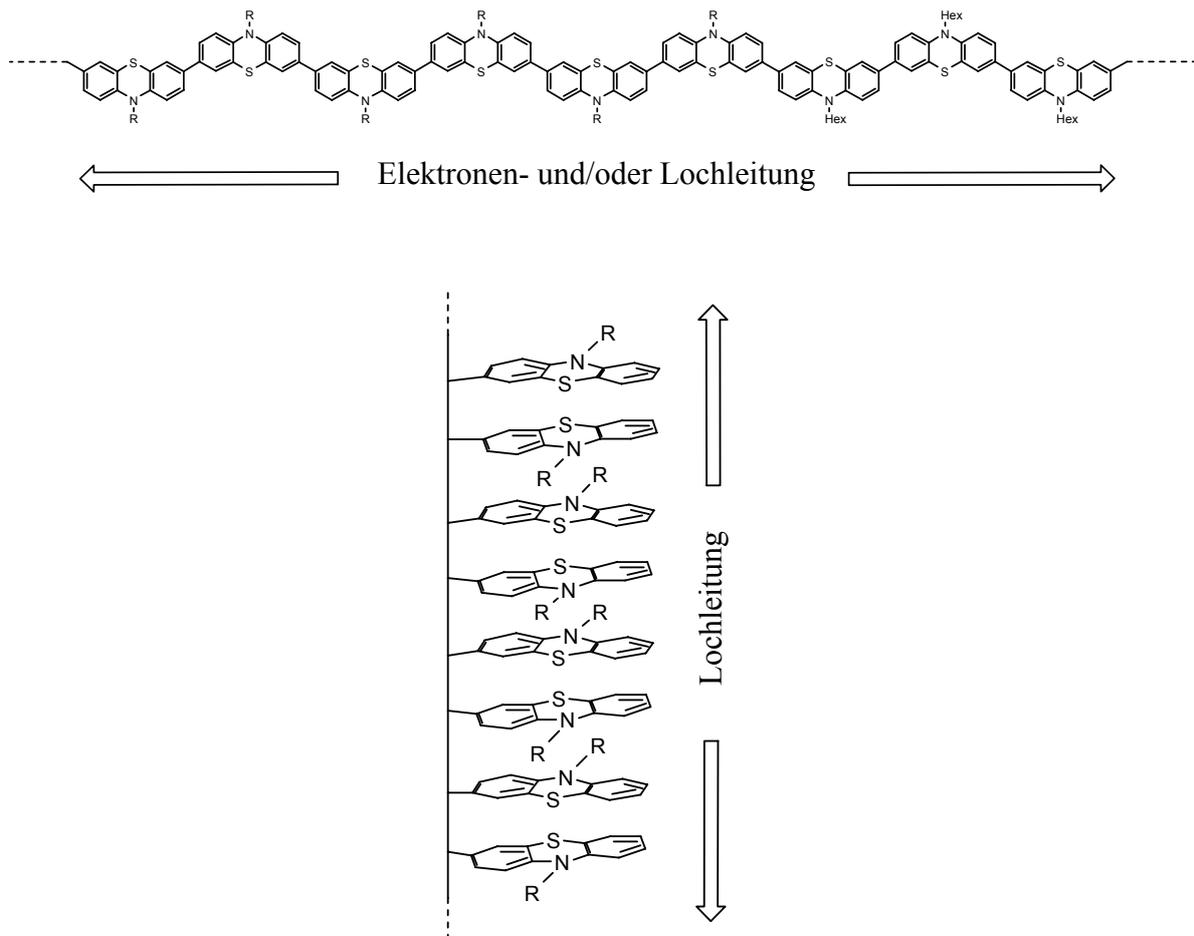


Abbildung 5.1: Elektronische Kommunikation zwischen Phenothiazineinheiten: Elektronenleitung, Lochleitung und Through-Space-Wechselwirkung.

Die Klasse der zyklischen Phenothiazin-Oligomere ist bis auf den Nachweis der Verbindungen bisher noch nicht bearbeitet worden. Eine besondere Herausforderung stellt daher die Isolierung einzelner monodisperser Fraktionen aus den Gemischen zyklischer Oligomere dar, die bei der Reinigung von Polymeren anfallen. Parallel dazu stellt die gezielte Synthese zyklischer Oligomerverbindungen ein weiteres Ziel auf der Suche nach elektroaktiven Materialien dar. Eine genaue Analyse der Struktur und der elektronischen Eigenschaften dieser Verbindungen sind von erheblichem Interesse, genauso wie das Verhalten der einzelnen Zyklen beim Einsatz als Mischung oder als Reinsubstanz in Funktionseinheiten.

Da bisher nur wenige Studien über sequenzielle Umsetzungen mehrfach metallierter Aromaten mit unterschiedlichen Elektrophilen existieren, sind Arbeiten auf diesem Gebiet, die über die Substanzklasse der Phenothiazine hinausgehen, vielversprechend. Neben dem synthetischen Gesichtspunkt ist auch die intramolekulare Kommunikation zwischen den metallierten Zentren von Interesse. So ist eine Bestimmung der maximalen Entfernung von metallierten Positionen in einem π -konjugierten System interessant, bei der noch eine selektive Adressierung der Positionen mit unterschiedlichen Elektrophilen möglich ist.

6 Experimenteller Teil

6.1 Arbeitstechniken

Für alle Umsetzungen, bei denen hydrolyse- oder oxidationsempfindliche Substanzen zum Einsatz kommen, wurde als Schutzgas Argon der Güte 4.8 verwendet. Die verwendeten Apparaturen wurden im Vakuum oder im Argonstrom ausgeheizt und nach dem Abkühlen mit Argon belüftet. Für oxidationsempfindliche Substanzen wurden zudem nur Lösungsmittel verwendet, bei denen gelöster Sauerstoff durch Einleiten von Argon ausgetrieben wurde. Andere Umsetzungen wurden, falls nicht anders angegeben, unter Atmosphärendruck und in offenen Systemen nach den üblichen Verfahrensweisen durchgeführt. Auf die Beschreibung von Standardversuchsaufbauten wird im Folgenden verzichtet.

Die Trocknung der Produkte erfolgte im Ölpumpenvakuum bei $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ mbar.

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch nach den gängigen Verfahren getrocknet und durch Destillation gereinigt.^[196] Die gängigen kommerziell erhältlichen Chemikalien ohne Verweis auf Literaturvorschriften wurden von der Chemikalienausgabe des Instituts oder von den Firmen Acros Organics N.V., Aldrich Chemie GmbH, Fluka AG, Lancaster AG und Merck KGaA bezogen.

Die Reinigung fast aller Rohprodukte erfolgte durch Flashchromatographie an Kieselgel 60, Korngröße 0.04 - 0.063 mm der Firma Macherei & Nagel, Düren bei einem Druck von 2 bar. Dazu wurde die zu reinigende Substanz auf ein Trägermaterial aufgebracht, in dem sie in Anwesenheit eines groben Kieselgels (Korngröße 0.06-0.200 mm) gelöst und anschließend wieder vom Lösungsmittel befreit wurde.

6.2 Synthesekontrolle und Analytik

Reaktionsfortschritt und Grad der Umsetzung wurden durch Dünnschichtchromatographie qualitativ bei nahezu allen Reaktionen verfolgt. Verwendet wurden Aluminiumfertigfolien GF₂₅₄ (Kieselgel 60) der Firma Merck, Darmstadt. Zur Detektion wurde mit UV-Licht der Wellenlängen 254 und 366 nm bestrahlt, bei Substanzen ohne Chromophor wurde als Anfärbereagens Iod oder eine 10 %ige Lösung von Molybdätophosphorsäure in Ethanol verwendet. Angegeben werden die R_F-Werte und das entsprechende Laufmittelgemisch.

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Büchi Melting Point B-545 gemessen. Die Werte sind nicht korrigiert.

Die ^1H - und ^{13}C -Spektren wurden auf den Geräten AC300 (300 MHz), Avance DRX300 (300 MHz) und Avance DRX500 (500 MHz) der Firma Bruker gemessen. Die verwendeten deuterierten Lösungsmittel wurden dabei als interner Standard verwendet. Die chemische Verschiebung δ bezieht sich auf Tetramethylsilan (δ 0) und wird in ppm angegeben, die Signalmultiplizitäten werden mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), m (Multipllett), dd (Dublett von Dubletts), br (verbreitertes Signal) angegeben. Die Zuordnung der quartären C-Atome, CH-, CH₂- und CH₃-Gruppen wurde mit Hilfe von DEPT-Spektren vorgenommen.

IR-Spektren wurden auf einem Bruker Vector 22 FT-IR aufgenommen. UV/Vis-Spektren wurden mit einem HP8452 A von Hewlett Packard aufgenommen. Die Massenspektren wurde mit den Geräten Jeol JMS-700, V6-ZAB-2F und Finnigan TSQ 700 angefertigt. Die Fluoreszenzspektroskopie wurde mit einem Perkin Elmer LS55 aufgenommen.

Die Elementaranalysen werden von der mikroanalytischen Abteilung des Instituts für Organische Chemie der Ruprecht-Karls-Universität mit einem Analysenautomat Vario EL der Firma Elementar durchgeführt.

Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden in einer kleinvolumigen Zelle (4.0 ml) mit einer Dreielektrodenanordnung durchgeführt. Als Arbeitselektrode wurde eine glasummantelte Platinelektrode, als Referenzelektrode eine feste Ag/AgCl-Elektrode und als Gegenelektrode eine Platinspirale eingesetzt. Als Leitsalz wurde getrocknetes Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat, als Lösungsmittel Dichlormethan verwendet. Die Messungen wurden mit einem Potentiostat/Galvanostat 263A von Princeton Applied Research durchgeführt und mit der Steuersoftware Power Suite Revision 2.12.1, Perkin Elmer visualisiert.

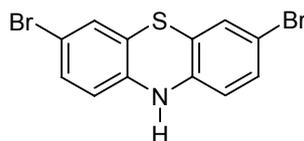
Die GPC-Analytik wurde in der Polymeranalytik des Max-Planck-Institutes für Polymerforschung in Mainz angefertigt. Als Eluens wurde THF mit 1 ml/min bei 30 °C durch eine Waters 515 Pumpe über Säulen 0.8x30 cm mit Säulenmaterial SD+ der Firma MZ-Analysetechnik mit Porositäten von 10⁶ und 10⁴, 500 Å und Partikelgrößen von 10 µm gepumpt. Die Detektion erfolgte über UV-Spektroskopie bei 254 nm durch ein UV S 3702-Gerät der Firma SOMA, die Datenaufnahme und -auswertung über die Software der Firma PSS PSS-WinGPC.

Die organische Leuchtdiode wurde am Max-Planck-Institut für Polymerforschung im Arbeitskreis Prof. Wegner von Frau Dr. Jiu Yan Li angefertigt und ausgewertet. Der Aufbau erfolgte unter Standard-Laborbedingungen unter Verwendung von Chlorbenzol zum Aufbringen der Emitterschicht mittels Spincoater.

6.3 Synthesevorschriften

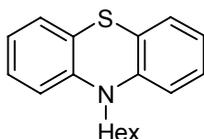
6.3.1 Ausgangsverbindungen¹⁹⁷

3,7-Dibrom-10*H*-phenothiazin (**19**)^[198]



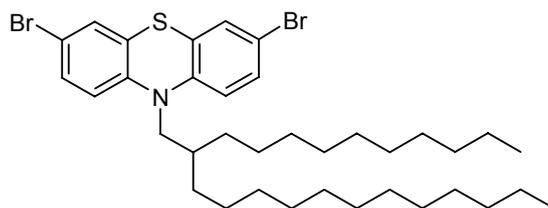
50.0 g (0.25 mol) Phenothiazin (**1**) wurden in 1.8 l Eisessig suspendiert und die Mischung durch 20-minütiges Einleiten von Ar durch eine Kanüle von Sauerstoff befreit. Dann wurden 32.2 ml Br₂ (0.63 mol) in 200 ml Eisessig langsam innerhalb einer Stunde zugetropft und die dunkle Mischung 16 h lang gerührt. Nach Zugabe von 63.0 g (0.50 mol) Na₂SO₃ erstarrte die Reaktionsmischung. Durch Zugabe von wenig Wasser entstand eine hochviskose violette Masse, die sich innerhalb von 3 h aufhellte. Nach Zugabe von 41.0 g (0.62 mol) KOH unter Eiskühlung wurde die Mischung auf 4 l Eiswasser gegossen. Der grünliche Niederschlag wurde abgesaugt und mit wenig kaltem 2-Propanol gewaschen. Der Niederschlag wurde fünfmal in je 1 l 2-Propanol heiß digeriert und gelöst. Aus 2-Propanol fielen in der ersten Fraktion Nadeln, in den folgenden feine Blättchen aus. Nach dem Absaugen der Kristalle und Einengen der Mutterlauge wurden 79.0 g (88 %) **19** in Form von grünen Kristallen und grünem Pulver erhalten.

Schmp: >195 °C. ¹H-NMR (300 MHz, DMSO [D₆]): δ 6.58 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 7.10 – 7.15 (m, 4 H), 8.84 (s_{br}, 1 H). ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO [D₆]): δ 112.7 (C_{quart}), 116.0 (CH), 118.2 (C_{quart}), 128.1 (CH), 130.3 (CH), 140.8 (C_{quart}). MS (FAB+) *m/z* (%): 356.9 (100, M⁺). IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3325, 3167, 3071, 3052, 2960, 1868, 1753, 1624, 1588, 1459, 1385, 1291, 1238, 1081, 881, 810, 732, 674, 649, 548 cm⁻¹. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) 262 nm (43700), 324 (5300). C₁₂H₇Br₂NS (357.1). Ber.: C 40.37, H 1.98, N 3.92, S 8.98, Br 63.22; gef.: C 40.82, H 2.12, N 4.05, S 9.10, Br 44.41.

10-Hexyl-10*H*-phenothiazin (**20**)^[127]

In einem 1 l Kolben mit Rückflusskühler wurden 20.8 g (105 mmol) Phenothiazin (**1**) und 12.9 g (115 mmol) Kalium-*tert*-butanolat in 200 ml THF vorgelegt und 1 h gerührt. Nach rascher Zugabe von 29.0 ml (207 mmol) Hexylbromid wurde die anfangs dunkelgrüne Reaktionsmischung bald hellgelb. Nach 2 Tagen Erhitzen zum Rückfluss wurde eine nahezu farblose Lösung über weißem Niederschlag erhalten. Die Mischung wurde mit Wasser versetzt und mit Diethylether mehrfach extrahiert. Nach Entfernen der Lösungsmittel und Reinigung durch Säulenchromatographie (Isohexan, Aceton 5:1) wurden 29.6 g (99 %) einer gelben öligen Substanz erhalten.

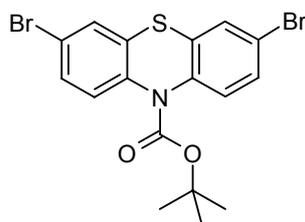
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 0.90 (t, $J = 6.8$ Hz, 3 H), 1.28-1.33 (m, 4 H), 1.43 (m, 2 H), 1.74 (m, 2 H), 3.79 (t, $J = 7.2$ Hz, 2 H), 6.68 (d, $J = 7.9$ Hz, 1 H), 6.85 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H), 6.95 (dt, $J = 7.4$, Hz $J = 1.1$ Hz, 2 H), 7.11-7.17 (m, 2 H), 7.19-7.24 (m, 2 H). ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 13.9 (CH₃), 22.5 (CH₂), 26.5 (CH₂), 26.7 (CH₂), 31.4 (CH₂), 47.5 (CH₂), 114.3 (C_{quart}), 115.4 (CH), 116.4 (CH), 122.6 (CH), 124.1 (C_{quart}), 127.2 (CH), 127.4 (CH), 127.4 (CH), 129.5 (CH), 129.7 (CH), 144.4 (C_{quart}), 144.9 (C_{quart}). MS (FAB+) m/z (%): 283.1 (M⁺, 100). C₁₈H₂₁NS (283.4).

3,7-Dibrom-10(2-decyl-tetradecyl-10*H*-phenothiazin (**21**)

4.28 g (12.0 mmol) **19** und 5.00 g (12.0 mmol) 2-Decyl-tetradecyl-1-bromid wurden in 120 ml wasserfreiem THF gelöst und mit 1.27 g (13.2 mmol) Natrium-*tert*-Butanolat versetzt. Nach 23 h langem Rühren bei 80 °C wurde noch wenig Natriumhydrid zugesetzt und noch eine Stunde lang gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurden 100 ml Wasser zugegeben und die Reaktionsmischung mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan) wurden 6.32 g (76 %) eines gelblichen Öls erhalten.

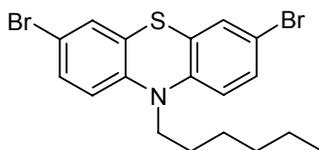
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Aceton $[\text{D}_6]$): δ 0.88 (t, $J = 6.6$ Hz, 6 H), 1.16–1.35 (m, 36 H), 1.39 (t, $J = 6.8$ Hz, 4 H), 1.95 (m, 1 H), 3.80 (d, $J = 7.4$ Hz, 2 H), 6.96 (d, $J = 9.0$ Hz, 2 H), 7.28 (d, $J = 2.2$ Hz, 2 H), 7.33 (dd, $J = 8.8$ Hz, $J = 2.2$ Hz, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Aceton $[\text{D}_6]$): δ 14.3 (CH₃), 14.3 (CH₃), 23.2 (CH₂), 26.6 (CH₂), 26.6 (CH₂), 30.2 (CH₂), 30.2 (CH₂), 30.3 (CH₂), 30.3 (CH₂), 30.4 (CH₂), 30.5 (CH₂), 30.5 (CH₂), 31.9 (CH₂), 31.9 (CH₂), 32.5 (CH₂), 35.1 (CH), 52.1 (CH₂), 115.1 (C_{quart}), 118.7 (CH), 127.9 (C_{quart}), 130.1 (CH), 131.1 (CH), 145.6 (C_{quart}). MS (FAB+) m/z (%): 693.5 (100, M⁺), 613.6 (7, M⁺-Br). IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2927, 2850, 1850, 1732, 1586, 1482, 1456, 1387, 1330, 1264, 1250, 1110, 1082, 868, 809, 753 cm^{-1} . UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) 264 nm (39900) 320 (6700). C₃₆H₅₅Br₂NS (693.7). Ber.: C 62.33, H 7.99, N 2.02, S 4.62, Br 23.04; gef.: C 62.47, H 7.99, N 1.97, S 4.18, Br 23.11.

3,7-Dibrom-phenothiazine-10-carboxylsäure-*tert*-butylester (22)¹⁹⁹



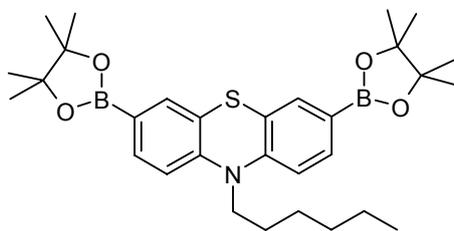
40.0 g (0.11 mol) **19** und 29.3 g (0.13 mol) Pyrokohlensäure-di-*tert*-butylester wurden in 700 ml Dichlormethan suspendiert und mit 1.37 g (11.2 mmol) Dimethylaminopyridin versetzt. Die Mischung färbte sich orange und zeigte Gasentwicklung. Nach 12 h wurde die Mischung vom Lösungsmittel befreit und durch Säulenchromatographie (Hexan, Aceton 10:1) gereinigt. Es wurden 48.4 g (95 %) farbloses Pulver erhalten.

Schmp: 159 °C. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Aceton $[\text{D}_6]$): δ 1.47 (s, 9 H), 7.48–7.55 (m, 4 H), 7.59–7.60 (m, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Aceton $[\text{D}_6]$): δ 28.0 (CH₃), 83.2 (C_{quart}), 119.6 (C_{quart}), 129.8 (CH), 130.4 (CH), 130.8 (CH), 134.2 (C_{quart}), 138.8 (C_{quart}), 152.0 (C_{quart}). MS (FAB+) m/z (%) 457.0 (100, M⁺), 401.8 (92, M⁺-C₄H₉), 356.9 (80, M⁺-BOC). IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3067, 2978, 2931, 1717, 1569, 1476, 1462, 1391, 1368, 1319, 1273, 1253, 1234, 1161, 1144, 1078, 1023, 953, 813, 760 cm^{-1} . UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) 240 nm (30900) 264, (8900), 288 (3100). C₁₇H₁₅Br₂NO₂S (457.2) ber.: C 44.66, H 3.31, N 3.06, S 7.01, Br 34.95; gef.: C 44.76, H 3.32, N3.08, S 7.25, Br 34.96.

3,7-Dibrom-10-hexyl-10H-phenothiazin (**23**)^[168]

In einem mit Stickstoff befüllten Zweihalskolben mit Tropftrichter und Blasenähler wurden 73.4 g (259 mmol) **20** in 95.0 ml Essigsäure vorgelegt. Beim Zutropfen von 13.3 ml (259 mmol) Br₂ erwärmte sich die Lösung leicht und verfärbte sich rotschwarz. Nach 1 h langem Rühren bei RT wurden erneut 13.3 ml (259 mmol) Br₂ zugegeben, worauf sich die Lösung grünschwarz färbte. Nach 18 h langem Rühren bei RT wurde die Reaktionsmischung mit 70 ml gesättigter Na₂SO₃ Lösung und 100 ml Diethylether versetzt und 2 h lang gerührt. Nach Trennung der Phasen und mehrmaliger Extraktion der wässrigen Phase mit Diethylether wurden die organischen Phasen vereinigt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel und säulenchromatographischer Reinigung (Isohexan, Aceton 10:1) wurden 102.6 g gelbes Öl (90 %) erhalten, das im Verlauf einer Woche kristallisierte. Das Produkt ist oxidationsempfindlich und verfärbt sich bei Kontakt mit Licht und Luftsauerstoff über rot nach grün.

Schmp: 58 °C. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 3 H), 1.27-1.31 (m, 4 H), 1.41 (m, 2 H), 1.75 (m, 2 H), 3.75 (t, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 6.68 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 7.21-7.27 (m, 4 H). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 13.9 (CH₃), 22.5 (CH₂), 26.5 (CH₂), 26.6 (CH₂), 31.3 (CH₂), 47.6 (CH₂), 114.7 (C_{quart}), 116.6 (CH), 126.4 (C_{quart}), 129.7 (CH), 130.1 (CH), 144.1 (C_{quart}). MS (FAB+) *m/z* (%): 440.9 (M⁺, 100), 355.8 (M⁺-C₆H₁₃). C₁₈H₁₉Br₂NS (441.2).

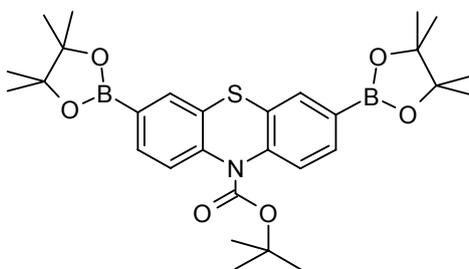
10-Hexyl-3,7-bis-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-10H-phenothiazin (**24**)

In einem trockenen mit Stickstoff befüllten und mit Septum versehenen Kolben wurden 15.0 g (34.0 mmol) **23** in 200 ml THF vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. Es wurden erst langsam 53.1 ml (85.0 mmol) Butyllithium (1.6 M Lösung in Hexan) und nach 15 min Rühren 9.49 ml (85.0 mmol) Trimethylborat zugegeben. Die Lösung wurde auf RT erwärmt und solange gerührt, bis sie sich nach 2 h gelb färbte. Nach der Zugabe einer über Molsieb (4 Å)

getrockneten Lösung aus 11.3 g (95.2 mmol) Pinacol in 30 ml THF und weiteren 2 h Rühren wurden noch 3.89 ml (68.0 mmol) Essigsäure zugegeben und die Mischung noch 18 h lang gerührt, wobei die Reaktionsmischung sehr viskos wurde. Nach der Zugabe von 150 ml wäßriger Na₂SO₃ Lösung wurde mehrfach mit Diethylether extrahiert, die organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung und Umkristallisation aus Aceton konnten 12.7 g (70 %) blaßgelbe Kristalle erhalten werden.

Schmp: 182 °C. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.85 (t, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 1.31 (m_c, 28 H), 1.37-1.52 (m, 2 H), 1.76 (m, 2 H), 3.83 (t, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 6.79 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H), 7.51 (d, *J* = 1.4 Hz, 2 H), 7.54 (dd, *J* = 8.1 Hz, *J* = 1.4 Hz, 2 H). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 13.9 (CH₃), 22.5 (CH₂), 24.8 (CH₃), 26.5 (CH₂), 26.7 (CH₂), 31.4 (CH₂), 47.5 (CH₂), 83.64 (C_{quart}), 114.6 (CH), 123.9 (C_{quart}), 133.7 (CH), 134.0 (CH), 147.2 (C_{quart}). MS (70 eV) *m/z* (%) 535 (M⁺, 100). IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 2977, 2930, 2857, 1604, 1583, 1468, 1353, 1263, 1144, 1102, 964, 858, 824, 739, 671. UV/Vis (Dichlormethan): λ_{max} (ϵ): 274 nm (49600), 328 (5600). C₃₀H₄₃B₂NO₄S (535.4). Ber.: C 67.31, H 8.10, N 2.62, S 5.99; gef.: C 67.27, H 8.15, N 2.72, S 6.14.

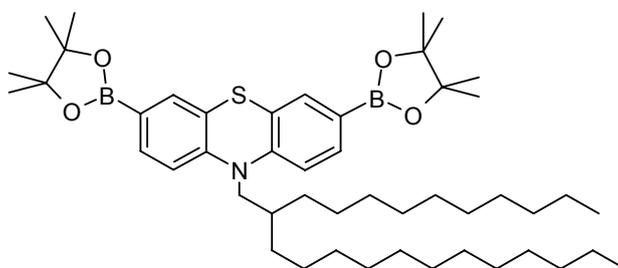
3,7-Bis-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-phenothiazin-10-carboxylsäure-tert-butylester (25)



25.0 g (54.7 mmol) **22** wurden in 250 ml trockenem THF auf -100 °C gekühlt und innerhalb von 5 min mit 48.1 ml (120 mmol) 2.5 M ⁿBuLi in Hexan versetzt. Nach 10 min Rühren bei -110 °C wurden 13.4 ml (120 mmol) Trimethylborat zugegeben und die Mischung auf RT erwärmt. Nach 30 min Rühren bei RT wurden 14.2 g (120 mmol) Pinacol und nach weiteren 30 min 6.25 ml (109 mmol) Essigsäure zugegeben. Nach 12 h Rühren wurde die gallertartige Mischung mit Wasser versetzt und mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan, Aceton 50:1) wurden 7.15 g (24 %) farbloser Feststoff isoliert.

Schmp: >195 °C. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 1.33 (s, 24 H), 1.48 (s, 9 H), 7.51 (d, $J = 8.0$ Hz, 2 H), 7.66 (dd, $J = 8.1$ Hz, $J = 1.3$ Hz, 2 H), 7.78 (d, $J = 1.2$ Hz, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 24.8 (CH_3), 28.1 (CH_3), 82.2 (C_{quart}), 84.0 (C_{quart}), 126.4 (CH), 131.5 (C_{quart}), 132.8 (CH), 133.9 (CH), 141.1 (C_{quart}). MS (FAB+) m/z (%): 551.3 (35, M^+), 495.3 (73, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$), 450.3 (100, $\text{M}^+ - \text{Boc}$). IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2978, 2932, 1720, 1602, 1588, 1469, 1386, 1358, 1322, 1259, 1145, 1097, 964, 868, 851, 683, 671 cm^{-1} . UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) 238 nm (36700), 250 (41700), 268 (14200), 306 (2900). $\text{C}_{29}\text{H}_{39}\text{B}_2\text{NO}_6\text{S}$ (551.3). Ber.: C 63.18, H 7.13, N 2.54, S 5.82; gef.: C 63.52, H 7.21, N 2.57, S 5.98.

10-(2-Decyl-tetradecyl)-3,7-bis-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-10H-phenothiazin (26)

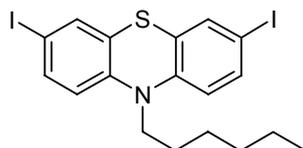


2.00 g (2.54 mmol) **21** wurden in 50 ml trockenem THF vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. Nach der Zugabe von 3.8 ml (6.10 mmol) 1.6 M $^n\text{BuLi}$ in Hexan innerhalb von 5 min wurde noch 10 min lang gerührt und dann 1.24 ml (6.10 mmol) 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane zugegeben. Nach 20 min Rühren wurde auf RT erwärmt und noch 12 h lang bei RT gerührt. Dann wurde die Mischung mit 100 ml Wasser versetzt und mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan, Aceton 20:1) wurden 1.85 g (81 %) einer hochviskosen grün fluoreszierenden Substanz erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Aceton [D_6]): δ 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 6 H), 1.16 – 1.48 (m, 64 H), 1.98 (m, 1 H), 3.89 (d, $J = 7.0$ Hz, 2 H), 7.05 (d, $J = 8.0$ Hz, 2 H), 7.47 (d, $J = 1.1$ Hz, 2 H), 7.56 (dd, $J = 8.1$ Hz, $J = 1.4$ Hz, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Aceton [D_6]): δ 15.4 (CH_3), 15.4 (CH_3), 24.3 (CH_2), 26.2 (CH_3), 27.8 (CH_2), 31.2 (CH_2), 31.3 (CH_2), 31.6 (CH_2), 33.1 (CH_2), 33.6 (CH_2), 36.3 (CH), 53.1 (CH_2), 84.5 (C_{quart}), 117.7 (CH), 126.4 (C_{quart}), 135.4 (CH), 136.0 (CH), 149.8 (C_{quart}). MS (FAB+) m/z (%): 787.9 (100, M^+), 464.5 (44, $\text{M}^+ - \text{C}_{23}\text{H}_{47}$), 450.5 (27, $\text{M}^+ - \text{C}_{24}\text{H}_{49}$). IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3053, 2981, 2927, 2850, 1854, 1603, 1582, 1482, 1467, 1373, 1352, 1315, 1265, 1144, 1101, 963, 896, 741 cm^{-1} . UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) 242 nm (125200), 250

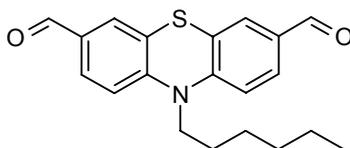
(1431), 272 (500800), 328 (59600). C₄₈H₄₉B₂NO₄S (787.9). Ber.: C 73.18, H 10.11, N 1.78, S 4.07; gef.: C 73.62, H 10.08, N 1.83.

10-Hexyl-3,7-diiod-10H-phenothiazin (27)



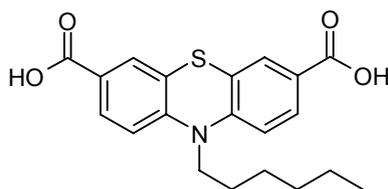
Eine Lösung aus 2.00 g (4.53 mmol) **23** in 50 ml trockenem THF wurde auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und innerhalb von 5 Min tropfenweise mit 5.7 ml (9.12 mmol) 1.6 M ⁿButyllithium in Hexan versetzt. Nach 30 Min langem Rühren bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde eine über Molsieb (4Å) getrocknete Lösung aus 2.32 g Iod (9.14 mmol) in 20 ml THF langsam innerhalb von 15 Min zugegeben. Nach weiteren 30 min Rühren wurde die Reaktionsmischung auf RT gebracht, mit 200 ml Wasser versetzt und mehrmals mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan, Aceton 10:1) erhielt man 2.15 g (89 %) gelben Feststoff.

Schmp: $74\text{ }^{\circ}\text{C}$. ¹H-NMR (300 MHz, Aceton [D₆]): δ 0.81-0.86 (m, 3 H), 1.26-1.28 (m, 4 H), 1.39-1.45 (m, 2 H), 1.74 (m, 2 H), 3.89 (t, $J = 7.0\text{ Hz}$, 2 H), 6.83 (d, $J = 8.5\text{ Hz}$, 2 H), 7.43 (d, $J = 1.9\text{ Hz}$, 2 H), 7.51 (dd, $J = 8.5\text{ Hz}$, $J = 1.9\text{ Hz}$, 2 H). ¹³C-NMR (75 MHz, Aceton [D₆]): δ 14.1 (CH₃), 23.1 (CH₂), 26.9 (CH₂), 27.1 (CH₂), 32.0 (CH₂), 47.7 (CH₂), 84.8 (C_{quart}), 118.7 (CH), 127.3 (C_{quart}), 135.7 (CH), 137.1 (CH), 145.8 (C_{quart}). MS (FAB+) m/z (%): 534.9 (100, M⁺), 449.8 (10, M⁺-C₆H₁₃), 409.0 (8, M⁺-I). IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2952.4, 2923.7, 2853.0, 1626.9, 1455.2, 1394.4, 1249.8, 801.4. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) 268 nm (44700), 322 (6700). C₁₈H₁₉I₂NS (535.2). Ber: C 40.39, H 3.58, N 2.62, S 5.99, I 47.42; gef.: C 40.61, H 3.44, N 2.69, S 5.96, I 47.69.

10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3,7-dicarbaldehyd (28)^[145]

In einem 100 ml Zweihalskolben wurde 1.00 g (2.27 mmol) **23** vorgelegt und in 50 ml Tetrahydrofuran auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Über ein Septum wurden 2.14 ml (5.35 mmol) 2.5 *M* *n*-BuLi in Hexan langsam zugetropft und nach kurzem Rühren 0.42 ml (5.40 mmol) DMF zugegeben. Nach Erwärmung auf RT wurde noch 12 h lang gerührt und dem Gemisch dann 20 ml verdünnte Natriumsulfidlösung zugegeben. Die Mischung wurde mehrfach mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel und säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Aceton 10:1) wurden 683 mg (89 %) eines gelben Öles erhalten.

R_f (Hexan/Aceton 5:1) = 0.20. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Aceton [D_6]): δ 0.87 (m, 3 H), 1.28-1.30 (m, 4 H), 1.46-1.48 (m, 2 H), 1.81-1.86 (m, 2 H), 4.08 (t, $J = 7.4$ Hz, 2 H), 7.24 (d, $J = 8.5$ Hz, 2 H), 7.63 (d, $J = 1.0$ Hz, 2 H), 7.76 (dd, $J = 8.5$ Hz, $J = 1.0$ Hz, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Aceton [D_6]): δ 14.0 (CH_3), 23.1 (CH_2), 26.8 (CH_2), 27.2 (CH_2), 31.9 (CH_2), 48.7 (CH_2), 117.1 (CH), 124.8 (C_{quart}), 128.6 (CH), 130.8 (CH), 133.2 (C_{quart}), 145.8 (C_{quart}), 190.4 (CHO). MS (FAB+) m/z (%): 339.2 (M^+ 100), 254.0 (8, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$). $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S}$ (339.5).

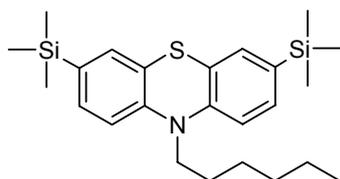
10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3,7-dicarbonsäure (29)^[145]

In einem 100 ml Zweihalskolben wurde 1.00 g (2.27 mmol) **23** vorgelegt und in 50 ml Tetrahydrofuran auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Über ein Septum wurden 2.43 ml (6.08 mmol) 2.5 *M* n -BuLi in Hexan langsam zugetropft und die Lösung noch 10 min lang gerührt. Dann wurden 0.25 g (5.68 mmol) Trockeneis zugegeben und die Lösung nach 10 minütigem Rühren auf RT gebracht. Nach der Zugabe von 20 ml 1 *M* Salzsäure wurde die Mischung mehrmals mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend vom Lösungsmittel befreit. Nach Entfernen der Lösungsmittel

und Umkristallisation aus Hexan/Aceton (20:1) wurden 375 mg (45 %) eines gelben Feststoffes erhalten.

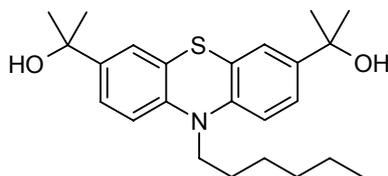
Schmp: >195°C. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Aceton [D_6]): δ 0.85 (t_{br} , $J = 6.9$ Hz, 3 H), 1.25–1.34 (m, 4 H), 1.41–1.52 (m, 2 H), 1.83 (quin, $J = 6.5$ Hz, 2 H), 4.07 (t, $J = 6.8$ Hz, 2 H), 7.15 (d, $J = 8.6$ Hz, 2 H), 7.73 (d, $J = 2.0$ Hz, 2 H), 7.86 (dd, $J = 8.7$ Hz, $J = 2.0$ Hz, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 15.5 (CH_3), 24.5 (CH_2), 28.2 (CH_2), 28.6 (CH_2), 33.3 (CH_2), 49.7 (CH_2), 117.8 (CH), 125.7 (C_{quart}), 127.4 (C_{quart}), 130.3 (CH), 131.9 (CH), 150.4 (C_{quart}), 167.8 (C_{quart}). MS (FAB+) m/z (%): 371.1 (M^+ , 100). $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{S}$ (371.5).

10-Hexyl-3,7-bis-trimethylsilyl-10H-phenothiazin (30)



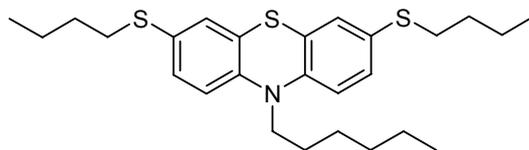
In einem 100 ml Zweihalskolben wurde 1.00 g **23** (2.27 mmol) vorgelegt und in 50 ml Tetrahydrofuran auf -78 °C gekühlt. Über ein Septum wurden 2.4 ml (6.00 mmol) 2.5 M $^n\text{BuLi}$ in Hexan langsam zugetropft und die Lösung 10 min lang gerührt. Dann wurden 0.68 ml (6.35 mmol) Trimethylsilylchlorid zugegeben und anschließend 1 h lang gerührt. Nach dem Erwärmen auf RT wurde die Mischg noch 12 h lang gerührt und dann mit verdünnter Natriumsulfitlösung und Dichlormethan versetzt. Bis zur leicht sauren Reaktion wurde Ammoniumchlorid zugegeben, die wäßrige Phase mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan) wurden 954 mg (98 %) eines gelben Öles erhalten.

R_f (Hexan/Aceton 5:1) = 0.80. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 0.24 (s, 24 H), 0.88 (m, 3 H), 1.31–1.32 (m, 4 H), 1.43–1.46 (m, 2 H), 1.73–1.83 (m, 2 H), 3.84 (t, $J = 7.2$ Hz, 2 H), 6.87 (d, $J = 8.5$ Hz, 2 H), 7.13 (m, 2 H), 7.27 (m, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): δ -0.9 (CH_3), 14.2 (CH_3), 23.0 (CH_2), 27.0 (CH_2), 27.3 (CH_2), 31.9 (CH_2), 47.7 (CH_2), 115.3 (CH), 124.1 (C_{quart}), 133.5 (CH), 133.7 (CH), 134.4 (C_{quart}), 146.2 (C_{quart}). MS (FAB+) m/z (%): 427.2 (M^+ 100), 412.2 (8, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 342.1 (11, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$). IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2954, 2930, 2897, 2871, 2856, 1591, 1568, 1489, 1471, 1377, 1332, 1247, 1158, 1117, 844, 756, 691, 664. UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) 266 nm (44100), 316 (6000). $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{NSSi}_2$ (427.8). Ber.: C 67.38, H 8.72, N 3.27, S 7.50; gef.: 67.43, H 8.57, N 3.31, S 7.61.

2-[10-Hexyl-7-(1-hydroxy-1-methyl-ethyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl]-propan-2-ol (31)

In einem 100 ml Zweihalskolben wurden 1.00 g (2.27 mmol) **23** vorgelegt und in 50 ml Tetrahydrofuran auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Nach der langsamen Zugabe von 2.43 ml (6.08 mmol) 2.5 M $^n\text{BuLi}$ in Hexan wurde 10 min lang gerührt und dann 0.39 ml (5.30 mmol) frisch destilliertes, über Molsieb (4 Å) getrocknetes Aceton langsam zugetropft. Nach 30 min Rühren wurde die Mischung auf RT gebracht und noch 12 h lang bei RT gerührt. Die Mischung wurde mit verdünnter Natriumsulfitlösung versetzt und mit Dichlormethan mehrmals extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und durch Säulenchromatographie gereinigt (Hexan/Aceton 5:1). Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurden 692 mg (76 %) eines zähflüssigen gelben Öles erhalten.

R_f (Hexan/Aceton 5:1) = 0,09. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (m, 3 H), 1.26-1.31 (m, 4 H), 1,38-1,43 (m, 2 H), 1.52 (s, 12 H), 1.71-1.83 (m, 2 H), 3.79 (t, $J = 6.9$ Hz, 2 H), 6.78 (m, 2 H), 7,23 (m, 4H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ -0.9 (CH_3), 14.2 (CH_3), 23.0 (CH_2), 27.0 (CH_2), 27.3 (CH_2), 31.9 (CH_2), 47.7 (CH_2), 115.3 (CH), 124.1 (C_{quart}), 133.5 (CH), 133.7 (CH), 134.4 (C_{quart}), 146.2 (C_{quart}). MS (FAB+) m/z (%): 399.2 (M^+ 100), 314.1 (8, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$). $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{NO}_2\text{S}$ (399,6). Ber.(%): C 72.14, H 8.32, N 3.51, S 8.02, O: 8.01; gef.: C 74.91, H 7.61, N 3.87.

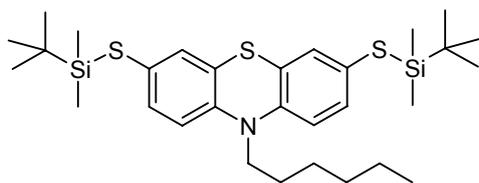
3,7-Bis-butylsulfanyl-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (32)

In einem 100 ml Zweihalskolben wurde 1.00 g **23** (2.27 mmol) vorgelegt und in 50 ml THF auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Über ein Septum wurden 2.4 ml (6.00 mmol) 2.5 M Lösung $^n\text{BuLi}$ in Hexan langsam zugetropft und nach 10 min Rühren 172 mg (5.36 mmol) Schwefel langsam zugegeben. Nach 30 min Rühren wird die Mischung auf RT gebracht und mit Dichlormethan und gesättigter Natriumsulfitlösung versetzt. Nach Abtrennen der organischen Phase und

mehrmaliger Extraktion der wäßrigen Phase mit Dichlormethan wurden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Nach Reinigung durch Säulenchromatographie (Hexan) wurden 595 mg (57 %) gelbes Öl erhalten.

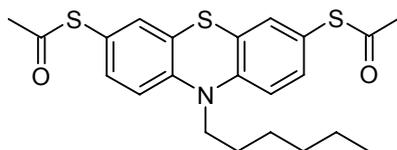
R_f (Hexan/Aceton 5:1) = 0.77. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $J = 6.9$ Hz, 3 H), 0.90 (t, $J = 7.3$ Hz, 6 H), 1.27-1.31 (m, 4 H), 1.37-1.45 (m, 6 H), 1.57 (m, $J = 7.3$ Hz, 4 H), 1.76 (m, $J = 7.3$ Hz, 2 H) 2.81 (t, $J = 7.3$ Hz, 4 H), 3.77 (t, $J = 7.2$ Hz, 2 H), 6.74 (d, $J = 8.3$ Hz, 1 H), 7.13–7.15 (m, 4 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 13.6 (CH_3), 13.9 (CH_3), 21.8 (CH_2), 22.5 (CH_2), 26.6 (CH_2), 26.7 (CH_2), 31.4 (CH_2), 31.4 (CH_2), 35.0 (CH_2), 47.5 (CH_2), 115.5 (CH), 125.0 (C_{quart}), 129.4 (C_{quart}), 129.5 (CH), 130.0 (CH), 143.7 (C_{quart}). MS (FAB+) m/z (%): 459.3 (100, M^+), 402.0 (12, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$), 374.0 (31, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$). IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2956, 2928, 2870, 2857, 1590, 1463, 1390, 1378, 1330, 1263, 1251, 1224, 1144, 1119, 878, 811, 772, 747. UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) 272 nm (36600), 322 (8800). $\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{NS}_3$ (459.8). Ber.(%): C 67.92, H 8.11, N 3.05, S 20.92; gef.: C 70.09, H 8.12, N 3.30.

3,7-Bis-(*tert*-butyl-dimethyl-silanylsulfanyl)-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**33**)



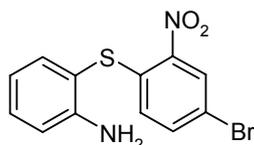
In einem 100 ml Zweihalskolben wurde 1.00 g **23** (2.27 mmol) vorgelegt und in 50 ml THF auf -78 °C gekühlt. Der Lösung wurden 2.4 ml (6.00 mmol) 2.5 M Lösung $^n\text{BuLi}$ in Hexan langsam zugetropft und nach 10 min Rühren 0.17 g Schwefel (5.30 mmol) zugegeben, wobei sich die Reaktionsmischung gelb färbte. Nach 1 h Rühren wurden 0.81 g (5.37 mmol) *tert*-Butyldimethylsilylchlorid zugegeben und die Mischung auf RT gebracht. Nach der Zugabe von 20 ml Dichlormethan und 20 ml Wasser wurde der Reaktionsmischung bis zur neutralen Reaktion Ammoniumchlorid zugegeben. Nach dem Zusatz von 20 ml gesättigter Natriumsulfatlösung wurde die Reaktionsmischung mehrmals mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Nach Reinigung durch Säulenchromatographie (Hexan) wurden 998 mg (76 %) eines gelben Öles erhalten.

R_f (Hexan/Aceton 5:1) = 0.85. MS (FAB+) m/z (%): 575.2 (100, M^+), 517.2 (85, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$), 490.2 (12, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$), 460.2 (71, $\text{M}^+ - \text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_9$). $\text{C}_{30}\text{H}_{49}\text{NS}_3\text{Si}_2$ (576.1). Ber.(%): C 62.55, H 8.57, N 2.43, gef.: C 64.51, H 6.63, N 3.83.

Thioessigsäure-S-(7-acetylsulfanyl-10-hexyl-10H-phenothiazin-3-yl)ester (34)

Eine Lösung aus 2.00 g (4.53 mmol) **23** in 50 ml trockenem THF wurde auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und innerhalb von 5 min tropfenweise mit 4.0 ml (9.97 mmol) 2.5 M ⁿButyllithium in Hexan versetzt. Nach 5 min Rühren bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden 0.32 g Schwefel (9.97 mmol) zugegeben. Nach weiteren 30 min Rühren wurden der Reaktionsmischung 0.71 ml (9.97 mmol) Acetylchlorid zugegeben und die Mischung auf RT gebracht, mit 100 ml Wasser versetzt und mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan, Aceton 20:1) erhielt man 0.57 g (28 %) gelbes Produkt und 0.42 g (22 %) der asymmetrisch substituierten Verbindung **35**.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 0.88 (m, 3 H), 1.32 (m, 4 H), 1.44 (m, 2 H), 1.78 (m, 2 H), 3.84 (t, $J = 7.5$ Hz, 2 H), 6.87 (m, 2 H), 7.09 (m, 2 H), 7.17 (m, 2 H). ¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 14.0 (CH₃), 22.9 (CH₂), 26.9 (CH₂), 30.1 (CH₃), 30.9 (CH₂), 31.7 (CH₂), 48.1 (CH₂), 116.1 (CH), 121.7 (C_{quart}), 125.1 (C_{quart}), 133.4 (CH), 134.2 (CH), 150.7 (C_{quart}), 194.7 (C_{quart}). MS (FAB+) m/z (%): 431.2 (100, M⁺), 388.1 (25, M⁺-C₂H₃O), 347.1 (5, M⁺-C₆H₁₃). IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2955, 2928, 2856, 1707, 1591, 1565, 1461, 1392, 1332, 1251, 1194, 1125, 949, 878, 812, 749, 615. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) 240 nm (19400), 270 (36900), 326 (7900). C₂₂H₂₅NO₂S₃ (431.6). Ber: C 61.22, H 5.84, N 3.24, S 22.29; gef.: C 60.76, H 6.38, N 2.88.

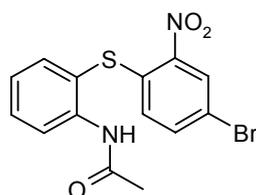
3-Brom-10H-Phenothiazin (39)^[131]2-(4-Brom-2-nitrophenylsulfanyl)phenylamin

In einem 2 l Kolben wurden in 100 ml Wasser 15.0 g (375.0 mmol) NaOH, 46.9 g (374.0 mmol) 2-Aminothiophenol (**37**) und 4.52 g (14.0 mmol) Tetrabutylammoniumbromid vorgelegt. Dazu wurden 105.2 g (374.0 mmol) 2,5-Dibromnitrobenzol (**38**) in 500 ml entgastem Toluol zugetropft, wobei sich das Reaktionsgefäß erwärmte. Nach dem Abtrennen

der organischen Phase wurde die wäßrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit MgSO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel und Trocknen im Hochvakuum erhielt man 121.3 g (100 %) orangegelben Feststoff, der ohne weitere Reinigung eingesetzt wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): δ 4.28 (s, 2 H), 6.69-6.81 (m, 3 H), 7.26-7.48 (m, 3 H), 8.40 (dd, $J = 2.2$ Hz, 0.2 Hz, 1 H).

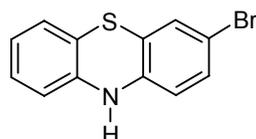
N-(2-(4-Brom-2-nitrophenylsulfanyl)phenyl)acetamid



120.8 g (371.0 mmol) 2-(4-Brom-2-nitrophenylsulfanyl)phenylamin wurden in 1.0 l Dichlormethan gelöst und mit 100 ml Essigsäureanhydrid und 100 ml Triethylamin versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei RT 5 Tage gerührt. Nach Zugabe von 48.0 g NaOH in 600 ml Wasser unter Eiskühlung wurde die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 und Entfernen der Lösungsmittel verblieb ein hellbraunes Pulver, das mit wenig Ethanol gewaschen wurde. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurden 110.5 g (79 %) gelber Feststoff erhalten, der ohne weitere Reinigung eingesetzt wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): δ 2.08 (s, 3 H), 6.54-6.58 (dd, $J = 8.6$ Hz, 0.2 Hz, 1 H), 7.17-7.60 (m, 4 H), 7.47 (dd, $J = 8.8$ Hz, 2.2 Hz, 1 H), 8.04 (s_{br}, 1H), 8.42 (dd, $J = 2.2$ Hz, $J = 0.2$ Hz, 1 H), 8.52 (dd, $J = 8.6$ Hz, 1.2 Hz, 1 H).

3-Brom-10H-phenothiazin (39)

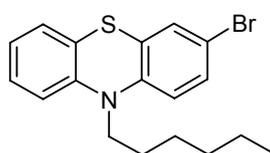


110.5 g (295.0 mmol) N-(2-(4-Brom-2-nitrophenylsulfanyl)phenyl)acetamid wurden in 600 ml entgastem Aceton vorgelegt und eine Lösung aus 11.8 g NaOH in 150 ml Ethanol zugetropft. Die Lösung wurde 2 h am Rückfluß zum Sieden erhitzt, bevor abermals 11.8 g

NaOH in 150 ml Ethanol zugegeben wurden. Nach weiteren 2 h Erhitzen am Rückfluß wurde die abgekühlte Lösung mit 1.3 l Wasser versetzt, worauf ein hellbrauner Niederschlag ausfiel. Der Niederschlag wurde abfiltriert, in heißem Ethanol aufgeschlemmt und erneut abfiltriert, was zu einem fleischfarbenen Pulver führte. Aus dem Ethanol fielen braune Nadeln aus, die abgesaugt werden. Es wurden nach dem Trocknen im Hochvakuum insgesamt 75.6 g (89 %) Produkt in Form von Pulver und Kristallen erhalten.

Schmp: 179 °C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): δ 5.82 (s_{br} , 1 H), 6.40 (m, 1 H), 6.54 (m, 1 H), 6.79-7.10 (m, 5 H).

3-Brom-10-hexyl-10H-phenothiazin (40)



Route A: Nucleophile Substitution^[65]

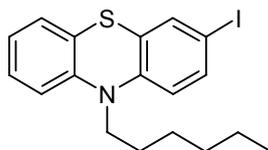
In 200 ml trockenem THF wurden 13.6 g (121.0 mmol) K^t Butanolat unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Langsam wurde eine Lösung aus 30.7 g (110.0 mmol) **39** in 250 ml trockenem THF zugetropft. Nach 2 h langem Rühren wurden 17.0 ml (121.0 mmol) Hexylbromid zugegeben und die Mischung 2 Tage am Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 250 ml Wasser wurde dreimal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit MgSO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel und Säulenchromatographie (Isohexan, Aceton 10:1) konnten 36.7 g (92 %) gelbes Öl isoliert werden.

Route B: Asymmetrische Defunktionalisierung

Eine Lösung aus 2.10 g (4.8 mmol) **23** in 50 ml trockenem Diethylether wurde auf -78 °C gekühlt und innerhalb von 15 Minuten mit 3.0 ml (4.8 mmol) n Butyllithium (1.6 M Lösung in Hexan) versetzt. Nach 15 Minuten langem Rühren bei -78 °C und Zugabe von 1 ml Wasser wurde nach weiteren 30 min Rühren die Reaktionsmischung auf RT gebracht, mit 200 ml Wasser versetzt und mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan, Aceton 10:1) wurden 1.38 g (80 %) gelbes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Aceton $[\text{D}_6]$) δ 0.82-0.86 (m, 3 H), 1.27-1.29 (m, 4 H), 1.41-1.44 (m, 2 H), 1.72-1.76 (m, $J = 7.1$ Hz, 2 H), 3.90 (t, $J = 7.0$ Hz, 2 H), 6.92 (d, $J = 7.0$ Hz, 1 H), 6.94 (dt, $J = 7.4$ Hz, $J = 0.8$ Hz, 1 H), 7.01 (dd, $J = 8.2$ Hz, $J = 0.8$ Hz, 1 H), 7.12 (dd, $J = 6.0$ Hz, $J = 1.3$ Hz, 1 H), 7.19 (ddd, $J = 8.3$ Hz, $J = 7.3$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 1 H), 7.25 (d, $J = 1.8$ Hz, 1 H), 7.30 (dd, $J = 7.0$ Hz, $J = 1.8$ Hz, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, Aceton $[\text{D}_6]$) δ 14.2 (CH_3), 23.2 (CH_2), 27.0 (CH_2), 27.4 (CH_2), 32.1 (CH_2), 47.8 (CH_2), 114.7 (C_{quart}), 116.8 (CH), 118.1 (CH), 118.3 (CH), 123.6 (CH), 124.6 (C_{quart}), 128.1 (CH), 128.5 (C_{quart}), 129.9 (CH), 130.9 (CH), 145.7 (C_{quart}), 145.8 (C_{quart}). MS (FAB+) m/z (%) 363.0 (M^+ , 100), 277.9 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$, 11). IR (Film) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2954, 2926, 2855, 1591, 1564, 1482, 1456, 1392, 1296, 1270, 1250, 1195, 1106, 1040, 805, 748. UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) 261 nm (36500), 314 nm (5400). $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{BrNS}$ (362.3). Ber: C 59.67, H 5.56, N 3.86, S 8.85, Br 22.05; gef.: C 59.70, H 5.43, N 3.81, S 8.90, Br 22.21.

10-Hexyl-3-iod-10H-phenothiazin (43)

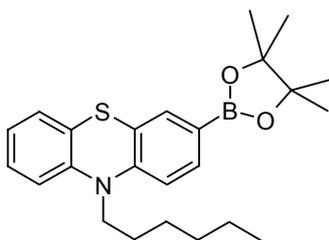


Eine Lösung aus 0.70 g (1.93 mmol) **40** in 50 ml trockenem Diethylether wurde auf -78 °C gekühlt und innerhalb von 2 min mit 1.5 ml (2.40 mmol) 1.6 M n Butyllithium in Hexan versetzt. Nach 30 min Rühren bei -78 °C wurde eine über Molsieb (4Å) getrocknete Lösung aus 0.52 g (2.05 mmol) Iod in 30 ml Diethylether langsam innerhalb von 15 min zugegeben. Nach weiteren 30 min Rühren wurde die Reaktionsmischung auf RT gebracht, mit 200 ml Wasser versetzt und mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan, Aceton 10:1) wurden 0.63 g (88 %) gelbes, sehr zähflüssiges Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Aceton $[\text{D}_6]$): δ 0.80-0.85 (m, 3 H), 1.24-1.28 (m, 4 H), 1.39-1.44 (m, 2 H), 1.69-1.79 (m, $J = 7.2$ Hz, 2 H), 3.87 (t, $J = 7.0$ Hz, 2 H), 6.78 (d, $J = 8.67$ Hz, 1 H), 6.93 (dt, $J = 7.5$ Hz, $J = 1.3$ Hz, 1 H), 6.98 (d, $J = 7.8$ Hz, 1 H), 7.11 (dd, $J = 7.5$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 1 H), 7.15-7.21 (m, 1 H), 7.40 (d, $J = 2.1$ Hz, 1 H), 7.46 (dd, $J = 8.7$ Hz, $J = 2.1$ Hz, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Aceton $[\text{D}_6]$): δ 14.9 (CH_3), 23.9 (CH_2), 27.7 (CH_2), 28.0 (CH_2), 32.8 (CH_2), 48.4 (CH_2), 85.2 (C_{quart}), 117.5 (CH), 119.2 (CH), 124.2 (CH), 125.4 (C_{quart}), 128.8 (CH), 128.8 (C_{quart}), 129.2 (CH), 136.4 (CH), 137.6 (CH), 146.5 (C_{quart}), 147.0 (C_{quart}). MS (FAB+) m/z (%): 409.0 (M^+). IR (Film) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2953, 2926, 2854, 1589, 1559, 1482, 1455, 1389,

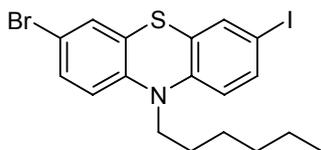
1295, 1250, 805. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) 264 nm (38800), 316 (5900). C₁₈H₂₀INS (409.3). Ber.: C 52.82, H 4.92, N 3.42, S 7.83, I 31.00; gef.: C 53.14, H 4.97, N 3.48, S 7.91, I 31.08.

10-Hexyl-3-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-10H-phenothiazin (44)



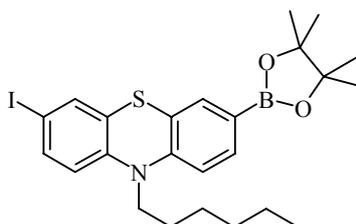
In 230 ml trockenem THF wurden 14.4 g (41.2 mmol) **40** gelöst und unter Stickstoffatmosphäre auf -78 °C gekühlt. Beim Zutropfen von 25.0 ml (61.8 mmol) ⁿButyllithium (2.5 M Lösung in Hexan) färbte sich die Reaktionsmischung rotbraun. 15 min nach Beendigung der Zugabe wurden 6.9 ml (61.8 mmol) Trimethylborat zugegeben. Nach 15 min Rühren und anschließender Erwärmung auf RT wurde noch 1 h lang gerührt und zu der Mischung eine über Molsieb 4Å getrocknete Lösung aus 7.41 g (61.8 mmol) Pinacol in 50 ml THF zugegeben. Nach 2 h langem Rühren war die Mischung orange und färbte sich durch Zugabe von 2.4 ml (41.2 mmol) Essigsäure hellorange und wurde hochviskos. Nach 14 h wurde die Mischung mit 100 ml konzentrierte Natriumsulfitlösung versetzt und mit Diethylether mehrfach extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Isohexan, Aceton 10:1) und im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 7.71 g (46 %) gelbes, hochviskoses Harz erhalten.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 0.87 (t, J = 6.6, 3 H), 1.33 (m_c, 16 H), 1.42 (m, 2 H), 1.79 (m, J = 7.1 Hz, 2 H), 3.82 (t, J = 7.2 Hz, 2 H), 6.88 (m, 3 H), 7.12 (m, 2 H), 7.59 (m, 2 H). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 13.8 (CH₃), 22.3 (CH₂), 24.6 (CH₃), 26.3 (CH₂), 26.6 (CH₂), 31.2 (CH₂), 47.4 (CH₂), 83.5 (C_{quart}), 114.6 (CH), 115.4 (CH), 122.4 (CH), 123.8 (C_{quart}), 124.7 (C_{quart}), 126.7 (CH), 127.2 (CH), 133.6 (CH), 133.9 (CH), 144.4 (C_{quart}), 147.5 (C_{quart}). MS (70 eV) m/z (%) 409.4 (M⁺, 100), 324.3 (M⁺-C₆H₁₃, 34). IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2976, 2956, 2928, 2857, 1600, 1576, 1466, 1355, 1264, 1144, 1108, 964, 860, 748, 673. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) 244 nm (143200), 264 (380600), 318 (63200). C₂₄H₂₃BNO₂S (409.4). Ber.: C 70.41, H 7.88, N 3.42; gef.: C 71.23, H 8.10, N 3.28.

3-Brom-10-hexyl-7-iod-10*H*-phenothiazin (45)

Eine Lösung aus 4.00 g (9.1 mmol) **23** in 50 ml trockenem THF wurde auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und innerhalb von 15 min mit 5.7 ml (9.1 mmol) n-Butyllithium (1.6 M Lösung in Hexan) versetzt. Nach 10 min Rühren bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde eine über Molsieb (4Å) getrocknete Lösung aus 2.3 g Iod (9.1 mmol) in 20 ml THF langsam innerhalb von 15 min zugegeben und noch 30 min lang gerührt. Nachdem die Reaktionsmischung auf RT erwärmt worden war, wurde sie mit 200 ml Wasser versetzt und mehrmals mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und von den Lösungsmitteln befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan, Aceton 10:1) und Umkristallisation aus Hexan wurden 3.98 g (90 %) blaßgelbe Kristalle erhalten.

Schmp: $69\text{ }^{\circ}\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Aceton [D_6]): δ 0.81-0.86 (m, 3 H), 1.26-1.28 (m, 4 H), 1.36-1.44 (m, 2 H), 1.74 (m, $J = 7.0\text{ Hz}$, 2 H), 3.87 (t, $J = 7.0\text{ Hz}$, 2 H), 6.82 (d, $J = 8.4\text{ Hz}$, 1 H), 6.93 (d, $J = 8.8\text{ Hz}$, 1 H), 7.26 (d, $J = 2.2\text{ Hz}$, 1 H), 7.32 (dd, $J = 8.9\text{ Hz}$, $J = 2.2\text{ Hz}$, 1 H), 7.42 (d, $J = 2.2\text{ Hz}$, 1 H), 7.50 (dd, $J = 8.4\text{ Hz}$, $J = 2.2\text{ Hz}$, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Aceton [D_6]): δ 14.1 (CH_3), 23.1 (CH_2), 26.9 (CH_2), 27.2 (CH_2), 32.0 (CH_2), 47.8 (CH_2), 84.8 (C_{quart}), 115.0 (C_{quart}), 118.2 (CH), 118.6 (CH), 127.2 (C_{quart}), 127.2 (C_{quart}), 130.0 (CH), 131.0 (CH), 135.7 (CH), 137.2 (CH), 145.1 (C_{quart}), 145.8 (C_{quart}). MS (FAB+) m/z (%): 488.7 (M^+). IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2953, 2926, 2854, 1638, 1456, 1396, 1251, 801. UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ): 266 nm (43200), 320 (7100). $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{BrINS}$ (488.2). Ber: C 44.28, H 3.92, Br 16.37, N 2.87, S 6.57, I 25.99; gef.: C 44.62, H 4.07, N 2.97, S 7.09.

10-Hexyl-3-iodo-7-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-10H-phenothiazin (46)**Syntheseroute A:**

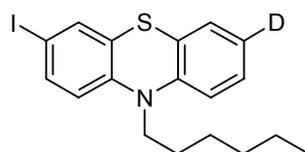
Eine Lösung aus 882 mg (2.00 mmol) **23** in 100 ml trockenem THF wurde auf -78 °C gekühlt und innerhalb von 5 min mit 2.5 ml (4.00 mmol) 1.6 MⁿButyllithium in Hexan versetzt. Nach 15 min Rühren bei -78 °C wurde eine über Molsieb (4Å) getrocknete Lösung aus 507 mg Iod (2.00 mmol) in 50 ml THF sehr langsam innerhalb von 1 h zugegeben und die Lösung noch 30 min lang gerührt. Dann wurden 0.30 ml (2.70 mmol) Borsäuretrimethylester zugegeben, die Lösung noch für weitere 30 min gerührt und Reaktionsmischung auf RT gebracht. Nach der Zugabe von über Molsieb (4Å) getrockneten 284 mg (2.40 mmol) Pinacol in 10 ml THF wurde 1 h lang gerührt und dann 1.0 ml (17.5 mmol) Essigsäure zugegeben und über Nacht gerührt. Die Mischung wurde mit einer Lösung von 1.00 g Natriumsulfit in 150 ml Wasser versetzt und mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan) wurden 0.62 g (58 %) gelb-oranges, pastöses Produkt erhalten.

Syntheseroute B:

Eine Lösung aus 882 mg (2.00 mmol) **23** in 100 ml trockenem THF wurde auf -78 °C gekühlt und innerhalb von 5 min mit 2.5 ml (4.00 mmol) 1.6 MⁿButyllithium in Hexan versetzt. Nach 15 min Rühren bei -78 °C wurden 0.22 ml (2.00 mmol) Borsäuretrimethylester sehr langsam innerhalb von 1 h zugegeben und die Lösung noch 30 min gerührt. Dann wurden 507 mg (2.00 mmol) Iod in 50 ml THF über Molsieb (4Å) getrocknet zugegeben, die Lösung noch 30 min gerührt. und Reaktionsmischung auf RT gebracht. Nach der Zugabe einer über Molsieb (4Å) getrockneten Lösung aus 284 mg (2.40 mmol) Pinacol in 10 ml THF wurde noch 1 h gerührt, dann 1.0 ml (17.5 mmol) Essigsäure zugegeben und über Nacht gerührt. Die Mischung wurde mit einer Lösung aus 1.00 g Natriumsulfit in 150 ml Wasser versetzt und mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan) wurden 0.45 g (40 %) gelb-oranges, pastöses Produkt erhalten.

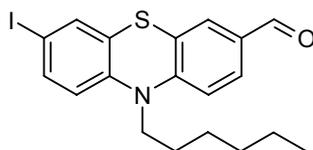
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Aceton [D_6]): δ 0.82-0.86 (m, 3 H), 1.27-1.28 (m, 16 H), 1.40-1.46 (m, 2 H), 1.71-1.81 (m, $J = 6.9$ Hz, 2 H), 3.93 (t, $J = 7.0$ Hz, 2 H), 6.83 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H), 7.02 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H), 7.42-7.44 (m, 2 H), 7.48 (dd, $J = 8.5$ Hz, $J = 2.2$ Hz, 1 H), 7.56 (dd, $J = 8.1$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Aceton [D_6]): δ 14.1 (CH_3), 23.1 (CH_2), 25.0 (CH_3), 26.9 (CH_2), 27.2 (CH_2), 32.0 (CH_2), 48.7 (CH_2), 84.4 (C_{quart}), 84.8 (C_{quart}), 116.1 (CH), 123.7 (C_{quart}), 127.9 (C_{quart}), 134.1 (CH), 135.2 (CH), 135.8 (CH), 135.6 (CH), 136.9 (CH), 145.6 (C_{quart}), 148.3 (C_{quart}). EI MS (70 eV, m/z (%)): 535.2 (M^+ , 100), 450 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$, 24), 409.2 ($\text{M}^+ - \text{I}$, 22). $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{BINO}_2\text{S}$ (535.3). Ber.: C 53.85, H 5.84, N 2.62, S 5.99; gef.: C 57.84, H 8.13, N 1.97.

3-Deutero-10-hexyl-7-iod-10H-phenothiazin (47)



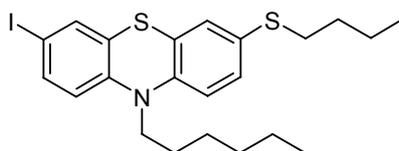
Eine Lösung aus 882 mg (2.00 mmol) **23** in 100 ml trockenem THF wurde auf -78 °C gekühlt und innerhalb von 5 min mit 2.5 ml (4.00 mmol) 1.6 M n Butyllithium in Hexan versetzt. Nach 15 min Rühren bei -78 °C wurde eine über Molsieb (4Å) getrocknete Lösung aus 507 mg (2.00 mmol) Iod in 50 ml THF sehr langsam innerhalb von 4 h zugegeben und die Lösung noch 30 min lang gerührt. Dann wurden 0.1 ml (5.56 mmol) D_2O zugegeben, die Lösung noch für 30 min gerührt und Reaktionsmischung auf RT gebracht. Die Mischung wurde mit einer Lösung von 1.00 g Natriumsulfit in 150 ml Wasser versetzt und mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan) erhielt man 0.59 g (72 %) gelbes, sehr zähflüssiges Produkt.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Aceton [D_6]): δ 0.81-0.84 (m, 3 H), 1.25-1.28 (m, 4 H), 1.40-1.44 (m, 2 H), 1.74 (m, $J = 7.1$ Hz, 2 H), 3.89 (t, $J = 7.0$ Hz, 2 H), 6.79 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H), 7.00 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H), 7.10-7.12 (m, 1 H), 7.17-7.20 (m, 1 H), 7.41 (d, $J = 2.25$ Hz, 1 H), 7.47 (dd, $J = 8.4$ Hz, $J = 2.0$ Hz, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, Aceton [D_6]): δ 14.2 (CH_3), 23.2 (CH_2), 27.0 (CH_2), 27.3 (CH_2), 32.1 (CH_2), 47.8 (CH_2), 84.5 (C_{quart}), 116.8 (CH), 118.5 (CH), 123.6 (C_{quart}), 124.7 (C_{quart}), 128.0 (CH), 128.2 (C_{quart}), 128.4 (CH), 135.7 (CH), 136.9 (CH), 145.8 (C_{quart}), 146.3 (C_{quart}). EI MS (70 eV, m/z (%)): 410 (M^+ , 100), 338.9 (56), 324.9 (78), 283.1 (8), 212.1 (20), 198.1 (30). $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{INSD}$ (410.3). Ber: C 52.69, H/D: 5.16, N 3.41, S 7.81, I 30.93; gef.: C 53.05, H 5.20, N 3.39.

10-Hexyl-7-iod-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (48)

Eine Lösung aus 882 mg (2.00 mmol) **23** wurde in 100 ml trockenem THF auf -78 °C gekühlt und innerhalb von 5 Minuten mit 2.5 ml (4.00 mmol) 1.6 M ⁿButyllithium in Hexan versetzt. Nach 15 Minuten Rühren bei -78 °C wurde eine über Molsieb (4Å) getrocknete Lösung aus 507 mg Iod (2.00 mmol) in 50 ml THF sehr langsam zugegeben und die Lösung noch 30 min lang gerührt. Dann wurden 0.2 ml (2.60 mmol) DMF zugegeben, die Lösung noch 30 min lang gerührt und Reaktionsmischung auf RT gebracht. Die Mischung wurde mit 80 ml 5 %iger HCl und einer Lösung von 1.00 g Natriumsulfit in 150 ml Wasser versetzt und mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan) erhielt man 0.55 g (63 %) gelbes, gelartiges Produkt.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton [D₆]): δ 0.82-0.86 (m, 3 H), 1.27-1.30 (m, 4 H), 1.43-1.48 (m, 2 H), 1.74-1.84 (m, *J* = 6.9 Hz, 2 H), 4.00 (t, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 6.89 (d, *J* = 8.5 Hz, 1 H), 7.17 (d, *J* = 8.5 Hz, 1 H), 7.45 (d, *J* = 1.8 Hz, 1 H), 7.52 (dd, *J* = 8.5 Hz, *J* = 1.9 Hz, 1 H), 7.60 (d, *J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.47 (dd, *J* = 8.5 Hz, *J* = 1.8 Hz, 1 H). ¹³C-NMR (75 MHz, Aceton[D₆]): δ 14.1 (CH₃), 23.1 (CH₂), 26.8 (CH₂), 27.1 (CH₂), 31.9 (CH₂), 48.2 (CH₂), 85.8 (C_{quart}), 116.5 (CH), 119.1 (CH), 124.9 (C_{quart}), 127.0 (C_{quart}), 128.5 (CH), 130.8 (CH), 132.6 (C_{quart}), 135.8 (CH), 137.3 (CH), 144.6 (C_{quart}), 150.9 (C_{quart}), 190.3 (CHO). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 437 (M⁺, 100), 366 (42), 352 (76), 239.1 (14), 225.1 (20), 196.1(22). C₁₉H₂₀INOS (437.35). Ber.: C 52.18, H 4.61, N 3.20, S 7.33, I 29.02; gef.: C 53.26, H 4.88, N 3.34.

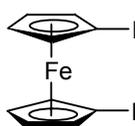
3-Butylsulfanyl-10hexyl-7-iod-10H-phenothiazin (49)

Eine Lösung aus 2.00 g **23** (4.53 mmol) wurde in 120 ml trockenem THF auf -78 °C gekühlt und innerhalb von 5 min mit 5.67 ml (9.07 mmol) 1.6 M ⁿButyllithium in Hexan versetzt. Nach 15 min Rühren bei -78 °C wurde eine über Molsieb (4Å) getrocknete Lösung aus 1.15 g Iod (4.53 mmol) in 50 ml THF sehr langsam zugegeben und die Lösung noch 10 min lang

gerührt. Dann wurden 187 mg (5.83 mmol) Schwefel zugegeben, die Lösung 30 min lang gerührt, auf RT gebracht und noch weitere 12 h lang gerührt. Die Mischung wurde mit 80 ml Wasser und einer gesättigten Natriumsulfatlösung versetzt und mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan) erhielt man 2.11 g (94 %) gelbes Öl.

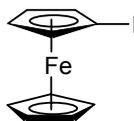
R_f (Hexan/Aceton 5:1) = 0.71. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Aceton $[\text{D}_6]$): δ 0.85-0.91 (m, 6 H), 1.26-1.29 (m, 4 H), 1.36-1.45 (m, 4 H), 1.57 (m, $J = 7.3$ Hz, 2 H), 1.74 (m, $J = 7.4$ Hz, 2 H), 2.81 (t, $J = 7.4$ Hz, 2 H), 3.75 (t, $J = 7.1$ Hz, 2 H), 6.55 (d, $J = 8.3$ Hz, 1 H), 6.73 (d, $J = 8.3$ Hz, 1 H), 7.04–7.15 (m, 2 H), 7.35–7.48 (m, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, Aceton $[\text{D}_6]$): δ 13.6 (CH_3), 13.9 (CH_3), 21.8 (CH_2), 22.5 (CH_2), 26.5 (CH_2), 26.6 (CH_2), 31.3 (CH_2), 31.3 (CH_2), 34.8 (CH_2), 47.4 (CH_2), 84.1 (C_{quart}), 84.5 (C_{quart}), 115.6 (CH), 117.0 (CH), 124.8 (C_{quart}), 126.7 (C_{quart}), 129.4 (CH), 129.9 (CH), 135.2 (CH), 135.8 (CH), 136.0 (CH), 143.5 (C_{quart}), 144.8 (C_{quart}). MS (FAB+, m/z (%)): 497.2 (M^+ , 100), 412.1 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$, 10), 371.2 ($\text{M}^+ - \text{I}$, 20). IR (Film) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2955, 2927, 2869, 2856, 1586, 1559, 1457, 1383, 1329, 1296, 1264, 1251, 1194, 870, 807, 747. UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ): 270 nm (39800), 324 (8500). $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{INS}_2$ (497.5). Ber: C 53.11, H 5.67, N 2.82, S 12.89, I 25.51; gef.: C 53.09, H 5.50, N 2.95, S 12.97, I 25.13.

1,1'-Diiodferrocen (95)



1.00 g (5.38 mmol) Ferrocen wurden in 60 ml trockenem Hexan gelöst und mit 1.68 ml (11.3 mmol) TMEDA versetzt. Nach der Zugabe von 4.52 ml (11.3 mmol) 2.5 M $^n\text{BuLi}$ in Hexan begann sich nach 2 h ein oranger Niederschlag zu bilden. Insgesamt wurde 10 h lang bei RT gerührt, bevor 2.86 g (11.3 mmol) Iod in Hexan suspendiert zugegeben wurden. Es bildete sich eine tiefrote dunkle Lösung, die nach 5 h langem Rühren mit etwas Wasser versetzt und mehrmals mit Dichlormethan extrahiert wurde. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel erhielt man ein dunkles rotes Öl, das ohne weitere Reinigung verwendet wird. Da das Produkt nur sehr zeitaufwendig von Nebenprodukten getrennt werden kann, wurde der Nachweis der Verbindung mittelbar über die Analyse der daraus synthetisierten Folgeprodukte geführt, da deren Reinigung wesentlich einfacher ist.

MS (EI (70 eV), m/z (%)): 437.9 (M^+ , 100). $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{FeI}_2$ (473.8).

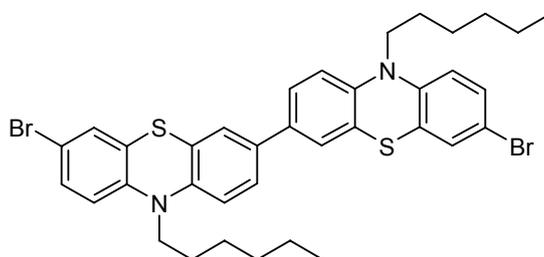
1-Iodferrocen (51)

5.00 g (26.9 mmol) Ferrocen wurden in 100 ml trockenem Hexan gelöst, mit 8.41 ml (56.4 mmol) TMEDA versetzt und auf 45 °C erwärmt. Nach der Zugabe von 22.6 ml (56.4 mmol) 2.5 M ⁿBuLi in Hexan begann sich nach 15 min ein oranger Niederschlag zu bilden. Nach 15 min Rühren bei 45 °C wurde die Suspension 1 h lang zum Rückfluß erhitzt. Danach wurde die Mischung auf –78 °C gekühlt, bevor 100 ml THF zugegeben wurden, bis sich der orange Niederschlag löste. Dann wurden 6.82 g (26.9 mmol) Iod in 30 ml THF gelöst innerhalb von 15 min langsam zugetropft. Nach 15 min Rühren wurde auf RT erwärmt und noch 1 h gerührt. Nach Zugabe von 200 ml Wasser wurde mehrmals mit Essigsäureethylester extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum und anschließender säulenchromatographischer Reinigung (Hexan) wurden 3.23 g (38 %) hellbrauner Kristallbrei erhalten, der mit flüssigem Nebenprodukt **95** durchsetzt ist. Da das Produkt nur sehr zeitaufwendig von Nebenprodukten getrennt werden kann, wurde der Nachweis der Verbindung mittelbar über die Analyse der daraus synthetisierten Folgeprodukte geführt, da deren Reinigung wesentlich einfacher ist.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 4.16 (t, *J* = 1.9 Hz, 1 H), 4.18 (s, 5 H), 4.20 (s, 2 H), 4.42 (t, *J* = 1.8 Hz, 1 H). ¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 67.9 (CH), 68.8 (CH), 71.0 (CH), 74.4 (CH). MS (FAB+, *m/z* (%)): 312.1 (M⁺, 100). C₁₀H₉FeI (311.9). Ber.: C 38.51, H 2.91; gef.: C 51.46, H 4.32.

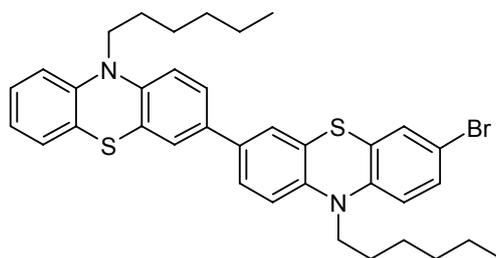
6.3.2 Aufbau des Baukastensystems

7,7'-Dibrom-10,10'-dihexyl-10*H*,10'*H*-[3,3']biphenothiazinyl (52)



In einen ausgeheizten 500 ml Dreihalskolben wurden unter Argonatmosphäre 10.0 g (22.7 mmol) **23** in 250 ml THF gelöst und auf -78°C gekühlt. Dann wurden innerhalb von 5 min 9.1 ml (22.7 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M Lösung in Hexan) zugetropft. Nach 10 min Rühren wurden unter Ar-Gegenstrom 1.01 g (11.3 mmol) Kupferzyanid langsam portionsweise zugegeben und nach weiteren 10 min Rühren 10.1 ml (68.0 mmol) TMEDA langsam zugetropft. Nach weiteren 10 min wurde mit einer Kanüle 1 h lang Preßluft durch die Lösung geblasen, wobei sich die Lösung von orange nach schwarz verfärbte. Nach Erwärmung auf RT wurde das Gemisch mit einer wäßrigen Natriumsulfitlösung versetzt, mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel, Reinigung durch Säulenchromatographie (Hexan/Aceton 20:1) und Kristallisation aus Hexan erhielt man 3.41 g (47 %) gelbe Kristalle.

Schmp: $166\text{--}175^{\circ}\text{C}$ $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Aceton $[\text{D}_6]$) δ 0.84 (t_{br} , $J = 7.0$ Hz, 6 H), 1.27 (m, 8 H), 1.43 (m, 4 H), 1.76 (m, 2 H), 3.89 (t, $J = 7.0$ Hz, 4 H), 6.92 (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H), 7.01 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H), 7.26 (d, $J = 2.2$ Hz, 2 H), 7.31 (dd, $J = 8.4$ Hz, $J = 2.2$ Hz, 2 H), 7.34 (d, $J = 2.1$ Hz, 2 H), 7.41 (dd, $J = 8.5$ Hz, $J = 2.2$, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Aceton $[\text{D}_6]$) δ 14.3 (CH_3), 23.3 (CH_2), 27.1 (CH_2), 27.4 (CH_2), 32.1 (CH_2), 48.0 (CH_2), 114.8 (C_{quart}), 116.8 (CH), 118.0 (CH), 125.6 (C_{quart}), 125.3 (CH), 126.4 (CH), 127.6 (C_{quart}), 130.0 (CH), 130.9 (CH), 135.1 (C_{quart}), 144.7 (C_{quart}), 145.4 (C_{quart}). MS (FAB+, m/z (%)) 721.7 (M^+ , 100), 637.8 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$, 18). IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: \checkmark 2954, 2926, 2854, 1600, 1484, 1453, 1416, 1393, 1331, 1295, 1267, 1251, 1193, 1145, 1107, 871, 807 cm^{-1} . UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) 270 nm (5100), 330 (2000). $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{Br}_2\text{N}_2\text{S}_2$ (722.7). Ber.: C 59.83, H 5.30, N 3.88, S 8.87, Br 22.11; gef.: C 60.79, H 5.04, N 3.94.

7-Bromo-10, 10'-dihexyl-10*H*-10'*H*-[3,3']biphenothiazinyl (53)**Methode A:** Aus dem Pinacolester **44**

1.52 g (3.71 mmol) **44**, 2.19 (4.46 mmol) g **45** und 1.54 g (11.14 mmol) Kaliumcarbonat wurden in 20 ml DME und 10 ml Wasser gelöst und die Mischung durch 20 min langes Einleiten von Ar durch eine Kanüle von Sauerstoff befreit. Nach der Zugabe von 0.17 g (0.15 mmol, 4 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium wurde die Reaktionsmischung 18 h lang bei 85 °C gerührt. Dann wurde der dunklen Mischung etwas Natriumsulfit zugesetzt und noch 15 min gerührt. Der nun hellgelben Mischung wurden 20 ml Wasser zugesetzt und die Mischung mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und von den Lösungsmitteln befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan, Aceton 15:1) wurden 1.91 g (80 %) gelbes, glasartiges Harz erhalten.

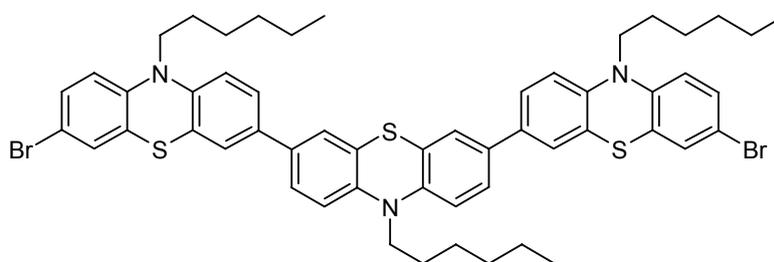
Methode B: Aus dem Bromid **40**

7.00 g (19.3 mmol) **40** wurden unter Argon in 100 ml trockenem THF gelöst, auf -78 °C gekühlt und langsam mit 9.3 ml (23.2 mmol) 2.5 M ⁿButyllithium in Hexan versetzt. Nach 5 min Rühren wurden 1.7 ml (23.2 mmol) Trimethylborat zugegeben und noch 30 min lang gerührt, bevor die Lösung auf RT erwärmt wurde. Unter Argonstrom wurden dann 11.4 g (23.2 mmol) **45**, 2.60 g (23.2 mmol) Kalium-*tert*-butanolat und 0.893 g (0.773 mmol, 4 %) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium zugegeben und die Mischung 12 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 200 ml verdünnte wäßrige Natriumsulfitlösung zugegeben und die Mischung mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, von Lösungsmitteln befreit und säulenchromatographisch (Hexan, Aceton 15:1) gereinigt. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurden 7.60 g (61 %) gelbes, glasartiges Harz erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton [D₆]) δ 0.82-0.87 (m, 6 H), 1.27-1.29 (m, 8 H), 1.43-1.45 (m, 4 H), 1.71-1.83 (m, 4 H), 3.89 (t, *J* = 6.8 Hz, 2 H), 3.92 (t, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 6.90-7.03 (m, 5 H), 7.13-7.22 (m, 2 H), 7.26-7.32 (m, 2 H), 7.35 (d, *J* = 2.2 Hz, 2 H), 7.39-7.44 (m, 2 H). ¹³C-

NMR (75 MHz, Aceton [D₆]) δ 14.2 (CH₃), 23.2(CH₂), 27.1 (CH₂), 27.1 (CH₂), 27.4 (CH₂), 27.5 (CH₂), 32.1 (CH₂), 32.2(CH₂), 47.8 (CH₂), 47.9 (CH₂), 114.7 (C_{quart}), 116.6 (CH), 116.7 (CH), 117.0 (CH), 118.0 (CH), 123.2 (CH), 125.0 (C_{quart}), 125.6 (CH), 126.0 (C_{quart}), 126.1 (CH), 126.3 (CH), 127.6 (C_{quart}) 128.0 (CH), 128.3 (CH), 130.0 (CH), 130.9 (CH), 134.7 (C_{quart}), 135.3 (C_{quart}), 144.7 (C_{quart}), 145.3 (C_{quart}), 145.4 (C_{quart}), 146.0 (C_{quart}). MS (FAB⁺, *m/z* (%)): 644.2 (M⁺, 100), 599.1 (M⁺ - C₆H₁₆, 40), 474.0 (M⁺ - 2 C₆H₁₃, 35). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3440, 2952, 2925, 2853, 1600, 1575, 1457, 1250 cm⁻¹. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) 268 nm (44000), 284 (320000), 326 (16400), 362 (11800). C₃₆H₃₉BrN₂S₂ (643.8). Ber.: C 67.17, H 6.11, N 4.35, S 9.96, Br 12.41; gef.: C 67.13, H 6.20, N 4.35, S 9.89, Br 12.23.

7,7''-Dibromo-10,10',10''-trihexyl-10H, 10'H, 10''H-[3,3',7',3'']terphenothiazin (54)

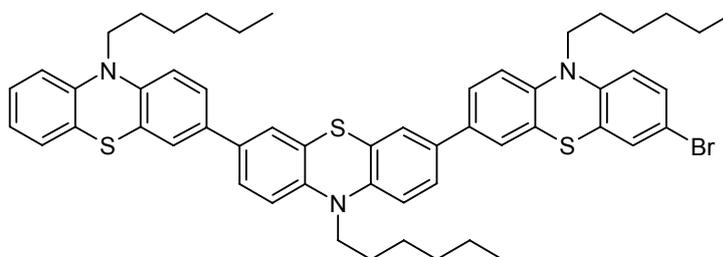


3.01 g (6.2 mmol) **45**, 1.50 g (2.8 mmol) **24**, 0.13 g (0.012 mmol, 4 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium und 2.32 g (16.8 mmol) Kaliumcarbonat wurden in 85 ml entgastem DME und 25 ml entgastem Wasser gelöst und 18 h lang zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 100 ml Wasser zugegeben und die Reaktionsmischung mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan, Aceton 15:1) konnten 1.82 g (70 %) gelbes glasartiges Produkt erhalten werden.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton [D₆]): δ 0.84-0.88 (m, 9 H), 1.27-1.31 (m, 12 H), 1.43-1.48 (m, 6 H), 1.76-1.84 (m, 6 H), 3.91-3.99 (m, 6 H), 6.95 (d, *J* = 8.46 Hz, 2 H), 7.03-7.07 (m, 4 H), 7.28 (d, *J* = 2.2 Hz, 2 H), 7.32 (dd, *J* = 8.8 Hz, *J* = 2.6 Hz, 2 H), 7.38 (m, 4 H), 7.42-7.47 (m, 4 H). ¹³C-NMR (75 MHz, Aceton [D₆]): δ 14.2 (CH₃), 14.3, (CH₃), 23.3, (CH₂), 27.1 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.4 (CH₂), 27.5 (CH₂), 32.2 (CH₂), 32.3 (CH₂), 47.9 (CH₂), 114.7 (C_{quart}), 116.8, 117.0 (CH), 118.1 (CH), 125.1 (C_{quart}), 125.6 (CH), 125.6 (CH), 126.2, 126.4 (CH), 127.7 (C_{quart}), 130.0 (CH), 130.9 (CH), 134.8 (C_{quart}), 135.3 (C_{quart}), 144.7 (C_{quart}), 145.0 (C_{quart}), 145.5 (C_{quart}). MS (FAB⁺, *m/z* (%)): 1003.0 (M⁺, 100), 917.9 (M⁺-C₆H₁₃, 14). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3440, 2953, 2927, 2854, 1628, 1457, 1416, 1332, 1241, 806 cm⁻¹. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) 270 nm (70000), 282 (66200), 364 (25100), 328 (29700). C₅₄H₅₇Br₂N₃S₃ (1004.1):

Ber.: C 64.60, H 5.72, N 4.18, S 9.58, Br 15.92; gef.: C 64.67, H 5.77, N 4.21, S 9.32, Br 15.63.

7-Brom-10, 10', 10''-trihexyl-10*H*, 10'*H*, 10''*H*-[3,3',7',3'']terphenothiazin (55)



Methode A: Aus dem Pinacolester **64**

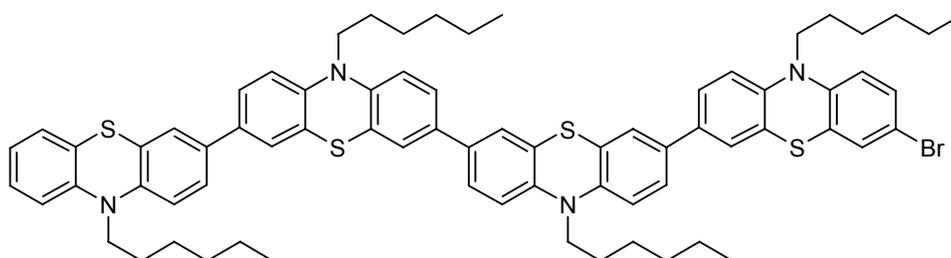
1.52 g (3.71 mmol) **64**, 2.19 g (4.46 mmol) **45** und 1.54 g (11.14 mmol) Kaliumcarbonat wurden in 20 ml DME und 10 ml Wasser gelöst und die Mischung durch 20 min Einleiten von Ar durch eine Kanüle von Sauerstoff befreit. Nach der Zugabe von 0.17 g (0.15 mmol, 4 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium wurde die Reaktionsmischung 18 h lang bei 85 °C gerührt. Dann wurde der dunklen Mischung etwas Natriumsulfit zugesetzt und noch 15 min lang gerührt. Der nun hellgelben Mischung wurden 20 ml Wasser zugesetzt und die Mischung mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und von den Lösungsmitteln befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan, Aceton 15:1) wurden 1.91 g (80 %) gelbes glasartiges Produkt erhalten.

Methode B: Aus dem Bromid **53**

1.00 g (1.55 mmol) **53** wurden unter Argon in 50 ml trockenem THF gelöst, auf -78 °C gekühlt und langsam mit 0.75 ml (1.86 mmol) 2.5 M ⁿButyllithium in Hexan versetzt. Nach 5 min Rühren wurden 0.14 ml (1.86 mmol) Trimethylborat zugegeben und noch 30 min lang gerührt, bevor die Lösung auf RT erwärmt wurde. Unter Argonstrom wurden dann 0.91 g (1.86 mmol) **45**, 0.21 g (1.86 mmol) Kalium-*tert*-butanolat und 72.0 mg (62 μmol, 4 %) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium zugegeben und die Mischung 48 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 100 ml verd. wäßrige Natriumsulfitlösung zugegeben und die Mischung mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, von Lösungsmitteln befreit und säulenchromatographisch (Hexan, Aceton 15:1) gereinigt. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurden 1.11 g (77 %) glasartiger Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 0.85 (m, 9 H), 1.29 (m, 12 H), 1.46 (m, 6 H), 1.81 (m, 6 H), 3.95 (m, 6 H), 6.94 (m, 2 H), 7.04 (m, 4 H), 7.21 (m, 3 H), 7.33 (m, 2 H), 7.48 (m, 8 H), 7.39-7.44 (m, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 14.2 (CH_3), 23.0 (CH_2), 23.0 (CH_2), 26.9 (CH_2), 27.0 (CH_2), 27.1 (CH_2), 27.2 (CH_2), 27.2 (CH_2), 31.8 (CH_2), 31.9 (CH_2), 47.9 (CH_2), 47.9 (CH_2), 48.0 (CH_2), 114.6 (C_{quart}), 115.8 (CH), 115.9 (CH), 116.0 (CH), 116.1 (CH), 117.0 (CH), 122.7 (CH), 124.7 (C_{quart}), 124.8 (C_{quart}), 125.0 (C_{quart}), 125.0 (C_{quart}), 125.2 (CH), 125.3 (CH), 125.3 (CH), 125.5 (CH), 125.5 (C_{quart}), 125.6 (CH), 125.8 (CH), 127.1 (C_{quart}), 127.7 (CH), 127.7 (CH), 129.8 (CH), 130.3 (CH), 134.3 (C_{quart}), 134.4 (C_{quart}), 134.5 (C_{quart}), 134.8 (C_{quart}), 144.2 (C_{quart}), 144.4 (C_{quart}), 144.5 (C_{quart}), 144.7 (C_{quart}), 144.8 (C_{quart}), 145.5 (C_{quart}). MS (FAB+, m/z (%)): 925 (M^+ , 100), 840 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{16}$, 26), 755 ($\text{M}^+ - 2 \text{C}_6\text{H}_{13}$, 10), 640 ($\text{M}^+ - 3 \text{C}_6\text{H}_{13}$, 12). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2953, 2928, 2868, 2854, 1630, 1458, 1378, 1332, 1252, 1241, 807. UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) 240 nm (4300), 272 (6600), 364 (2300), 326 (2900). $\text{C}_{54}\text{H}_{58}\text{BrN}_3\text{S}_3$ (925.2). Ber.: C 70.11, H 6.32, N 4.54, S 10.40, Br 8.64; gef.: C 70.29, H 6.32, N 4.67, S 10.57, Br 8.37.

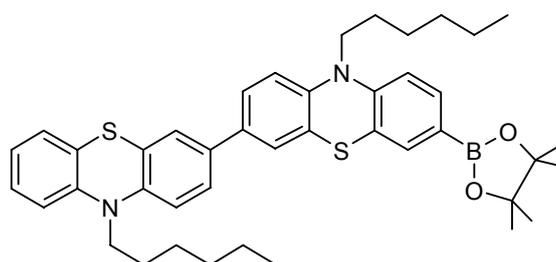
7-Brom-10,10',10'',10'''-tetrahexyl-10H,10'H,10''H,10'''H-[3,3',3'',7',7'',3''']quaterphenothiazin (56)



1.90 g (2.95 mmol) **53**, 2.37 g (4.43 mmol) **24**, 2.45 g (17.71 mmol) Kaliumcarbonat wurden in 100 ml DME und 20 ml Wasser gelöst und die Mischung durch 20 min langes Einleiten von Argon durch eine Kanüle von Sauerstoff befreit. Nach der Zugabe von 136 mg Tetrakis(triphenylphosphan)palladium (118 μmol , 4 mol%) wurde die Reaktionsmischung 12 h lang bei 85 °C gerührt. Nach der Zugabe von wenig Na_2SO_3 wurde noch weitere 14 h lang gerührt, bevor 3.17 g (6.49 mmol) **45** zugegeben und noch 4 Tage lang bei 85 °C gerührt wurde. Nach dem Zusatz von 100 ml Wasser wurde die Reaktionsmischung mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan, Aceton 15:1 und Hexan, Aceton 50:1) wurden 1.42 g (32 % bzgl. **24**) dibromiertes Trimer **54**, 1.53 g (29 % bzgl. **24**) monobromiertes Tetramer **56** und 0.99 g (16 % bzgl. **24**) Pentamer **57** in Form von gelben glasartigen Feststoffen erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 [D_6]) δ 0.76-0.81 (m, 12 H), 1.18-1.26 (m, 16 H), 1.30-1.40 (m, 8 H), 1.63-1.75 (m, 8 H), 3.69-3.77 (m, 8 H), 6.61-6.64 (m, 2 H), 6.78-6.84 (m, 7 H), 7.02-7.10 (m, 3 H), 7.14-7.31 (m, 13 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 [D_6]) δ 14.2 (CH_3), 23.0 (CH_2), 26.9 (CH_2), 27.0 (CH_2), 31.8 (CH_2), 31.8 (CH_2), 47.9 (CH_2), 114.5 (C_{quart}), 115.9 (CH), 116.0 (CH), 116.9 (CH), 122.7 (CH), 124.6 (CH), 125.2 (CH), 125.4 (CH), 125.5 (CH), 125.7 (CH), 126.9 (C_{quart}), 127.6 (CH), 129.7 (CH), 130.2 (C_{quart}), 134.6 (C_{quart}), 144.7 (C_{quart}). MS (MALDI, m/z (%)) 1206.3 (M^+ , 100), 1126.4 ($\text{M}^+ - \text{Br}$), 1121.2 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$, 6), 1041.2 ($\text{M}^+ - 2 \text{C}_6\text{H}_{13}$, 6). MS (FAB+, (%)): 1206.2 (M^+ , 100), 1121.1 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{16}$, 45), 1037.0 ($\text{M}^+ - 2 \text{C}_6\text{H}_{13}$, 10), 951.0 ($\text{M}^+ - 3 \text{C}_6\text{H}_{13}$, 9), 865.9 ($\text{M}^+ - 4 \text{C}_6\text{H}_{13}$, 23). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2953, 2927, 2868, 2854, 1604, 1457, 1415, 1378, 1332, 1295, 1252, 1240, 1193, 1147, 806, 746. UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) 238 nm (6700), 282 (10500), 376 (3500), 326 (4300). $\text{C}_{72}\text{H}_{77}\text{BrN}_4\text{S}_4$ (1206.6). Ber.: C 71.67, H 6.43, N 4.64, Br 6.62, S 10.63; gef.: C 71.54, H 6.53, N 4.64, Br 6.91, S 10.58.

10,10'-Dihexyl-7-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)10H,10'H-[3,3']Biphenothiazinyl (64)



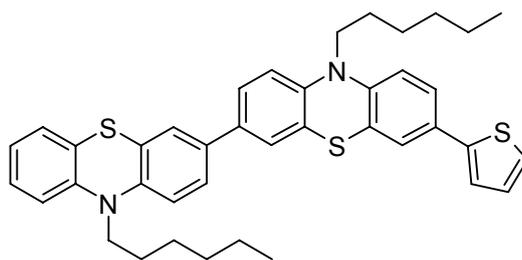
In einem ausgeheizten Zweihalskolben wurden unter Argonatmosphäre 2.00 g **53** (3.11 mmol) vorgelegt, in 50 ml trockenem THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. Durch die langsame Zugabe von 2.33 ml (3.73 mmol) n Butyllithium (1.6 M Lösung in Hexan) färbte sich die Lösung orange, die noch 10 min lang gerührt wurde, bevor noch 0.42 ml (3.73 mmol) Trimethylborat zugegeben wurden und die Lösung langsam auf RT erwärmt wurde. Nach 2 h Rühren wurden 0.44 g (3.73 mmol) Pinacol zugegeben. In die trübe Mischung wurden nach 1 h noch 0.14 ml (2.49 mmol) Essigsäure zugetropft und die Mischung weitere 12 h lang gerührt. Nach Versetzen mit Wasser wurde die Mischung mehrmals mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet und von Lösungsmitteln befreit. Nach Reinigung durch Säulenchromatographie (Hexan, Aceton, 15:1) konnten 1.19 g (55 %) hellgelbes glasartiges Produkt isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Aceton [D_6]) δ 0.83-0.87 (m, 6 H), 1.27-1.31 (m, 20 H), 1.43-1.48 (m, 4 H), 1.75-1.84 (m, 4 H), 3.94 (t, $J = 6.9$ Hz, 2 H), 3.96 (t, $J = 7.4$ Hz, 2 H), 6.91-6.96 (m, 1 H),

7.00-7.05 (m, 4 H), 7.13-7.22 (m, 2 H), 7.32-7.37 (m, 2 H), 7.40-7.44 (m, 2 H), 7.46 (d, $J = 1.2$ Hz, 1 H), 7.56 (dd, $J = 8.1$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 1 H). ^{13}C -NMR (75 MHz, Aceton [D_6]) δ 15.3 (CH_3), 24.3 (CH_2), 26.2 (CH_2), 28.1 (CH_2), 28.2 (CH_2), 28.5 (CH_2), 28.6 (CH_2), 33.2 (CH_2), 33.2 (CH_2), 48.9 (CH_2), 48.9 (CH_2), 116.9, 117.6, 117.8, 118.0 (CH), 124.3, (CH), 125.1 (C_{quart}), 126.1 (C_{quart}), 126.5 (CH), 126.5 (CH), 126.8 (C_{quart}), 127.0 (C_{quart}), 127.1 (CH), 127.1 (CH), 129.0 (CH), 129.3 (CH), 135.2 (CH), 135.8 (C_{quart}), 136.2 (CH), 136.3 (C_{quart}), 145.6 (C_{quart}), 146.3 (C_{quart}), 147.0 (C_{quart}), 149.6 (C_{quart}). MS (FAB+, m/z (%)): 690.4 (M^+ , 100), 605.3 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$, 17), 520.2 ($\text{M}^+ - 2 \text{C}_6\text{H}_{13}$, 8). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2955, 2928, 20855, 1604, 1584, 1462, 1354, 1144, 1108, 862, 808, 747, 672 cm^{-1} . UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) 278 nm (16900), 358 (4700), 324 (7800). $\text{C}_{42}\text{H}_{51}\text{BN}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (690.8). Ber.: C 73.02, H 7.44, N 4.06, S 9.28; gef.: C 72.98, H 7.50, N 4.15, S 9.22.

6.3.3 Sequenzielle Suzuki-Reaktionen

10,10'-Dihexyl-7-thiophen-2-yl-10*H*,10'*H*-[3,3']biphenothiazinyl (58)

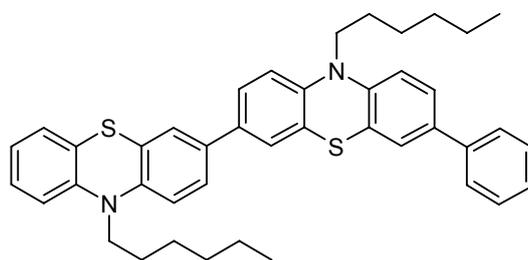


0.49 g (1.00 mmol) **45**, 0.13 g (1.01 mmol) 2-Thiophenboronsäure, 46 mg (40 μmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ und 0.83 g (6.00 mmol) Kaliumcarbonat wurden in 25 ml entgastem DME und 10 ml entgastem Wasser gelöst und 18 h lang auf 60 °C erhitzt. Dann wurden 0.41 g (1.00 mmol) **44** in 10 ml entgastem DME zugegeben und die Reaktionsmischung weitere 12 h lang bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der Mischung eine verdünnte Na_2SO_3 -Lösung zugegeben, die Reaktionsmischung zweimal mit 50 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan, Aceton 20 : 1) wurden 0.36 g (55 %) gelbes glasartiges Produkt erhalten.

^1H -NMR (300 MHz, Aceton [D_6]): δ 0.85-0.87 (m, 6 H), 1.29-1.36 (m, 8 H), 1.43-1.52 (m, 4 H), 1.76-1.88 (m, 4 H), 3.96 (t, $J = 6.7$ Hz, 2 H), 3.98 (t, $J = 6.7$ Hz, 2 H), 6.91-6.96 (m, 1 H), 7.01-7.10 (m, 5 H), 7.14-7.23 (m, 2 H), 7.37-7.40 (m, 4 H), 7.43-7.44 (m, 2 H), 7.45-7.49 (m, 2 H). ^{13}C -NMR (75 MHz, Aceton [D_6]): δ 14.2 (CH_3), 23.3 (CH_2), 27.1 (CH_2), 27.5 (CH_2), 27.6 (CH_2), 32.2 (CH_2), 47.9 (CH_2), 48.0 (CH_2), 116.6 (CH), 116.8 (CH), 116.6 (CH), 123.3 (CH), 123.4 (CH), 124.9 (CH), 125.2 (CH), 125.3 (C_{quart}), 125.5 (CH), 125.6 (CH), 125.8

(CH), 126.0 (C_{quart}), 126.1(CH) , 126.2 (CH), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 129.0 (CH), 129.9 (C_{quart}), 134.9 (C_{quart}), 135.1 (C_{quart}), 143.9 (C_{quart}), 144.8 (C_{quart}), 145.3 (C_{quart}), 146.1 (C_{quart}). MS (FAB+, *m/z* (%)): 646.2 (M⁺, 100), 561.2 (M⁺-C₆H₁₆, 15), 476.1 (M⁺-2 C₆H₁₃, 13). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 2953, 2926, 2854, 1630, 1461, 1384, 1333, 1249, 874, 808, 748, 698. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) 242 nm (33700), 268 (39500), 288 (50400), 348 (17600). C₄₀H₄₂N₂S₃ (647.0). Ber.: C 74.26, H 6.54, N 4.33, S 14.87; gef.: C 74.03, H 6.64, N 4.40, S 15.10.

10,10'-Dihexyl-7-phenyl-10*H*,10'*H*-[3,3']biphenothiazinyl (59)

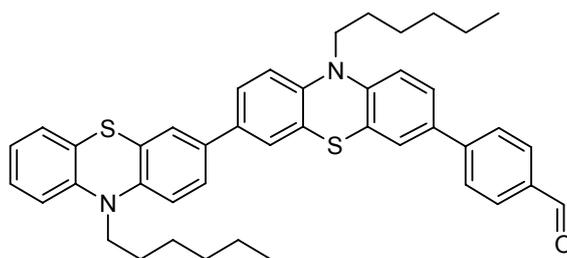


0.49 g (1.00 mmol) **45**, 0.12 g (0.98 mmol) Phenylboronsäure, 46 mg (40 μ mol) Pd(PPh₃)₄ und 0.83 g (6.00 mmol) Kaliumcarbonat wurden in 25 ml entgastem DME und 10 ml entgastem Wasser gelöst und 72 h lang bei RT gerührt und danach 12 h lang auf 50 °C erwärmt. Dann wurden 0.41 g (1.00 mmol) **44** in 10 ml entgastem DME zugegeben und die Reaktionsmischung weitere 18 h lang bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der Mischung eine verdünnte Na₂SO₃-Lösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde zweimal mit 50 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan, Aceton 10 : 1) konnten 0.19 g (30 %) gelbes glasartiges Produkt isoliert werden.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton [D₆]): δ 0.83-0.88 (m, 6 H), 1.27-1.33 (m, 8 H), 1.41-1.50 (m, 4 H), 1.74-1.87 (m, 4 H), 3.94 (t, *J* = 7.2 Hz, 2 H), 3.96 (t, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 6.90-6.95 (m, 1 H), 6.99-7.08 (m, 4 H), 7.13-7.22 (m, 2 H), 7.28-7.33 (m, 1 H), 7.37-7.44 (m, 7 H), 7.46-7.49 (m, 1 H), 7.60-7.6.63 (m, 2 H). ¹³C-NMR (75 MHz, Aceton [D₆]): δ 15.3 (CH₃), 24.3 (CH₂), 28.1, 28.5 (CH₂), 33.2 (CH₂), 48.8 (CH₂), 48.9 (CH₂), 117.5 (CH), 117.7 (CH), 117.7 (CH), 124.3 (CH), 124.3 (CH), 126.2 (CH), 126.3 (CH), 126.5 (CH), 126.5 (C_{quart}), 126.8 (CH), 126.9 (CH), 127.5 (CH), 127.5 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (CH), 126.5 (C_{quart}), 126.5 (C_{quart}), 126.9 (CH), 127.0 (CH), 127.1 (CH), 127.1 (CH), 127.7 (CH), 127.7 (CH), 128.1 (C_{quart}), 128.8 (CH), 129.0 (CH), 129.3 (C_{quart}), 130.7 (CH), 135.9 (C_{quart}), 136.0 (C_{quart}), 137.1 (C_{quart}), 141.6 (C_{quart}), 145.9 (C_{quart}), 146.2 (C_{quart}), 146.3 (C_{quart}), 147.0 (C_{quart}). MS (FAB+, *m/z* (%)):

640.3 (M^+ , 100), 555.2 ($M^+ - C_6H_{16}$, 13), 470.1 ($M^+ - 2 C_6H_{13}$, 13). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3440, 3027, 2953, 2925, 2853, 1601, 1576, 1460, 1332, 1250. UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) 238 nm (16500), 266 (22800), 288 (27100), 330 (9600), 364 (sh, 8300). $C_{40}H_{42}N_2S_3$ (641.0). Ber.: C 78.71, H 6.92, N 4.37, S 10.00; gef.: C 78.50, H 7.03, N 4.36, S 9.90.

4-(10,10'-Dihexyl-10*H*,10'*H*-[3,3']biphenothiazinyl-7-yl)-benzaldehyd (60)

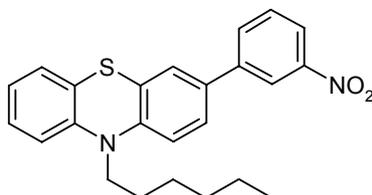


0.49 g (1.00 mmol) **45**, 0.15 g (1.00 mmol) 4-Formylbenzolboronsäure, 46 mg (40 μ mol) $Pd(PPh_3)_4$ und 0.83 g (6.00 mmol) Kaliumcarbonat wurden in 25 ml entgastem DME und 10 ml entgastem Wasser gelöst und 28 h lang auf 60 °C erhitzt. Dann wurden 0.41 g **44** (1.00 mmol) in 10 ml entgastem DME zugegeben und die Reaktionsmischung weitere 15 h lang bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der Mischung eine verdünnte Na_2SO_3 -Lösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde zweimal mit 50 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan, Aceton 15 : 1) konnten 0.25 g (37 %) oranges glasartiges Produkt isoliert werden.

1H -NMR (300 MHz, Aceton [D_6]): δ 0.83-0.88 (m, 6 H), 1.28-1.27 (m, 8 H), 1.45-1.52 (m, 4 H), 1.76-1.89 (m, 4 H), 3.96 (t, $J = 6.9$ Hz, 2 H), 4.01 (t, $J = 7.0$ Hz, 2 H), 6.91-6.97 (m, 1 H), 7.02-7.23 (m, 5 H), 7.39-7.41 (m, 2 H), 7.43-7.48 (m, 2 H), 7.55 (d, $J = 2.2$ Hz, 1 H), 7.61 (dd, $J = 8.5$ Hz, $J = 2.2$ Hz, 1 H), 7.86-7.99 (m, 4 H, AA'BB'). ^{13}C -NMR (75 MHz, Aceton [D_6]): $\delta = 15.2, 15.3$ (CH_3), 24.3 (CH_2), 28.2, 28.5, 28.5 (CH_2), 33.2 (CH_2), 48.8, 49.0 (CH_2), 117.6, 117.8, 117.9, 117.9 (CH), 124.3, (CH), 126.1, 126.3, (CH), 126.5, 126.6 (C_{quart}), 126.7, 127.0, 127.1, 127.3 (CH), 127.5, 127.5 (C_{quart}), 128.3, 128.5, 129.0 (CH), 129.3 (C_{quart}), 131.9 (CH), 135.4, 135.8, 136.3, 137.2, 145.6, 146.3, 147.1, 147.2, 147.3 (C_{quart}), 193.4 (CH). MS (FAB+, m/z (%)): 689.0 (M^+ , 100), 583.2 ($M^+ - C_6H_{13}$, 11), 498.1 ($M^+ - 2 C_6H_{13}$, 11). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2925, 2854, 2046, 1637, 1512, 1462, 1247, 1173, 1110, 807, 750. UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) 238 nm (43300), 268 (57000), 290 (65800), 384 (22200). $C_{43}H_{44}N_2OS_2$ (669.0). Ber.: C 77.21, H 6.63, N 4.19, S 9.59; gef.: C 77.17, H 6.74, N 4.19, S 9.59.

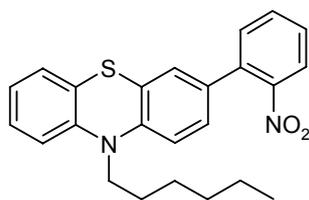
6.3.4 Donor-Akzeptor-Verbindungen

10-Hexyl-3-m-nitrophenyl-10H-phenothiazin (66)



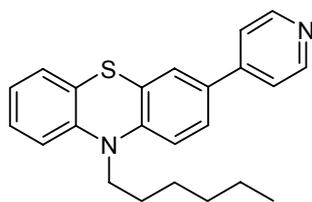
In einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden unter Argon 819 mg (2.0 mmol) **44**, 697 mg (2.80 mmol) 1-Iod-3-nitrobenzol, 0.90 g (6.50 mmol) Kaliumcarbonat und 120 mg (0.10 mmol, 5 mol %) Tetrakis(triphenyl)phosphin palladium vorgelegt und mit 25 ml entgastem DME und 12 ml entgastem Wasser versetzt. Es wurde auf 90° C erhitzt und 18 h lang gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf RT gebracht und mit 80 ml Essigsäureethylester versetzt. Es wurde mit je 30 ml Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, die wäßrigen Phasen mit 20 ml Essigsäureethylester extrahiert und anschließend die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel und säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Aceton 15:1) wurden 758 mg (94 % d. Th.) eines blutroten Öles erhalten.

R_f (Hexan/Aceton 5:1) = 0.63. ¹H-NMR (300MHz, Aceton [D₆]) δ 0.86 (m, 3 H), 1.32 (m, 4 H), 1.49 (m, 2 H), 1.82 (m, 2 H), 4.00 (t, *J* = 7.05 Hz, 2 H), 6.97 (td, *J* = 7.47 Hz, *J* = 1.08 Hz, 1 H), 7.06 (d, *J* = 7.38 Hz, 1 H), 7.13-7.22 (m, 3 H), 7.55 (d, *J* = 2.22 Hz, 1 H), 7.61 (dd, *J* = 8.46 Hz, *J* = 2.22 Hz, 1 H), 7.72 (t, *J* = 7.95 Hz, 1 H), 8.08 (dt, *J* = 7.98 Hz, *J* = 1.05 Hz, 1 H), 8.17 (dt, *J* = 6.75 Hz, *J* = 1.38 Hz, 1 H), 8.44 (t, *J* = 2.01 Hz, 1 H). ¹³C-NMR (75 MHz, Aceton [D₆]) δ 14.1 (CH₃), 23.13 (CH₂), 26.0 (CH₂), 27.4 (CH₂), 32.0 (CH₂), 47.8 (CH₂), 116.7 (CH), 116.9 (CH), 121.4 (CH), 122.2 (CH), 123.5 (CH), 124.8 (C_{quart}), 126.2 (C_{quart}), 126.3 (CH), 127.0 (CH), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 130.9 (CH), 133.1 (CH), 133.3 (C_{quart}), 142.2 (C_{quart}), 145.6 (C_{quart}), 146.5 (C_{quart}), 149.7 (C_{quart}). MS (FAB+, *m/z* (%)): 404.1 (100, M⁺), 319.0 (11, M⁺-C₆H₁₃). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 2954, 2928, 2855, 1601, 1577, 1527, 1505, 1458, 1444, 1393, 1347, 1251, 878, 803, 742, 704, 685. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) 238 nm (22500), 268 (35500), 312 (8700). C₂₄H₂₄N₂O₂S (404.5). Ber.(%): C 71.26, H 5.98, N 6.92, S 7.93; gef.: C 70.11, H 5.85, N 6.91.

10-Hexyl-3-o-nitrophenyl-10H-phenothiazin (67)

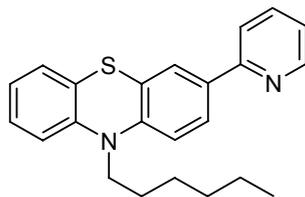
In einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden unter Argon 740 mg (1.80 mmol) **44**, 505 mg (2.50 mmol) 2-Bromnitrobenzol, 0.80 g (5.80 mmol) Kaliumcarbonat und 104 mg (0.9 mmol, 5 mol %) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium vorgelegt und mit 25 ml entgastem DME und 12 ml entgastem Wasser versetzt. Nach 18 h Erhitzen auf 90 °C wurde die Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit 80 ml Essigsäureethylester versetzt. Anschließend wurde je mit 30 ml Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, die vereinigten wäßrigen Phasen mit 20 ml Essigsäureethylester extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel wurde der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/Aceton 10:1). Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurden 689 mg (95 %) eines roten Öles erhalten.

R_f (Hexan/Aceton 5:1) = 0.34. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Aceton $[\text{D}_6]$) δ 0.86 (m, 3 H), 1.32 (m, 4 H), 1.49 (m, 2 H), 1.82 (m, 2 H), 3.98 (t, $J = 6.99$ Hz, 2 H), 6.96 (td $J = 7.35$ Hz, $J = 1.1$ Hz, 1 H), 7.05-7.25 (m, 6 H), 7.59 (m, 2 H), 7.73 (td, $J = 7.72$ Hz, $J = 1.47$ Hz, 1 H), 7.90 (dd, $J = 8.09$ Hz, $J = 1.1$ Hz, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Aceton $[\text{D}_6]$) δ 14.2 (CH_3), 23.3 (CH_2), 27.2 (CH_2), 27.5 (CH_2), 32.2 (CH_2), 47.9 (CH_2), 116.6 (CH), 116.8 (CH), 123.6 (CH), 124.8 (CH), 124.8 (C_{quart}), 125.8 (C_{quart}), 127.26 (CH), 128.02 (CH), 128.10 (CH), 128.48 (CH), 129.27 (CH), 132.35 (C_{quart}), 132.6 (CH), 133.3 (CH), 135.5 (C_{quart}), 145.8 (C_{quart}), 146.5 (C_{quart}). MS (FAB+, m/z (%)): 404.1 (100, M^+), 319.0 (9, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3062, 2955, 2927, 2855, 1605, 1575, 1525, 1458, 1397, 1356, 1250, 1194, 1163, 1136, 1106, 889, 854, 819, 781, 751, 709. UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) 262 nm (326500), 280 (12200), 304 (76900). $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (404.5). Ber.(%): C 71.26, H 5.98, N 6.92, S 7.93; gef.: C 70.87, H 5.95, N 6.68, S 7.68.

10-Hexyl-3-pyridin-4-yl-10H-phenothiazin (68)

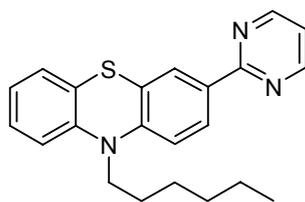
In einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden unter Argon 819 mg (2.00 mmol) **44**, 544 mg (2.80 mmol) 4-Brompyridinium-hydrochlorid, 1.50 g (10.8 mmol) Kaliumcarbonat und 120 mg (0.10 mmol, 5 mol %) Tetrakis(triphenyl)phosphinpalladium vorgelegt und mit 25 ml entgastem DME und 12 ml entgastem Wasser versetzt. Nach 72 h Erhitzen auf 90 °C wurde die Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit 80 ml Essigsäureethylester versetzt. Anschließend wurde je mit 30 ml Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, die vereinigten wäßrigen Phasen zweimal mit je 20 ml Essigsäureethylester extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel wurde der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/Aceton 3:1). Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurden 690 mg (96 %) eines gelborangen Öles erhalten.

R_f (Hexan/Aceton 5:1) = 0.27. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Aceton $[\text{D}_6]$) δ 0.85 (m, 3 H), 1.30 (m, 4 H), 1.47 (m, 2 H), 1.81 (m, 2 H), 3.98 (t, $J = 7.35$ Hz, 2 H), 6.96 (td, $J = 7.35$ Hz, $J = 1.10$ Hz, 1 H), 7.05 (dd, $J = 8.46$ Hz, $J = 1.10$ Hz, 1 H), 7.11-7.24 (m, 3 H), 7.55 (d, $J = 1.84$ Hz, 1 H), 7.59-7.64 (m, 3 H), 8.58 (dd, $J = 4.78$ Hz, $J = 1.84$ Hz, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Aceton $[\text{D}_6]$) δ 14.1 (CH₃), 23.1 (CH₂), 27.0 (CH₂), 27.3 (CH₂), 32.0 (CH₂), 47.8 (CH₂), 116.7 (CH), 116.8 (CH), 121.2 (CH), 123.5 (CH), 124.7 (C_{quart}), 126.0 (C_{quart}), 126.2 (CH), 126.8 (CH), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 132.6 (C_{quart}), 145.5 (C_{quart}), 147.0 (C_{quart}), 147.1 (C_{quart}), 151.1 (CH). MS (FAB+, m/z (%)) 360.1 (100, M⁺), 276.0 (24, M⁺-C₆H₁₃). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3062, 3028, 2954, 2928, 2855, 1596, 1576, 1509, 1486, 1463, 1444, 1418, 1395, 1365, 1336, 1294, 1270, 1252, 1221, 1137, 707, 749. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) 240 nm (19800), 270 (25900), 288 (15700), 328 (7200). C₂₃H₂₄N₂S (360.5). Ber.(%): C 76.63, H 6.71, N 7.77, S 8.89; gef.: C 76.36, H 6.70, N 7.72, S 8.76.

10-Hexyl-3-pyridin-2-yl-10H-phenothiazin (69)

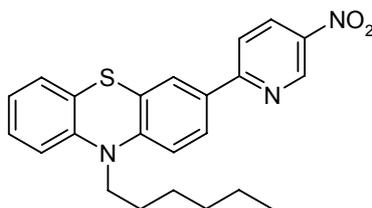
In einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden unter Argon 0.82 g (2.00 mmol) **44**, 0.27 ml (2.80 mmol) 2-Brompyridin, 0.90 g (6.50 mmol) Kaliumcarbonat und 0.12 g (10.0 μmol , 5 mol %) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium vorgelegt und mit 25 ml entgastem DME und 12 ml entgastem Wasser versetzt. Nach 18 h Erhitzen auf 90 °C wurde die Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit 80 ml Essigsäureethylester versetzt. Anschließend wurde je mit zweimal 50 ml Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, die vereinigten wässrigen Phasen zweimal mit je 30 ml Essigsäureethylester extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel wurde der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/Aceton 3:1). Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurden 0,71 g (99 %) eines gelartigen gelben Feststoffs erhalten.

R_f (Hexan/Aceton 5:1) = 0,30. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Aceton $[\text{D}_6]$) δ 0.85 (m, 3 H), 1.30 (m, 4 H), 1.47 (m, 2 H), 1.81 (tt, $J = 7.4$ Hz, $J = 7.4$ Hz, 2 H), 3.98 (tc, $J = 6.99$ Hz, 2 H), 6.95 (td, $J = 7.35$ Hz, $J = 1.47$ Hz, 1 H), 7.02-7.27 (m, 5 H), 7.76-7.87 (m, 2 H), 7.92-7.97 (m, 2 H), 8.60-8.62 (m, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Aceton $[\text{D}_6]$) δ 14.2 (CH_3), 23.2 (CH_2), 27.1 (CH_2), 27.5 (CH_2), 32.1 (CH_2), 47.9 (CH_2), 116.5 (CH), 116.7 (CH), 120.0 (CH), 122.6 (CH), 123.4 (CH), 125.0 (C_{quart}), 125.6 (C_{quart}), 126.0 (CH), 126.6 (CH), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 134.4 (C_{quart}), 137.6 (CH), 145.7 (C_{quart}), 146.9 (C_{quart}), 150.4 (CH), 156.5 (C_{quart}). MS (FAB+, m/z (%)) 360.1 (100, M^+), 275.0 (24, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3092, 3059, 2954, 2928, 2855, 1600, 1585, 1560, 1458, 1432, 1361, 1333, 1301, 1288, 1251, 1106, 779, 747. UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) 244 nm (16600), 272 (25200), 292 (13900), 318 (7100). $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}$ (360.5) Ber.: C 76.63, H 6.71, N 7.77, S 8.89; gef.: C 75.78, H 6.65, N 7.65.

10-Hexyl-3-pyrimidin-2-yl-10H-phenothiazin (70)

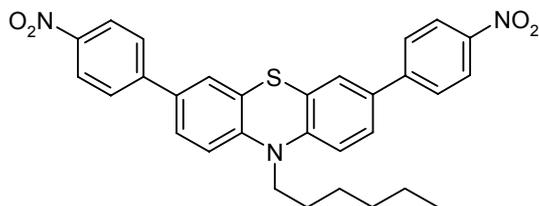
In einem 25 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden unter Argon 141 mg (0.34 mmol) **44**, 68.0 mg (0.43 mmol) 2-Brompyrimidin, 0.30 g (2.20 mmol) Kaliumcarbonat und 20.0 mg (17 μ mol, 5 mol %) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium vorgelegt und mit 9 ml entgastem DME und 4 ml entgastem Wasser versetzt. Es wurde auf 90° C erhitzt und 72 h lang gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf RT gebracht und mit 50 ml Essigsäureethylester versetzt. Es wurde zweimal mit je 30 ml Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, die wäßrigen Phasen mit 20 ml Essigsäureethylester extrahiert und anschließend die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel und säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Aceton 3:1) wurden 80 mg (65 %) eines gelbgrünen Öles erhalten.

R_f (Hexan/Aceton 5:1) = 0.58. ¹H-NMR (300 MHz, Aceton [D₆]) δ 0.85 (m, 3 H), 1.31 (m, 4 H), 1.48 (m, 2 H), 1.82 (m, *J* = 6.62 Hz, 2 H), 4.01 (t, *J* = 6.97 Hz, 2 H), 6.96 (td, *J* = 7.72 Hz, *J* = 1.10 Hz, 1 H), 7.04-7.24 (m, 3 H), 7.24-7.31 (m, 2 H), 8.22 (d, *J* = 1.84 Hz, 1 H), 8.31 (dd, *J* = 8.46 Hz, *J* = 2.21 Hz, 1 H), 8.80 (m, 2H). ¹³C-NMR (75 MHz, Aceton [D₆]): δ 14.2 (CH₃), 23.3 (CH₂), 27.1 (CH₂), 27.5 (CH₂), 32.2 (CH₂), 48.0 (CH₂), 116.3 (CH), 116.9 (CH), 119.9 (CH), 123.7 (CH), 125.0 (C_{quart}), 125.2 (C_{quart}), 127.4 (CH), 128.1 (CH), 128.4 (CH), 128.4 (CH), 133.0 (C_{quart}), 145.5 (C_{quart}), 148.5 (C_{quart}), 158.2 (CH), 164.2 (C_{quart}). MS (FAB⁺, *m/z* (%)) 361.1 (100, M⁺), 276.0 (20, M⁺-C₆H₁₃). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3060, 2954, 2928, 2855, 1600, 1567, 1546, 1470, 1444, 1416, 1397, 1332, 1280, 1249, 1149, 799, 747, 701. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) 246 nm (20100), 274 (25600), 290 (19500), 362 (6900). C₂₂H₂₃N₃S (361.5). Ber.(%): C 73.09, H 6.41, N 11.62, S 8.87; gef.: C 73.17, H 6.48, N 10.94.

10-Hexyl-3-(5-nitro-pyridin-2-yl)-10H-phenothiazin (71)

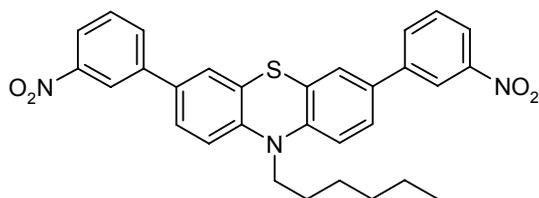
In einem 25 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden unter Argon 409 mg (1.00 mmol) **44**, 244 mg (1.20 mmol) 2-Brom-3-nitropyridin, 0.60 g (4.30 mmol) Kaliumcarbonat und 58.0 mg (50.0 μmol , 5 mol %) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium vorgelegt und mit 12 ml entgastem DME und 6 ml entgastem Wasser versetzt. Nach 18 h langem Erhitzen auf 90 °C wurde die Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit 50 ml Essigsäureethylester versetzt. Anschließend wurde je mit zweimal 30 ml Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, die vereinigten wäßrigen Phasen zweimal mit je 20 ml Essigsäureethylester extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel wurde der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/Aceton 3:1). Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurden 364 mg (90 %) eines zerfließenden rotvioletten Feststoffs erhalten.

R_f (Hexan/Aceton 5:1) = 0.39. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Aceton $[\text{D}_6]$) δ 0.86 (m, 3 H), 1.32 (m, 4 H), 1.49 (m, 2 H), 1.83 (m, 2 H), 4.03 (t, $J = 7.01$ Hz, 2 H), 6.96-7.25 (m, 5 H), 8.01-8.18 (m, 3 H), 8.57 (dd, $J = 9.19$ Hz, $J = 2.94$ Hz, 1 H), 9.38 (m, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Aceton $[\text{D}_6]$) δ 14.2 (CH_3), 23.2 (CH_2), 27.1 (CH_2), 27.5 (CH_2), 32.1 (CH_2), 48.1 (CH_2), 116.6 (CH), 117.0 (CH), 120.0 (CH), 123.9 (CH), 124.6 (C_{quart}), 125.8 (C_{quart}), 126.9 (CH), 128.1 (CH), 128.1 (CH), 128.5 (CH), 132.0 (C_{quart}), 133.0 (CH), 143.7 (C_{quart}), 145.2 (C_{quart}), 145.2 (C_{quart}), 145.8 (CH), 148.6 (C_{quart}), 161.5 (C_{quart}). MS (CI+ m/z (%)) 406.2 (100, M^+). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2930, 2855, 1638, 1595, 1569, 1515, 1457, 1410, 1344, 1271, 1252, 1117, 822, 768, 743. UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) 258 nm (24400), 308 (14200), 442 (9900). $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (405.5). Ber.(%): C 68.12, H 5.72, N 10.36, S 7.91; gef.: C 68.13, H 5.78, N 10.13, S 7.89.

10-Hexyl-3,7-di-p-nitrophenyl-10H-phenothiazin (72)

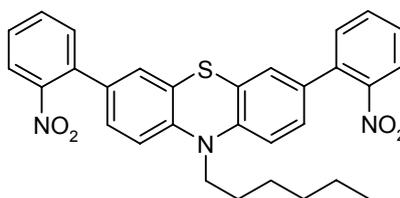
In einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden unter Argon 1.07 g (2.00 mmol) **24**, 1.25 g (5.00 mmol) p-Iodnitrobenzol, 0.90 g (6.50 mmol) Kaliumcarbonat und 120 mg (0.10 mmol, 5 mol %) Tetrakis(triphenyl)phosphin palladium vorgelegt und mit 25 ml entgastem DME und 12 ml entgastem Wasser versetzt. Nach 18 h Erhitzen auf 90 °C wurde die Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit 80 ml Essigsäureethylester versetzt. Anschließend wurde je mit 30 ml Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, die vereinigten wässrigen Phasen zweimal mit je 20 ml Essigsäureethylester extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel wurde der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/Aceton 5:1). Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurden 1.06 g (100 %) tiefrote Kristallnadeln erhalten.

Schmp: 120 °C. R_f (Hexan/Aceton 5:1) = 0.24. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 0.90 (m, 3 H), 1.35 (m, 4 H), 1.47 (m, 2 H), 1.86 (m, 2 H), 3.92 (t, $J = 7.2$ Hz, 2 H), 6.96 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H), 1.39-7.47 (m, 4 H), 7.97 (m, 8 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 14.4 (CH_3), 23.0 (CH_2), 27.0 (CH_2), 27.1 (CH_2), 31.8 (CH_2), 48.2 (CH_2), 116.2 (CH), 124.6 (CH), 125.2 (C_{quart}), 126.4 (CH), 126.9 (CH), 127.2 (CH), 133.5 (C_{quart}), 145.6 (C_{quart}), 146.5 (C_{quart}), 147.2 (C_{quart}). MS (FAB+, m/z (%)): 525.4 (100, M^+), 440.3 (11, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3077, 2954, 2929, 2855, 1710, 1595, 1583, 1513, 1529, 1467, 1492, 1422, 1391, 1338, 1285, 1266, 1188, 1110, 853, 815, 754, 696. UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) 256 nm (23900), 296 (26700), 418 (14600). $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ (525.6). Ber.(%): C 68.55, H 5.18, N 7.99, S 6.10, O: 12.18; gef.: C 68.27, H 5.26, N 7.80, S 6.08.

10-Hexyl-3,7-di-m-nitrophenyl-10H-phenothiazin (73)

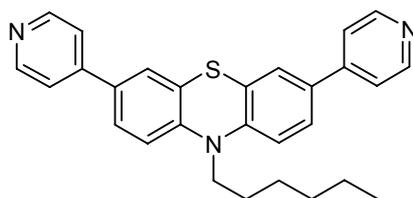
In einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden unter Argon 1.07 g (2.00 mmol) **24**, 1.25 g (5.00 mmol) 1-Iod-3-nitrobenzol, 0.90 g (6.50 mmol) Kaliumcarbonat und 120 mg (0.10 mmol, 5 mol %) Tetrakis(triphenyl)phosphin palladium vorgelegt und mit 25 ml entgastem DME und 12 ml entgastem Wasser versetzt. Nach 18 h Erhitzen auf 90 °C wurde die Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit 100 ml Diethylether versetzt. Anschließend wurde je mit 30 ml Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, die vereinigten wäßrigen Phasen mit 20 ml Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel wurde der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/Aceton 10:1→5:1). Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurden 741 mg (70 %) orange Nadeln erhalten.

Schmp: 136 °C. R_f (Hexan/Aceton 5:1) = 0.27. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Aceton $[\text{D}_6]$) δ 0.88 (m, 3 H), 1.33 (m, 4 H), 1.53 (m, 2 H), 1.86 (m, 2 H), 4.07 (t, $J = 6.99$ Hz, 2 H), 7.2 (d, $J = 8.46$ Hz, 2 H), 7.59-7.76 (m, 6 H), 8.15 (dd, $J = 24.27$ Hz, $J = 8.46$ Hz, 4 H), 8.46 (d, $J = 1.84$ Hz, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Aceton $[\text{D}_6]$) δ 14.2 (CH₃), 23.3 (CH₂), 27.1 (CH₂), 32.2 (CH₂), 48.1 (CH₂), 73.7 (CH₂), 117.1 (CH), 121.6 (CH), 122.4 (CH), 125.8 (C_{quart}), 126.4 (CH), 127.3 (CH), 131.1 (CH), 133.3 (CH), 133.8 (C_{quart}), 142.3 (C_{quart}), 146.0 (C_{quart}), 149.9 (C_{quart}). MS (CI⁺, m/z (%)) 526.2 (100, M⁺). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3028, 2952, 2927, 2855, 1606, 1588, 1490, 1464, 1424, 1388, 1359, 1248, 1190, 1116, 1018, 800, 711. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) 282 nm (45900), 332 (9800). C₃₀H₂₇N₃O₄S (525.6). Ber.(%): C 68.55, H 5.18, N 7.99, S 6.10, O: 12.18; gef.: C 68.42, H 5.26, N 8.02, S 6.11.

10-Hexyl-3,7-di-o-nitrophenyl-10H-phenothiazin (74)

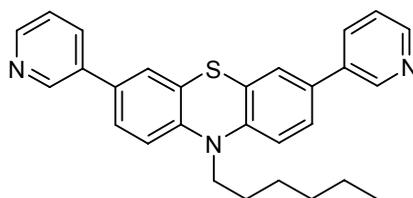
In einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden unter Argon 1.07 g (2.0 mmol) **24**, 1.01 g (5.00 mmol) 1-Brom-2-nitrobenzol, 0.90 g (6.50 mmol) Kaliumcarbonat und 120 mg (0.10 mmol, 5 mol %) Tetrakis(triphenyl)phosphin palladium vorgelegt und mit 25 ml entgastem DME und 12 ml entgastem Wasser versetzt. Es wurde auf 90° C erhitzt und 18 h lang gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf RT gebracht und mit 80 ml Essigsäureethylester versetzt. Es wurde mit je 30 ml Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, die wäßrigen Phasen mit 20 ml Essigsäureethylester extrahiert und anschließend die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel und säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Aceton 5:1) wurden 1.11 g (105 %) eines roten Feststoffes erhalten.

Schmp: 124 °C. R_f (Hexan/Aceton 5:1) = 0.19. ¹H-NMR (300 MHz, Aceton [D₆]) δ 0.88 (m, 3 H), 1.34 (m, 4 H), 1.52 (m, 2 H), 1.86 (m, *J* = 7.35 Hz, 2 H), 4.03 (t, *J* = 6.99 Hz, 2 H), 7.12-7.21, (m, 6 H), 7.56-7.64 (m, 4 H), 7.75 (td, *J* = 7.72 Hz, *J* = 1.47 Hz, 2 H), 7.91 (dd, *J* = 8.09 Hz, *J* = 0.74 Hz, 2 H). ¹³C-NMR (75 MHz, Aceton [D₆]) δ 14.3 (CH₃), 23.3 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.5 (CH₂), 32.2 (CH₂), 48.1 (CH₂), 116.8 (CH), 124.8 (CH), 125.2 (C_{quart}), 127.4 (CH), 128.2 (CH), 129.4 (CH), 132.7 (CH), 132.7 (C_{quart}), 133.4 (CH), 135.4 (C_{quart}), 145.9 (C_{quart}), 150.3 (C_{quart}). MS (FAB+, *m/z* (%)) 525.1 (100, M⁺), 440.0 (11, M⁺-C₆H₁₃). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 2954, 2928, 2855, 1607, 1525, 1491, 1462, 1398, 1358, 1249, 1160, 1110, 855, 819, 780, 752, 703. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) 266 nm (31000), 354 (4400), 370 (3600). C₃₀H₂₇N₃O₄S (525.6). Ber.(%) : C 68.55, H 5.18, N 7.99, S 6.10, O: 12.18; gef.: C 68.42, H 5.42, N 7.68, S 5.99.

10-Hexyl-3,7-di-pyridin-4-yl-10*H*-phenothiazin (75)

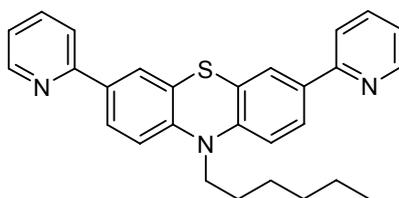
In einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden unter Argon 1.07 g (2.00 mmol) **24**, 0.97 g (5.00 mmol) 4-Brompyridinium Hydrochlorid, 1.5 g (10.8 mmol) Kaliumcarbonat und 0.12 g (0.1 mmol, 5 mol %) Tetrakis(triphenyl)phosphin-palladium vorgelegt und mit 25 ml entgastem DME und 12 ml entgastem Wasser versetzt. Es wurde auf 90° C erhitzt und 18 h lang gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf RT gebracht und mit 80 ml Essigsäureethylester versetzt. Es wurde zweimal mit je 50 ml Wasser und zweimal mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, die wäßrigen Phasen mit zweimal 30 ml Essigsäureethylester extrahiert und anschließend die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel und säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Aceton 10:1 → 0:1) wurden 668 mg (76 %) eines hellgelb fluoreszierenden gelartigen Feststoffs erhalten.

R_f (Hexan/Aceton 5:1) = 0,11. ¹H-NMR (300 MHz, Aceton [D₆]): δ 0.87 (m, 3 H), 1.33 (m, 4 H), 1.52 (m, 2 H), 1.86 (m, 2 H), 4.06 (t, *J* = 6.99 Hz, 2 H), 7.19 (d, *J* = 8.46 Hz, 2 H), 7.59-7.68 (m, 8 H), 8.60 (dd, *J* = 4,41 Hz, *J* = 1.47 Hz, 4 H). ¹³C-NMR (75 MHz, Aceton [D₆]): δ 14.2 (CH₃), 23.3 (CH₂), 27.1 (CH₂), 27.4 (CH₂), 32.1 (CH₂), 48.1 (CH₂), 117.1 (2C, CH), 121.3 (4C, CH), 125.6 (2C, C_{quart}), 126.2 (2C, CH), 127.1 (2C, CH), 133.1 (2C, C_{quart}), 146.4 (2C, C_{quart}), 147.1 (2C, C_{quart}), 151.2 (4C, CH). MS (FAB+, *m/z* (%)) 438.1 (100, M⁺), 353.0 (25, M⁺-C₆H₁₃). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 2954, 2926, 2854, 1596, 1467, 1419, 1397, 1360, 1340, 1291, 1250, 1221, 1191, 808, 691. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) 236 (26700), 286 (35800), 366 (9500). C₂₈H₂₇N₃S (437.6) Ber.: C 76.85, H 6.22, N 9.60, S 7.33; gef.: C 76.42, H 6.34, N 9.22 Gef: C 76.86, H 6.19, N 8.58.

10-Hexyl-3,7-di-pyridin-3-yl-10*H*-phenothiazin (76)

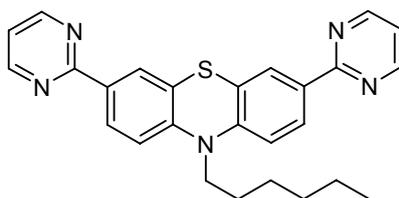
In einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden unter Argon 1.07 g (2.0 mmol) **24**, 0.49 ml (5.00 mmol) 3-Brompyrimidin, 0.90 g (6.50 mmol) Kaliumcarbonat und 120 mg (0.10 mmol, 5 mol %) Tetrakis(triphenyl)phosphin palladium vorgelegt und mit 25 ml entgastem DME und 12 ml entgastem Wasser versetzt. Es wurde auf 90° C erhitzt und 18 h lang gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf RT gebracht und mit 80 ml Essigsäureethylester versetzt. Es wurde mit je 30 ml Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, die wäßrigen Phasen mit 20 ml Essigsäureethylester extrahiert und anschließend die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel und säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Aceton 10:1 → 5:1) wurden 861 mg (98 %) eines grünen Öles erhalten.

R_f(Hexan/Aceton 5:1) = 0.05. ¹H-NMR (300 MHz, Aceton [D₆]): δ 0.87 (m, 3 H), 1.33 (m, 4 H), 1.51 (m, 2 H), 1.86 (m, *J* = 7.72 Hz, 2 H), 4.04 (t, *J* = 6.99 Hz, 2 H), 7.17 (d, *J* = 8.46 Hz, 2 H), 7.42 (m, 2H), 7.50 (d, *J* = 2.21 Hz, 2 H), 7.56 (dd, *J* = 8.46 Hz, *J* = 2.21 Hz, 2 H), 8.00 (m, 2 H), 8.53 (dd, *J* = 4.78 Hz, *J* = 1.47 Hz, 2 H), 8.86 (dd, *J* = 2.21 Hz, *J* = 1.10 Hz, 2 H). ¹³C-NMR (75 MHz, Aceton [D₆]): δ 14.3 (CH₃), 23.3 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.5 (CH₂), 32.2 (CH₂), 48.0 (CH₂), 117.1 (CH), 124.5 (CH), 125.8 (C_{quart}), 126.3 (CH), 127.1 (CH), 133.1 (C_{quart}), 134.2 (CH), 135.9 (C_{quart}), 145.8 (C_{quart}), 148.4 (CH), 149.1 (CH). MS (FAB+, *m/z* (%)) 437.1 (100, M⁺), 352.0 (22, M⁺-C₆H₁₃). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 2954, 2928, 2855, 1638, 1586, 1562, 1529, 1510, 1492, 1463, 1396, 1350, 1249, 1105, 878, 802, 741, 706, 680. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) 280 nm (37000), 336 (10000). C₂₈H₂₇N₃S (437.6). Ber.: C 76.85, H 6.22, N 9.60, S 7.33; gef.: C 76.60, H 6.30, N 8.75.

10-Hexyl-3,7-di-pyridin-2-yl-10H-phenothiazin (77)

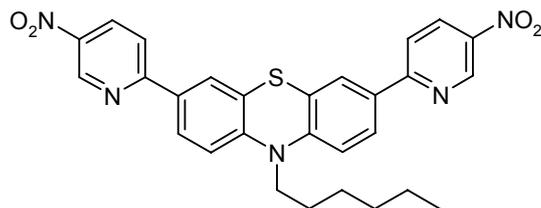
In einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden unter Argon 1.07 g (2.00 mmol) **24**, 0.48 ml (5.00 mmol) 2-Brompyridin, 0.90 g (6.50 mmol) Kaliumcarbonat und 0.12 g (0.1 mmol, 5 mol %) Tetrakis(triphenyl)phosphinpalladium vorgelegt und mit 25 ml entgastem DME und 12 ml entgastem Wasser versetzt. Nach 18 h langem Erhitzen auf 90 °C wurde die Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit 80 ml Essigsäureethylester versetzt. Anschließend wurde mit je 50 ml Wasser, gesättigter Kochsalzlösung und Wasser gewaschen, die vereinigten wäßrigen Phasen dreimal mit je 30 ml Essigsäureethylester extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel wurde der gelbe Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/Aceton 10:1). Nach dem Trocknen am Hochvakuum wurden 0.76 g (87 %) eines zerfließenden gelben Feststoffs erhalten.

$R_f(\text{Hexan/Aceton } 5:1) = 0,17$. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 0.89 (m, 3 H); 1.32 (m, 4 H); 1.47 (m, 2 H); 1.86 (tt, $J = 7.4$ Hz, $J = 7.4$ Hz, 2 H); 3.91 (t, $J = 7.4$ Hz, 2 H); 6.94 (d, $J = 8.5$ Hz, 2 H); 7.18 (m, 2 H); 7.64-7.74 (m, 4 H); 7.79-7.84 (m, 4 H); 8.65 (dq, $J = 4.1$ Hz, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 14.0 (CH_3), 22.6 (CH_2), 26.5 (CH_2), 26.7 (CH_2), 31.4 (CH_2), 47.7 (CH_2), 115.3 (2C, CH), 119.6 (2C, CH), 121.6 (2C, CH), 124.7 (2C, C_{quart}), 125.6 (2C, CH), 125.9 (2C, CH), 133.7 (2C, C_{quart}), 145.4 (2C, C_{quart}), 149.5 (2C, CH), 156.2 (2C, C_{quart}). MS (CI^+ , m/z (%)): 437.14 (100, M^+), 352.06 (22, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$). IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3092, 3059, 3002, 2953, 2927, 2922, 2851, 1652, 1638, 1606, 1586, 1458, 1430, 1395, 1288, 1249, 777, 738. UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) 250 nm (20500), 288 (39500), 368 (10800). $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{S}$ (437.6) Ber.: C 76.85, H 6.22, N 9.60, S 7.33; gef.: C 76.49, H 6.25, N 9.47, S 7.35.

10-Hexyl-3,7-di-pyromidin-2-yl-10H-phenothiazin (78)

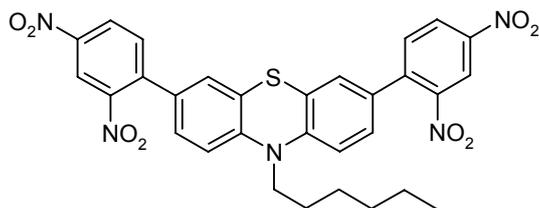
In einem 25 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden unter Argon 482 mg (0.90 mmol) **24**, 346 mg (2.18 mmol) 2-Brompyrimidin, 0.50 g (3.60 mmol) Kaliumcarbonat und 52.0 mg (45.0 μmol , 5 mol %) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium vorgelegt und mit 12 ml entgastem DME und 6 ml entgastem Wasser versetzt. Nach 18 h Erhitzen auf 90 °C wurde die Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit 60 ml Essigsäureethylester versetzt, worauf sich eine intensiv grün fluoreszierende Lösung bildete. Anschließend wurde je mit zweimal 30 ml Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, die vereinigten wässrigen Phasen zweimal mit je 20 ml Essigsäureethylester extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel wurde der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/Aceton 5:1). Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurden 0,30 g (76 %) eines grüngelb fluoreszierenden gelartigen Feststoffs erhalten.

R_f (Hexan/Aceton 5:1) = 0,30. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Aceton $[\text{D}_6]$) δ 0.85 (m, 3 H), 1.32 (m, 4 H), 1.50 (m, 2 H), 1.86 (m, 2 H), 4.06 (t, $J = 7.00$ Hz, 2 H), 7.15 (d, $J = 8.80$ Hz, 2 H), 7.31 (t, $J = 4.76$ Hz, 2 H), 8.24-8.33 (m, 4 H), 8.81 (d, $J = 4.77$ Hz, 4 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Aceton $[\text{D}_6]$) δ 14.1 (CH_3), 23.1 (CH_2), 26.9 (CH_2), 27.3 (CH_2), 32.0 (CH_2), 48.2 (CH_2), 116.4 (2C, CH), 119.8 (2C, CH), 124.6 (2C, C_{quart}), 127.3 (2C, CH), 128.4 (2C, CH), 133.2 (2C, C_{quart}), 147.4 (2C, C_{quart}), 158.1 (4C, CH), 163.9 (2C, C_{quart}). MS (FAB+, m/z (%)) 439.1(100, M^+), 355.0 (16, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2955, 2928, 1637, 1607, 1566, 1550, 1480, 1413, 1396, 1356, 1330, 1289, 1248, 1193, 1147, 1221, 798, 643. UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) 242 nm (24900), 292 (48100), 360 (28400). $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{S}$ (439.6) Ber.: C 71.04, H 5.73, N 15.93, S 7.29; gef.: C 70.93, H 5.77, N 15.56, S 7.39.

10-Hexyl-3,7-bis-(5-nitro-pyridin-2-yl)-10H-phenothiazin (79)

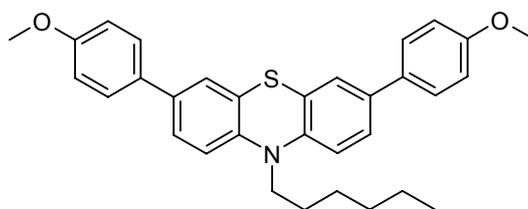
In einem 25 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden unter Argon 535 mg (1.00 mmol) **24**, 508 mg (2.50 mmol) 2-Brom-5-nitropyridin, 600 mg (4.3 mmol) Kaliumcarbonat und 58.0 mg (0.05 mmol, 5 mol %) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium vorgelegt und mit 12 ml entgastem DME und 6 ml entgastem Wasser versetzt. Die Mischung wurde auf 90° C erhitzt und 18 h lang gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf RT gebracht und mit 50 ml Essigsäureethylester und 50 ml Diethylether versetzt. Es wurde zweimal mit je 30 ml Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, die wäßrigen Phasen mit zweimal 20 ml Diethylether extrahiert und anschließend die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel und säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Aceton 5:1) wurden 118 mg (22 %) eines dunkelroten, fast schwarzen Pulvers erhalten.

Schmp: 227 °C (Zers.). R_f (Hexan/Aceton 5:1) = 0,18. ¹H-NMR (300 MHz, DMSO [D₆]) δ 0.82 (m, 3 H), 1.27 (m, 4 H), 1.42 (m, 2 H), 1.73 (m, 2 H), 3.98 (t, *J* = 6.15 Hz, 2 H), 7.20 (d, *J* = 8.79 Hz, 2 H), 8.01 (d, *J* = 2.04 Hz, 2 H), 8.08 (d, *J* = 8.61 Hz, 2 H), 8.22 (d, *J* = 8.94 Hz, 2 H), 8.58 (dd, *J* = 8.82 Hz, *J* = 2.64 Hz, 2 H), 9.37 (d, *J* = 2.49 Hz, 2 H). (75 MHz, DMSO [D₆]) δ 13.8 (CH₃), 23.1 (CH₂), 22.1 (CH₂), 25.7 (CH₂), 26.1 (CH₂), 46.9 (CH₂), 116.3 (CH), 119.9 (CH), 123.2 (C_{quart}), 126.0 (CH), 127.5 (CH), 131.1 (C_{quart}), 132.5 (CH), 142.6 (C_{quart}), 144.9 (CH), 145.9 (C_{quart}), 159.7 (C_{quart}). MS (FAB+, *m/z* (%)) 527.0 (100, M). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 2927, 2855, 1595, 1570, 1516, 1489, 1455, 1409, 1342, 1270, 1190, 1149, 1117, 1013, 854, 817, 768. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) 256 nm (31000), 312 (30900), 454 (23900), 576 (1800). C₂₈H₂₅N₅O₄S (527.6) Ber.: C 63.74, H 4.78, N 13.27, S 6.08; gef.: C 63.86, H 5.01, N 12.77.

10-Hexyl-3,7-bis-(2,4-dinitro-phenyl)-10H-phenothiazin (80)

In einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden 1.07 g (2.0 mmol) **24**, 1.47 g (5.0 mmol) 2,4-Dinitroiodbenzol, 0.9 g (6.50 mmol) Kaliumcarbonat und 120 mg (0.10 mmol, 5 mol %) Tetrakis-triphenylphosphin palladium unter Stickstoffatmosphäre in 25 ml entgastem DME und 12 ml entgastem Wasser gelöst und 18 h lang zum Rückfluß erhitzt. Nach Zusatz von 50 ml Wasser wurde mit Essigsäureethylester mehrfach extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel und Reinigung durch Säulenchromatographie wurden 1.23 g (100 %) tiefrotes Produkt erhalten.

Schmp: 187 °C (Zers.). R_f (Hexan, Aceton 5:1) = 0.13. $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3) δ 0.90 (m, 3 H); 1.35 (m, 4 H), 1.47 (m, 2 H), 1.85 (m, 2 H), 3.89 (t, $J = 7.20$ Hz, 2 H), 6.92 (d, $J = 7.80$ Hz, 2 H), 7.09-7.26 (m, 4 H), 7.64 (d, $J = 8.60$ Hz, 2 H), 8.44 (dd, $J = 8.60$ Hz, 2.2 Hz, 2 H), 8.67 (d, $J = 2.2$ Hz, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 14.4 (CH_3), 23.0 (CH_2), 27.0 (CH_2), 27.0 (CH_2), 31.8 (CH_2), 48.3 (CH_2), 116.1 (CH), 120.3 (CH), 125.2 (C_{quart}), 126.9 (CH), 127.0 (CH), 127.6 (CH), 129.9 (C_{quart}), 133.2 (CH), 141.23 (C_{quart}), 146.1 (C_{quart}), 147.0 (C_{quart}), 149.1 (C_{quart}). MS (FAB+, m/z (%)): 615.3 (100, M^+). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3098, 2958, 2929, 2857, 1603, 1585, 1537, 1492, 1462, 1416, 1390, 1346, 1252, 1149, 1080, 919, 833, 747. UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) 258 nm (48500), 296 (15600), 444 (10400). $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_8\text{S}$ (615.6). Ber.(%): C 58.53, H 4.09, N 11.38, S 5.21, O: 10.77; gef.: C 58.66, H 4.23, N 11.10, S 5.11.

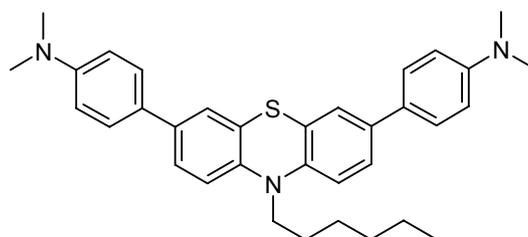
10-Hexyl-3,7-bis-(4-methoxy-phenyl)-10H-phenothiazin (81)

In einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden unter Argon 1.07 g (2.00 mmol) **24**, 440 mg (5.00 mmol) 4-Bromanisol, 0.90 g (6.50 mmol) Kaliumcarbonat und 120 mg (0.10 mmol, 5 mol %) Tetrakis-triphenylphosphin palladium vorgelegt und mit 25 ml entgastem

DME und 12 ml entgastem Wasser versetzt. Nach 18 h Erhitzen auf 90 °C wurde die Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit 80 ml Essigsäureethylester versetzt. Anschließend wurde je mit 30 ml Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, die vereinigten wäßrigen Phasen mit 20 ml Essigsäureethylester extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel wurde der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/Aceton 10:1). Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurden 715 mg (72 %) gelbgrüner amorpher Feststoff erhalten.

Schmp: 132 °C. R_f (Hexan/Aceton 5:1) = 0.51. $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, Aceton [D_6]) δ 0.87 (m, 3 H), 1.32 (m, 4 H), 1.49 (m, 2 H), 1.83 (m, 2 H), 3.98 (t, $J = 6.99$ Hz, 2 H), 6.97-7.02 (m, 4 H), 7.07 (d, $J = 8.46$ Hz, 2 H), 7.38-7.45 (m, 4 H), 7.54-7.57 (m, 4 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Aceton [D_6]) δ 14.1 (1C, CH_3), 23.2 (CH_2), 27.1 (CH_2), 27.4 (CH_2), 32.1 (CH_2), 47.8 (CH_2), 55.5 (CH_3), 115.0 (CH), 116.6 (CH), 125.4 (C_{quart}), 125.5 (CH), 126.1 (CH), 128.0 (CH), 132.9 (C_{quart}), 135.8 (C_{quart}), 144.6 (C_{quart}), 160.0 (C_{quart}). MS (FAB+, m/z (%)) 495.2 (100, M^+), 410.1 (20, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2952, 2929, 1609, 1562, 1543, 1517, 1494, 1468, 1392, 1340, 1241, 1180, 1111, 1047, 1027, 812, 670. UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) 250 nm (27800), 280 nm (64700), 334 (14600). $\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{NO}_2\text{S}$ (615.6). Ber.(%): C 77.54, H 6.71, N 2.83, S 6.47; gef.: C 77.43, H 6.73, N 12.90, S 6.54.

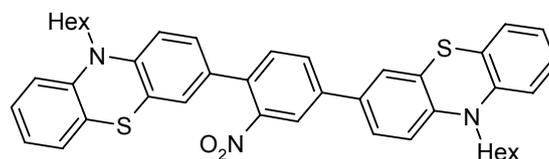
10-Hexyl-3,7-bis-(4-methoxy-phenyl)-10H-phenothiazin (82)



In einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden unter Argon 535 mg (1.0 mmol) **24**, 618 mg (2.50 mmol) 4-Iod-*N,N*-Dimethylanilin, 0.60 g (4.20 mmol) Kaliumcarbonat und 60 mg (0.05 mmol, 5 mol %) Tetrakis(triphenyl)phosphinpalladium vorgelegt und mit 25 ml entgastem DME und 12 ml entgastem Wasser versetzt. Es wurde auf 90° C erhitzt und 18 h lang gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf RT gebracht und mit 60 ml Essigsäureethylester versetzt. Es wurde mit je 30 ml Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, die wäßrigen Phasen mit 20 ml Essigsäureethylester extrahiert und anschließend die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel und säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Aceton 12:1) wurden 114 mg (22 %) eines blaßgrünen Schaumes erhalten.

R_f (Hexan/Aceton 5:1) = 0.48. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 0.90 (t_{br} , $J = 7.0$ Hz, 3 H), 1.31–1.37 (m, 4 H), 1.47 (tt_{br} , $J = 7.1$ Hz, 2 H), 1.86 (tt , $J = 7.0$ Hz, $J = 7.0$ Hz, 2 H), 2.99 (s, 12 H), 3.87 (t, $J = 7.3$ Hz, 2 H), 6.79 (d, $J = 8.8$ Hz, 4 H), 6.88 (d, $J = 8.5$ Hz, 2 H), 7.31–7.34 (m, 4 H), 7.44 (d, $J = 8.8$ Hz, 4 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 14.0 (CH_3), 22.6 (CH_2), 26.7 (CH_2), 27.0 (CH_2), 31.5 (CH_2), 40.6 (CH_3), 47.5 (CH_2), 112.9 (CH), 115.3 (CH), 124.7 (C_{quart}), 124.9 (CH), 125.0 (CH), 127.1 (CH), 128.3 (C_{quart}), 135.5 (C_{quart}), 143.4 (C_{quart}), 149.8, (C_{quart}). MS (FAB+, m/z (%)) 521.2 (100, M^+), 436.1 (22, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2954, 2927, 2853, 1611, 1526, 1469, 1444, 1392, 1354, 1242, 1200, 1168, 1060, 947, 879, 808. UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) 250 nm (23400), 302 (52300), 342 (24900). $\text{C}_{34}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{S}$ (521.8). Ber.(%): C 78.27, H 7.53, N 8.05, S 6.15; gef.: C 77.92, H 7.63, N 7.77, S 6.78.

10-Hexyl-3-(2-nitro-4-(10-hexyl-10H-phenothiazinyl-3-yl)-phenyl)-10H-phenothiazin (83)

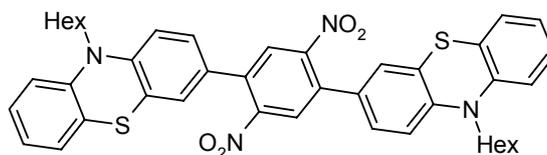


In einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden unter Argon 614 mg (1.50 mmol) **44**, 211 mg (0.70 mmol) 2,5-Dibromnitrobenzol (**87**), 0.67 g (4.84 mmol) Kaliumcarbonat und 87 mg (75 μmol , 5 mol %) Tetrakis(triphenyl)phosphinpalladium vorgelegt und mit 18 ml entgastem DME und 8 ml entgastem Wasser versetzt. Nach 42 h Erhitzen auf 90 °C wurde die Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit 80 ml Essigsäureethylester versetzt. Anschließend wurde je mit 30 ml Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, die vereinigten wäßrigen Phasen mit 20 ml Essigsäureethylester extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel wurde der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/Aceton 10:1). Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurden 245 mg (24 %) roter Feststoff erhalten.

Schmp: $>195^\circ\text{C}$. R_f (Hexan/Aceton 5:1) = 0.32. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Aceton [D_6]): δ 0.85 (t, $J = 7.1$ Hz, 3 H), 0.85 (t, $J = 7.1$ Hz, 3 H), 1.25–1.33 (m, 8 H), 1.47 (tt_{br} , $J = 7.1$ Hz, 4 H), 1.80 (tt_{br} , $J = 7.1$ Hz, 4 H), 3.95 (t, $J = 7.0$ Hz, 2 H), 3.97 (t, $J = 7.0$ Hz, 2 H), 6.95 (m, 2 H), 7.02–7.09 (m, 3 H), 7.12–7.24 (m, 7 H), 7.52–7.55 (m, 2 H), 7.60 (dd, $J = 8.4$ Hz, $J = 2.2$ Hz, 1 H), 7.92 (dd, $J = 8.3$ Hz, $J = 2.1$ Hz, 1 H), 8.09 (d, $J = 1.8$ Hz, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Aceton [D_6]): δ 15.2 (CH_3), 24.3 (CH_2), 28.1 (CH_2), 28.2 (CH_2), 28.5 (CH_2), 33.2 (CH_2), 48.9 (CH_2), 117.6 (CH), 117.8 (CH), 117.8 (CH), 118.0 (CH), 123.1 (CH), 124.6 (CH), 125.9 (C_{quart}), 125.9 (C_{quart}), 126.8 (C_{quart}), 127.2 (CH), 127.3, (C_{quart}), 127.9 (CH), 128.2 (CH), 129.0 (CH), 129.1 (CH), 131.4 (CH), 133.0 (C_{quart}), 134.0 (CH), 134.0 (CH), 134.5 (C_{quart}), 141.8 (C_{quart}), 146.7 (C_{quart}), 146.7 (C_{quart}), 147.4 (C_{quart}), 147.6 (C_{quart}), 151.8 (C_{quart}). MS

(FAB⁺, *m/z* (%)) 685.1 (100, M⁺), 601.0 (18, M⁺-C₆H₁₃). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 2954, 2927, 2855, 1932, 1629, 1602, 1577, 1529, 1514, 1460, 1361, 1340, 1250, 1194, 1136, 1107, 1041, 881, 814, 749. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) 243 nm (13900), 267 (17900), 365 (5700). C₄₂H₄₃N₃O₂S₂ (686.0). Ber.(%): C 73.54, H 6.32, N 6.13, S 9.35; gef.: C 73.39, H 6.34, N 6.26, S 9.15.

10-Hexyl-3-(2,5-dinitro-4-(10-hexyl-10*H*-phenothiazinyl-3-yl)-phenyl)-10*H*-phenothiazin
(84)

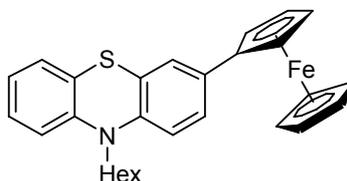


In einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden unter Argon 818 mg (2.0 mmol) **44**, 326 mg (1.00 mmol) 2,5-Dibrom-1,4-dinitrobenzol, 0.90 g (6.50 mmol) Kaliumcarbonat und 120 mg (0.10 mmol, 5 mol %) Tetrakis(triphenyl)phosphinpalladium vorgelegt und mit 25 ml entgastem DME und 12 ml entgastem Wasser versetzt. Es wurde auf 90 ° C erhitzt und 25 h lang gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf RT gebracht und mit 200 ml Dichlormethan versetzt. Es wurde mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, die wässrigen Phasen mit Dichlormethan extrahiert und anschließend die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel wurde der Rückstand auf Kieselgel aufgebracht und mittels Säulenchromatographie erst mit einer Mischung aus Hexan/Aceton 10:1 → 1:1 von Verunreinigungen befreit und dann mit Dichlormethan von der Säule gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurden 315 mg (43 %) eines dunkelroten Feststoffes erhalten.

Schmp: >195 °C. R_f (Hexan/Aceton 5:1) = 0.25. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.89 (t, *J* = 7.1 Hz, 6 H), 1.29–1.37 (m, 8 H), 1.45 (tt, *J* = 7.0 Hz, *J* = 7.0 Hz, 4 H), 1.82 (tt, *J* = 7.0 Hz, *J* = 7.0 Hz, 4 H), 3.86 (t, *J* = 7.1 Hz, 4 H), 6.88 (d, *J* = 8.1 Hz, 4 H), 6.94 (t_{br}, *J* = 7.4 Hz, 2 H), 7.08–7.20 (m, 8 H), 7.79 (s, 2 H). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 14.0 (CH₃), 22.6 (CH₂), 26.6 (CH₂), 26.8 (CH₂), 31.4 (CH₂), 47.7 (CH₂), 115.4 (CH), 115.6 (CH), 122.9 (CH), 123.9 (C_{quart}), 125.9 (C_{quart}), 126.5 (CH), 126.9 (CH), 127.0 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 128.3 (C_{quart}), 134.8 (C_{quart}), 144.4 (C_{quart}), 146.5 (C_{quart}), 150.0 (C_{quart}). MS (FAB⁺, *m/z* (%)): 730,1 (100, M⁺). IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 2955, 2928, 2856, 1627, 1603, 1577, 1542, 1510, 1459, 1354, 1251, 1194, 1137, 1107, 885, 850, 818, 750. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) 242 nm (46000), 266 (6400), 316 (20900), 428 (5000). C₄₂H₄₂N₄O₄S₂ (730.96). Ber.(%): C 69.01, H 5.79, N 7.66, S 8.77; gef.: C 67.96, H 5.76, N 7.45.

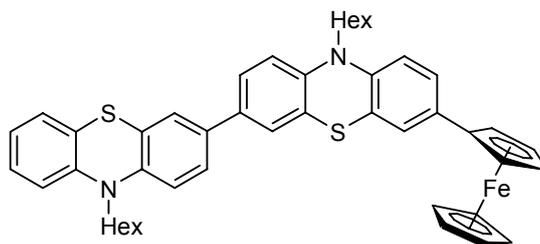
6.3.5 Ferrocenverbindungen

10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl-ferrocen (90)



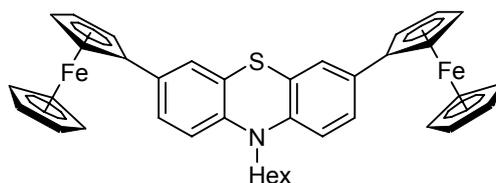
In einen 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden unter Argonatmosphäre 0.66 g (1.60 mmol) **44**, 0.50 g (1.60 mmol) Iodferrocen (**51**) und 0.66 g (4.78 mmol) Kaliumcarbonat vorgelegt, mit einem Gemisch aus 21 ml Ethanol und 2 ml Wasser versetzt und im Argonstrom 20 min lang entgast. Anschließend wurden 11 mg (49 μ mol) Palladiumacetat zugegeben, das Gemisch auf 80 °C erhitzt und 14 h lang gerührt. Danach wurde das gelbliche, ölige Gemisch mit wässriger Natriumsulfitlösung versetzt und mit Ether mehrmals extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel entfernt. Nach einer Reinigung durch Säulenchromatographie (Hexan/Aceton 25:1) erfolgte eine weitere Reinigung (Hexan \rightarrow Hexan/Aceton 30:1). Man erhielt 207 mg (28 %) einer roten, zähen Substanz.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 0.87-0.92 (m, 3 H), 1.27-1.36 (m, 4 H), 1.41-1.50 (m, 2 H), 1.78-1.88 (m, 2 H), 3.85 (t, $J = 7.0$ Hz, 2 H), 4.05 (s, 5 H), 4.28 (t, $J = 1.8$ Hz, 2 H), 4.56 (t, $J = 1.8$ Hz, 2 H), 6.77-6.95 (m, 2 H), 7.14-7.19 (m, 2 H), 7.24-7.27 (m, 3 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 14.0 (CH_3), 22.6 (CH_2), 26.7 (CH_2), 26.9 (CH_2), 31.5 (CH_2), 47.5 (CH_2), 66.0 (CH), 66.6 (CH), 69.5 (CH), 115.1 (CH), 115.2 (CH), 122.2 (CH), 124.5 (C_{quart}), 124.6 (C_{quart}), 124.8 (CH), 125.0, (CH), 127.2 (CH), 127.4 (CH), 133.4 (C_{quart}), 143.3 (C_{quart}), 145.2 (C_{quart}). MS (FAB+, m/z (%)): 467.2 (M^+ , 100), 382.0 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$, 15). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3092, 3060, 2954, 2928, 2855, 1603, 1578, 1514, 1474, 1448, 1267, 1249, 1106, 818, 750. UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) 262 nm (29100), 284 (sh, 14100), 312 (sh, 8900). $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{FeNS}$ (467.8). Ber.: C 71.94, H 6.25, N 3.00, S 6.86; gef.: C 71.65, H 6.28, N 3.02, S 6.73.

10,10'-Dihexyl-10*H*,10'*H*-[3,3']biphenothiazin-7-yl-ferrocen (**91**)

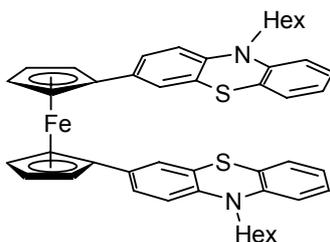
0,10 g (0.32 mmol) 1-Iodferrocen (**51**) wurden in 25 ml Ethanol und 5 ml Wasser vorgelegt. 0.23 g (0.33 mmol) **64** wurden in 5 ml Dichlormethan gelöst zugegeben. Nach der Zugabe von 0.14 g (1.01 mmol) K_2CO_3 wurde die Reaktionsmischung durch Einleiten von Ar durch eine Kanüle von Sauerstoff befreit und das Dichlormethan ausgetrieben, wodurch sich die Mischung trübte. Nach Zugabe von 3.0 mg (13.0 μ mol, 4 mol%) Palladiumacetat wurde auf 80 °C erhitzt, wobei die Mischung klar wurde. Nach 18 h Rühren wurde die Mischung auf RT gekühlt, mit Wasser versetzt und mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen mit $MgSO_4$ getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan) wurden 47 mg (19 %) oranges Harz erhalten.

1H -NMR (300 MHz, Aceton $[D_6]$): δ 0.86 (m, 6 H), 1.32 (m, 8 H), 1.49 (m, 4 H), 1.82 (m, 4 H), 3.97 (t(m), $J = 8.02$ Hz, 4 H), 4.03 (s, 5 H), 4.30 (t, $J = 1.79$ Hz, 2 H), 4.70 (t, $J = 1.84$ Hz, 2 H), 6.92-6.98 (m, 2 H), 7.02-7.09 (m, 3 H), 7.14-7.23 (m, 2 H), 7.32 (d; $J = 2.21$ Hz, 1 H) 7.37-7.48 (m, 5 H). ^{13}C -NMR (75 MHz, Aceton $[D_6]$): δ 15.2 (CH_3), 24.3 (CH_2), 24.3 (CH_2), 28.2 (CH_2), 28.6 (CH_2), 28.6 (CH_2), 33.2 (CH_2), 48.8 (CH_2), 48.9 (CH_2), 67.8 (CH), 70.5 (CH), 70.5 (CH), 71.2 (CH), 117.5 (CH), 117.6 (CH), 117.7 (C_{quart}), 117.8 (C_{quart}), 117.8 (C_{quart}), 124.3 (C_{quart}), 126.2 (CH), 126.5 (CH), 126.7 (CH), 127.0 (CH), 127.5 (C_{quart}), 129.0 (CH), 129.3 (C_{quart}), 133.2 (C_{quart}), 135.8 (C_{quart}), 136.0 (C_{quart}), 146.2 ($quart$), 147.5 (C_{quart}). MS (FAB+) 748.3 (100, M^+); MS (MALDI, m/z (%)) 748,3 (72, M^+), 564.3 (100, M^+ -Ferrocen) IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3092, 3055, 3025, 2953, 2927, 2854, 1626, 1576, 1514, 1450, 1481, 1463, 1413, 1379, 1334, 1250, 1106, 874, 812, 747. UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) 270 nm (43400), 280 (43700), 324 (16800). $C_{46}H_{48}FeN_2S_2$ (748.9) Ber.: C 73.78, H 6.46, N 3.74, S 8.56; gef.: C 73.85, H 6.60, N 3.71, S 8.62.

3,7-Diferrocenyl-10-hexyl-10H-phenothiazin (92)

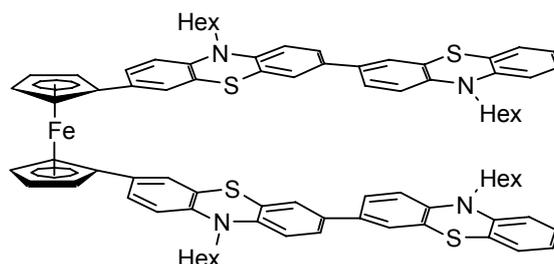
In einen 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden unter Argonatmosphäre 1.00 g (1.87 mmol) **24**, 1.282 g (4.11 mmol) 1-Iodferrocen (**51**) und 1.549 g (11.2 mmol) Kaliumcarbonat vorgelegt, mit einem Gemisch aus 21 ml Ethanol und 2 ml Wasser versetzt und im Argonstrom 20 min lang entgast. Danach wurden 19 mg (0.084 mmol) Palladiumacetat zugegeben, das Gemisch auf 80 °C erhitzt und 2.5 d lang gerührt. Dann wurde das braune Gemisch mit Wasser versetzt, mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel erfolgte die Reinigung mittels einer Säulenchromatographie (Hexan/Aceton 20:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen an der Hochvakuumpumpe wurden 436 mg (36 %) eines orangen Pulvers erhalten.

Schmp: 168 °C $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Aceton $[\text{D}_6]$): δ 0.85-0.90 (m, 3 H), 1.29-1.36 (m, 4 H), 1.45-1.53 (m, 2 H), 1.78-1.88 (m, 2 H), 3.94 (t, $J = 6.9$ Hz, 2 H), 4.04 (s, 10 H), 4.30 (t, $J = 1.9$ Hz, 4 H), 4.70 (t, $J = 1.9$ Hz, 4 H), 6.95 (d, $J = 8.5$ Hz, 2 H), 7.32 (d, $J = 1.7$ Hz, 2 H), 7.38 (dd, $J = 8.4$ Hz, $J = 2.1$ Hz, 4 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Aceton $[\text{D}_6]$): δ 14.2 (CH_3), 23.3 (CH_2), 27.1 (CH_2), 27.6 (CH_2), 32.2 (CH_2), 47.9 (CH_2), 66.7 (CH), 69.5 (CH), 70.2 (CH), 116.3 (CH), 125.0 (C_{quart}), 125.2 (CH), 126.0 (CH), 134.3 (C_{quart}), 144.1 (C_{quart}). MS (MALDI, m/z (%)) 651.3 (M^+ (100)). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3093, 3953, 2926, 2858, 1630, 1499, 1446, 1412, 1268, 1106, 816, 502. UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) 240 nm (528900), 268 (57000), 284 (sh, 488300), 340 (203400). $\text{C}_{38}\text{H}_{37}\text{Fe}_2\text{NS}$ (651,5). Ber.: C 70.06, H 5.72, N 2.15; gef.: C 69.23, H 5.62, N 2.29.

1,1'-Bis-(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)-ferrocen (93)

In einem 50 ml Zweihalskolben wurden 464 mg (1.06 mmol) 1,1'-Diodferrocen (**95**), 1.09 g (2.66 mmol) **44**, 0.90 g (6.51 mmol) Kaliumcarbonat und 123 mg (106 μmol , 5 mol %) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium in einer Mischung aus 25 ml entgastem 1,2-Dimethoxyethan und 12 ml Wasser gelöst. Es wurde auf 90 °C erhitzt und 18 h lang gerührt, wobei sich die Reaktionslösung orange, später fast schwarz färbte. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die Mischung mit 80 ml Essigsäureethylester versetzt und mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wäßrige Phase wurde mit Essigsäureethylester extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nachdem die Lösungsmittel entfernt worden waren, erfolgte Reinigung mittels Säulenchromatographie (Hexan/Aceton 25:1). Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurden 305 mg (38 %) eines leuchtend orangen, kristallinen Feststoffes erhalten.

Schmp: 138 °C. R_f (Hexan/Aceton 5:1) = 0.55. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 0.77-0.81 (m, 6 H), 1.18-1.25 (m, 8 H), 1.29-1.38 (m, 4 H), 1.70 (m, $J = 6.97$ Hz, 4 H), 3.72 (t, $J = 7.3$ Hz, 4 H), 4.10 (t, $J = 1.8$ Hz, 4 H), 4.30 (t, $J = 1.8$ Hz, 4 H), 6.61 (d, $J = 8.6$ Hz, 2 H), 6.75-6.83 (m, 4 H), 6.92-7.09 (m, 8 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 14.2 (CH_3), 23.0 (CH_2), 27.1 (CH_2), 27.2 (CH_2), 31.9 (CH_2), 47.9 (CH_2), 67.7 (CH), 70.4 (CH), 115.4 (CH), 115.6 (CH), 122.4 (CH), 124.5 (C_{quart}), 124.6 (C_{quart}), 124.8 (CH), 125.2, (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 132.4 (C_{quart}), 143.6 (C_{quart}), 145.5 (C_{quart}). MS (FAB+, m/z (%)) 748.1 (M^+ , 100). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3060, 2953, 2927, 2854, 1604, 1578, 1513, 1475, 1450, 1413, 1268, 1249, 814, 748. UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) 240 nm (44000), 264 (63800), 308 (22000). $\text{C}_{46}\text{H}_{48}\text{FeN}_2\text{S}_2$ (748.9) Ber.: C 72.80, H 7.70, N 3.69, S 8.45; gef.: C 73.64, H 6.46, N 3.80, S 8.53.

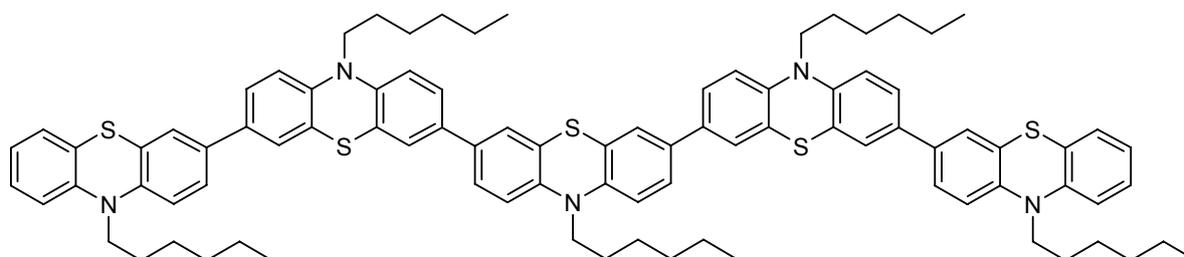
1,1'-Bis(10,10'-dihexyl-10*H*,10'*H*-[3,3']biphenothiazin-7-yl)-ferrocen (**94**)

0.10 g (0.23 mmol) 1,1'-Diodferrocen (**95**), 0.35 g (0.51 mmol) **64** und 0.19 g (1.37 mmol) Kaliumcarbonat wurden in 15 ml DME und 5 ml Wasser gelöst und die Lösung durch 20-minütiges Einleiten von Ar durch eine Kanüle von Sauerstoff befreit. Nach Zugabe von 11 mg (9.14 μmol) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium und 20 h Rühren bei 85 °C wurden 2 ml THF zugegeben und noch 3 h lang gerührt. Nach dem Abkühlen wurden Wasser und Dichlormethan zugegeben, die Phasen getrennt und die wäßrige Phase mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der dunkle Rückstand wurde durch Säulenchromatographie (Hexan, Aceton 15:1) gereinigt, wodurch 162 mg (54 %) oranger glasartiger Feststoff gewonnen wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Aceton [D_6]): δ 0.85 (m, 12 H), 1.28 (m, 16 H), 1.42 (m, 8 H), 1.78 (m, 8 H), 3.82 (m (t), 4 H), 3.91 (m (t), 4 H), 4.26 (t, $J = 1.77$ Hz, 2 H), 4.49 (t, $J = 1.76$ Hz, 4 H), 6.72 (d, $J = 8.52$ Hz, 1 H), 6.87 (d, $J = 1.94$ Hz, 1 H), 6.91-7.06 (m, 11 H), 7.13-7.38 (m, 13 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Aceton [D_6]): δ 15.3 (CH_3), 15.3 (CH_3), 24.3 (CH_2), 24.4 (CH_2), 28.2 (CH_2), 28.3 (CH_2), 28.4 (CH_2), 28.6 (CH_2), 33.2 (CH_2), 33.3 (CH_2), 48.9 (CH_2), 49.1 (CH_2), 69.0 (CH), 71.1 (CH), 75.7 (CH), 116.8 (C_{quart}), 117.3 (CH), 117.6 (CH), 117.7 (CH), 124.3 (C_{quart}), 125.2 (C_{quart}), 125.9 (C_{quart}), 126.2 (CH), 126.3 (CH), 126.4 (C_{quart}), 126.5 (CH), 126.8 (CH), 126.8 (CH), 126.9 (CH), 127.0 (CH), 129.1 (CH), 129.3 (CH), 133.3 (C_{quart}), 136.0 (C_{quart}), 143.8 (C_{quart}), 144.1 (C_{quart}), 145.8 (C_{quart}), 146.1 (quart), 147.1 (C_{quart}). MS (MALDI, m/z (%)) 1310,3 (100, M^+). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3089, 3062, 3027, 2953, 2927, 2854, 1604, 1577, 1517, 1481, 1463, 1414, 1378, 1334, 1241, 1193, 1107, 1032, 873, 808, 746. UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) 236 nm (81300), 270 (107500), 280 (104900), 338 (sh, 42000). $\text{C}_{82}\text{H}_{86}\text{FeN}_4\text{S}_4$ (1311.7) Ber.: C 75.09, H 6.61, N 4.27, S 9.78; gef.: C 74.99, H 6.72, N 4.27, S 9.58.

6.3.6 Oligomere

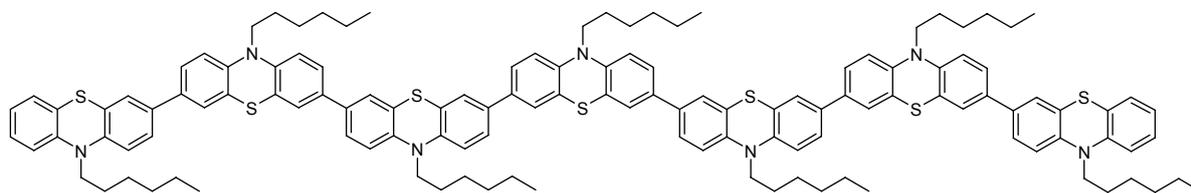
10,10',10'',10''',10''''-Pentahexyl-10H,10'H,10''H,10'''H,10''''H-[3,3',7',3'',7'',3''',7''',3'''']quinquephenothiazin (57)



0.30 g (415 μmol) **54**, 0.37 g (913 μmol) **44** und 0.35 g (2.49 mmol) Kaliumcarbonat wurden in 50 ml DME und 10 ml Wasser gelöst, 20 min lang durch Einleiten von Argon entgast, mit 19 mg (16.6 μmol , 4 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium versetzt und 18 h lang bei 80 °C gerührt. Die trübe Lösung wurde mit ca. 3 ml THF versetzt und noch 2 h gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der Mischung eine verdünnte Na_2SO_3 -Lösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2 mal mit 50 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan, Aceton 15:1) erhielt man 0.40 g (84 %) eines gelben glasartigen Produktes.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 0.85-0.90 (m, 15H, CH_3), 1.27 (m_c , 20 H), 1.41-1.53 (m, 10 H), 1.73-1.86 (m, 20 H), 3.75-3.85 (m, 10 H), 6.68-6.71 (m, 2 H), 6.86-6.91 (m, 10 H), 7.09-7.26 (m, 6 H), 7.29-7.32 (m, 14 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 13.9 (CH_3), 13.9 (CH_3), 22.7 (CH_2), 22.7 (CH_2), 26.6 (CH_2), 26.7 (CH_2), 26.8 (CH_2), 26.9 (CH_2 , 2 Signale), 29.2 (CH_2), 31.5 (CH_2), 31.6 (CH_2), 47.6 (CH_2), 47.6 (CH_2), 114.3 (C_{quart}), 115.5 (CH), 115.6 (CH), 115.7 (CH), 115.8 (CH), 116.7 (CH), 122.4 (CH), 124.4 (C_{quart}), 124.5 (C_{quart}), 124.7 (C_{quart}), 124.9 (CH, 2 Signale), 125.2 (CH, 3 Signale), 125.4 (CH), 127.4 (CH, 2 Signale), 129.5 (CH), 130.0 (CH), 134.0 (C_{quart}), 134.1 (C_{quart}), 134.2 (C_{quart}), 134.5 (C_{quart}), 143.9 (C_{quart}), 144.1 (C_{quart}), 144.2 (C_{quart}), 144.4 (C_{quart}), 144.5 (C_{quart}), 145.2 (C_{quart}). MS (FAB $^+$, m/z (%)): 1407.8 (M^+ , 100), 1323.7 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$, 47), 983.3 ($\text{M}^+ - 2 \text{C}_6\text{H}_{13}$, 12). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2955, 2926, 2870, 2854, 1627, 1603, 1458, 1415, 1379, 1333, 1241, 873, 806, 746. UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) 234 nm (74800), 264 (94900), 284 (132300), 322 (sh, 57500), 366 (sh, 43100). $\text{C}_{72}\text{H}_{78}\text{N}_4\text{S}_4$ (1409.1). Ber.: C 76.71, H 6.94, N 4.97, S 11.38; gef.: C 76.61, H 7.04, N 4.95, S 11.55.

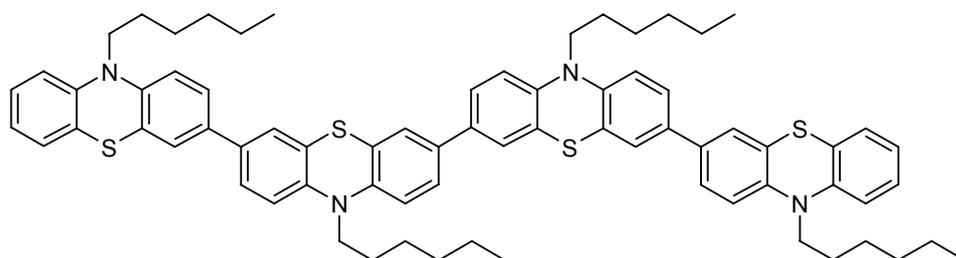
10,10',10'',10''',10''''',10''''''',10''''''''-Heptahexyl-10H,10'H,10''H,10'''H,10''''H,-
10''''''H,10''''''''H-[3,3';7',3'',7''',3''''',7''''',3''''''',7''''''',3''''''''',7''''''''',3''''''''']-
septiphenothiazin (97)



0.10 g (99.6 μmol) **54**, 0.19 g (0.28 mmol) **64**, 5 mg (4.32 μmol , 4 %) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium und 0.09 g (0.65 mmol) Kaliumcarbonat wurden in 30 ml entgastem DME und 10 ml entgastem Wasser gelöst und 18 h lang bei 80 °C gerührt. Die trübe Lösung über einer am Rührer klebenden schleimigen Masse wurde mit ca. 3 ml THF versetzt und weitere 30 h lang gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der Mischung eine verdünnte Na_2SO_3 -Lösung zugegeben. Die Mischung wurde 2mal mit 50 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan, Aceton 10:1 \rightarrow Dichlormethan) erhielt man 0.16 g (81 %) eines gelben glasartigen Produktes.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 0.83-0.89 (m, 21 H), 1.27-1.33 (m, 28 H), 1.38-1.50 (m, 14 H), 1.73-1.84 (m, 14 H), 3.80-3.86 (m, 14 H), 6.86-6.91 (m, 16 H), 7.09-7.18 (m, 4 H), 7.28-7.33 (m, 24 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 14.0 (CH_3), 22.7 (CH_2), 26.7 (CH_2), 26.9 (CH_2), 27.0 (CH_2), 31.6 (CH_2), 47.6 (CH_2), 47.7 (CH_2), 115.5 (CH), 115.6 (CH), 115.7 (CH), 122.4 (CH), 124.4 (C_{quart} , 2 Signale), 124.7 (C_{quart} , 2 Signale), 125.0 (CH, 2 Signale), 125.2 (CH), 125.3 (CH), 127.4 (CH), 134.2 (C_{quart} , 2 Signale), 144.1 (C_{quart}), 144.4 (C_{quart}), 145.3 (C_{quart}). MS (MALDI+, m/z (%)): 1971.4 (M^+ , 100), 1605.0 ($\text{M}^+-\text{C}_6\text{H}_{16}$, 87), 1519.8 ($\text{M}^+-2\text{C}_6\text{H}_{13}$, 29), 1434.7 ($\text{M}^+-3\text{C}_6\text{H}_{13}$, 12). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 953, 2926, 2868, 2854, 1605, 1458, 1415, 1379, 1333, 1294, 1274, 1252, 1240, 1192, 873, 806, 746. UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) 284 nm (217800), 330 (sh, 88200), 374 (sh, 83000). $\text{C}_{126}\text{H}_{135}\text{N}_7\text{S}_7$ (1972.0). Ber.: C 76.75, H 6.90, N 4.97, S 11.38; gef.: C 76.67, H 6.88, N 4.89, S 11.20.

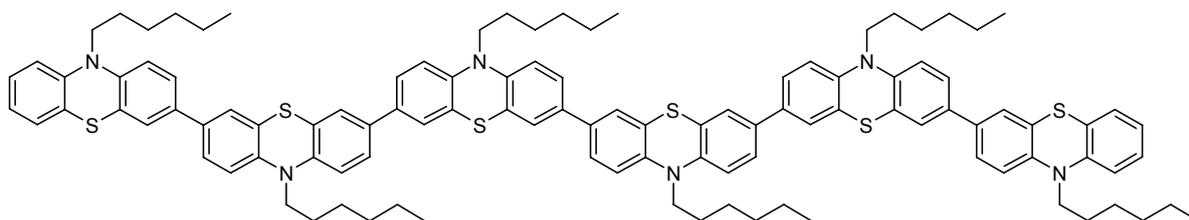
10,10',10'',10'''-Tetrahexyl-10*H*,10'*H*,10''*H*,10'''*H*-[3,3';7',3'',7'',3''']quaterphenothiazin (98)



0.30 g (415 μmol) **52**, 0.37 g (913 μmol) **44** und 0.35 g (2.49 mmol) Kaliumcarbonat wurden in 50 ml DME und 10 ml Wasser gelöst, 20 min lang durch Einleiten von Argon entgast, mit 19 mg (16.6 μmol , 4 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium versetzt und 18 h lang bei 80 °C gerührt. Die trübe Lösung wurde mit ca. 3 ml THF versetzt und noch 2 h gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der Mischung eine verdünnte Na_2SO_3 -Lösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2 mal mit 50 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan, Aceton 15:1) erhielt man 0.40 g (84 %) eines gelben glasartigen Produktes.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 0.85-0.90 (m, 12 H), 1.28-1.35 (m, 16 H), 1.39-1.50 (m, 8 H), 1.75-1.87 (m, 8 H), 3.85 (t, $J = 7.33$ Hz, 8 H), 6.87-6.93 (m, 10 H), 7.11-7.19 (m, 4 H), 7.30-7.37 (m, 12 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 14.1 (CH_3), 23.0 (CH_2), 27.0 (CH_2), 27.2 (CH_2), 31.7 (CH_2), 47.8 (CH_2), 115.8 (CH), 115.9 (CH), 116.0 (CH), 122.7 (CH), 124.7 (C_{quart}), 125.0 (C_{quart}), 125.2 (CH), 125.5 (CH), 127.6 (CH), 134.4 (C_{quart}), 144.7 (C_{quart}), 145.5 (C_{quart}). MS (FAB+, m/z (%)): 1126.2 (M^+ , 100), 1042.2 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{16}$, 48), 787.0 ($\text{M}^+ - 4 \text{C}_6\text{H}_{13}$, 43). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2953, 2926, 2868, 2854, 1604, 1457, 1415, 1378, 1333, 1295, 1275, 1251, 1240, 1193, 873, 807, 747. UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) 286 nm (79700), 326 (33000), 372 (sh, 30200). $\text{C}_{72}\text{H}_{78}\text{N}_4\text{S}_4$ (1127.7). Ber.: C 76.96, H 6.97, N 4.97, S 11.37; gef.: C 76.39, H 6.91, N 4.87, S 11.38.

10,10',10'',10''',10''''',10''''''-Hexahexyl-10H,10'H,10''H,10'''H,10''''H,10''''''H-[3,3';7',3'',7''',3''''',7''''',3''''''',7''''''',3''''''''']-sexiphenothiazin (99)

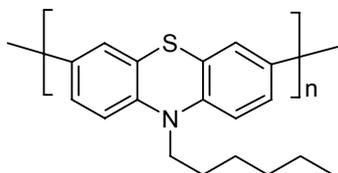


123 mg (17 μmol) **52**, 291 mg (42 μmol) **64** und 0.15 g (1.05 mmol) Kaliumcarbonat wurden in 20 ml DME und 5 ml Wasser gelöst, 20 min lang durch Einleiten von Argon entgast, mit 8.0 mg (6.74 μmol , 4 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium versetzt und 18 h lang bei 80 °C gerührt. Der trüben Lösung wurde nach dem Abkühlen eine verdünnte Na_2SO_3 -Lösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2 mal mit 50 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan, Aceton 15:1) erhielt man 229 mg (80 %) gelbes glasartiges Produkt.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 0.88-0.91 (m, 18 H), 1.29-1.36 (m, 24 H), 1.40-1.50 (m, 12 H), 1.77-1.86 (m, 12 H), 3.82-3.89 (m, 12 H), 6.87-6.93 (m, 12 H), 7.11-7.19 (m, 6 H), 7.30-7.36 (m, 18 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 14.2 (CH_3), 23.0 (CH_2), 27.0 (CH_2), 27.2 (CH_2), 31.9 (CH_2), 47.9 (CH_2), 115.8 (CH), 115.9 (CH), 122.7 (CH), 124.7 (C_{quart}), 125.0 (C_{quart}), 125.2 (CH), 125.6 (CH), 127.7 (CH), 134.5 (C_{quart}), 144.4 (C_{quart}), 144.7 (C_{quart}), 145.5 (C_{quart}). MS (MALDI+, m/z (%)): 1689.1 (M^+ , 100), 1605.0 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{16}$, 90), 1519.8 ($\text{M}^+ - 2 \text{C}_6\text{H}_{13}$, 41), 1434.7 ($\text{M}^+ - 3 \text{C}_6\text{H}_{13}$, 17). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2954, 2925, 2868, 2854, 1604, 1457, 1415, 1379, 1333, 1294, 1252, 1240, 1193, 873, 806, 746. UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) 282 nm (155500), 322 (74400), 364 (sh, 67600). $\text{C}_{108}\text{H}_{116}\text{N}_6\text{S}_6$ (1690.6). Ber.: C 76.73, H 6.92, N 4.97, S 11.38; gef.: C: 76.47, H 7.65, N 4.60, S 10.38.

6.3.7 Polymere

Poly(10-hexyl-phenothiazin-3,7-diyl) (100)



Synthese nach Yamamoto:

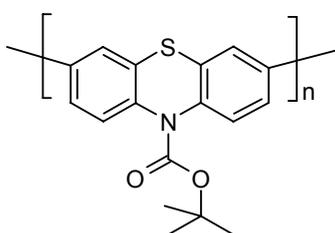
In einer Glovebox wurden unter Stickstoffatmosphäre 0.80 g (1.81 mmol) **23** und 8 ml Toluol in einem mit Septum verschlossenen Schlenkrohr vorbereitet. Außerdem wurden 1.20 g (4.35 mmol) Ni(COD)₂, 0.68 g (4.35 mmol) 2,2'-Bipyridin, 0.54 ml (4.35 mmol) Cyclooctadien, 4 ml DMF und 4 ml Toluol in einem 50 ml Schlenkrohr vorgelegt und mit einem Septum verschlossen. Das Schlenkrohr mit dem Kupplungsreagens wurde 30 min lang bei 80 °C gerührt, um das tiefblaue Katalysatorsystem zu erzeugen. Dann wurde das in Toluol gelöste Substrat mit einer Spritze zugegeben und das Reaktionsgefäß vor Licht geschützt. Nach 3 d langem Rühren bei 80 °C wurde die Reaktionsmischung in eine Lösung aus 200 ml Methanol und 200 ml Ammoniak gegossen und für 2 h gerührt. Dann wurde der Niederschlag abgesaugt, in 50 ml Toluol suspendiert und erhitzt. Der unlösliche Niederschlag wurde mehrmals in heißem THF suspendiert und das Filtrat eingeeengt. So konnten 0.31 g (61 %) Oligomere aus der Toluolfraction und insgesamt 0.20 g (39 %) Polymere aus den THF-Fractionen isoliert werden.

Synthese nach Suzuki

300 mg (0.56 mmol) **24**, 247 mg (0.56 mmol) **23**, 170 mg (0.56 mmol) Tetrabutylammoniumchlorid und 5.0 ml gesättigte wäßrige K₂CO₃ Lösung wurden in 20 ml Toluol vorgelegt und die Mischung durch 20 min langes Einleiten von Ar durch eine Kanüle vom Sauerstoff befreit. Nach Zugabe von 26.0 mg (22.4 µmol) Pd(PPh₃)₄ wurde die Mischung 20 h lang bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde oranger Feststoff von der überstehenden Lösung getrennt und diese mit gesättigter NaCl-Lösung versetzt und mit THF mehrmals extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der orange Feststoff wurde mehrmals in THF suspendiert und die erhaltenen gelben Lösungen eingeeengt. So wurden 0.15 g (48 %) Oligomere aus der Lösung und 0.2 g (62 %) Polymer aus dem Feststoff isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, THF [D_8]): δ 0.91 (s_{br} , 3 H), 1.34 (s_{br} , 4 H), 1.50 (s_{br} , 2 H), 1.84 (s_{br} , 2 H), 3.95 (s_{br} , 2 H), 6.98-6.99 (m, 2 H), 7.39 (s_{br} , 4 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, THF [D_8]): δ 17.0 (CH_3), 26.2 (CH_2), 30.1 (CH_2), 30.5 (CH_2), 35.1 (CH_2), 50.7 (CH_2), 119.1 (CH), 128.3 (C_{quart}), 128.6 (CH), 137.8 (C_{quart}), 147.7 (C_{quart}). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3027, 2952, 2927, 2854, 1641, 1605, 1585, 1458, 1415, 1379, 1333, 1240, 1192, 1149, 1063, 874, 805, 760, 731. UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] 284, 344, 378. ($\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NS}$) $_n$. Ber. : C: 76.82, H: 6.81, N: 4.98, S: 11.39; gef.: C 75.67, H 7.87, N 3.24.

Poly(10-(carboxylsäure-*tert*-butylester)-phenothiazin-3,7-diyl) (101)



Synthese nach Yamamoto:

In einer Glovebox wurden unter Stickstoffatmosphäre 800 mg (1.75 mmol) **22** und 8 ml Toluol in einem mit Septum verschlossenen Schlenkrohr vorbereitet. Außerdem wurden 1.16 g (4.20 mmol) $\text{Ni}(\text{COD})_2$, 0.66 g (4.20 mmol) 2,2'-Bipyridin, 0.52 ml (4.20 mmol) Cyclooctadien, 4 ml DMF und 4 ml Toluol in ein 50 ml Schlenkrohr vorgelegt und mit einem Septum verschlossen. Das Schlenkrohr mit dem Kupplungsreagens wurde 30 min bei 80 °C gerührt, um das tiefblaue Katalysatorsystem zu erzeugen. Dann wurde das in Toluol gelöste Substrat mit einer Spritze zugegeben und das Reaktionsgefäß vor Licht geschützt. Nach 3 d langem Rühren bei 80 °C wurde die Reaktionsmischung in eine Lösung aus 300 ml Methanol und 300 ml Ammoniak gegossen und 2 h lang gerührt. Dann wurde der Niederschlag abgesaugt, in wenig THF heiß gelöst und in 400 ml Methanol präzipitiert. Das hellgraue Präzipitat wurde 9 Tage lang mit heißem Aceton extrahiert und erneut in je 400 ml Aceton, Methanol 1:3, reinem Aceton und Aceton, THF 5:1 präzipitiert. So wurden 243 mg (47 %) Polymer und 212 mg (41 %) Oligomere erhalten.

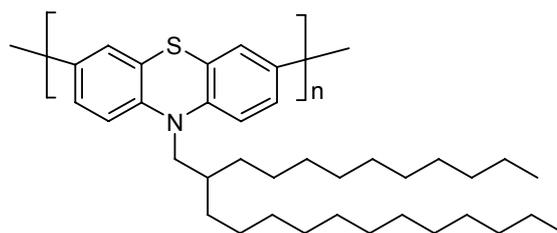
Synthese nach Suzuki

300 mg (0.54 mmol) **25**, 249 mg **22** (0.54 mmol), 160 mg (0.54 mmol) Tetrabutylammoniumchlorid und 5 ml gesättigte wäßrige K_2CO_3 Lösung wurden in 30 ml Toluol vorgelegt und die Mischung durch 20 min langes Einleiten von Ar durch eine Kanüle vom Sauerstoff befreit. Nach Zugabe von 25.0 mg (21.8 μmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ wurde die

Mischung 13 h lang bei 115 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung mit 50 ml ges. NaCl-Lösung in Wasser versetzt und mehrmals mit THF extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der graue Feststoff wurde in wenig THF gelöst und in Methanol präzipitiert. Nach Extraktion mit heißem Aceton über 7 Tage wurden 178 mg (46 %) Polymer und 134 mg (34 %) Extrakt erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, THF [D_8]): δ 1.40 (s_{br} , 9 H), 7.45-7.56 (m, 6 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, THF [D_8]): δ 27.3 (CH_3), 81.5 (C_{quart}), 125.0 (CH), 125.3 (CH), 127.3 (CH), 132.2 (C_{quart}), 137.6 (C_{quart}), 138.4 (C_{quart}), 151.5 (C_{quart}). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2976, 2930, 1720, 1630, 1551, 1466, 1393, 1369, 1325, 1289, 1251, 1161, 1097, 1069, 1053, 1022, 955, 866, 823, 762, 707. UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] 274, 314. ($\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NS}$) $_n$. Ber.: C: 76.94, H: 5.70, N: 5.28, S: 12.08; gef.: C 68.57, H 5.21, N 4.65.

Poly(10-(-2-decyl-tetradecyl)-phenothiazin-3,7-diyl) (102)



Synthese nach Yamamoto:

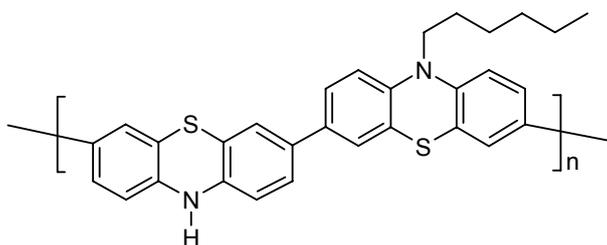
In einer Glovebox wurden unter Stickstoffatmosphäre 514 mg (0.74 mmol) **21** und 6 ml Toluol in einem mit Septum verschlossenen Schlenkrohr vorbereitet. Außerdem wurden 490 mg (1.78 mmol) $\text{Ni}(\text{COD})_2$, 280 mg (1.78 mmol) 2,2'-Bipyridin, 0.22 ml (1.78 mmol) Cyclooctadien, 4 ml DMF und 4 ml Toluol in ein 50 ml Schlenkrohr vorgelegt und mit einem Septum verschlossen. Das Schlenkrohr mit dem Kupplungsreagens wurde 30 min lang bei 80 °C gerührt, um das tiefblaue Katalysatorsystem zu erzeugen. Dann wurde das in Toluol gelöste Substrat mit einer Spritze zugegeben und das Reaktionsgefäß vor Licht geschützt. Nach 5 d langem Rühren bei 80 °C wurde die Reaktionsmischung in eine Lösung aus 200 ml Methanol und 200 ml Ammoniak gegossen und für 2 h gerührt. Dann wurde der Niederschlag abgesaugt, in wenig THF heiß gelöst und in 400 ml Methanol präzipitiert. Das gelbe Präzipitat wurde 3 Tage mit heißem Aceton extrahiert und erneut in 400 ml Aceton präzipitiert. Der gelbe Feststoff wurde jeweils 24 h in Aceton und THF 2:1 und Aceton, THF 1:1 gerührt. So wurden 279 mg (70.5 %) Polymer und 157 mg (39 %) Extrakt erhalten.

Synthese nach Suzuki

300 mg (0.38 mmol) **26**, 264 mg (0.38 mmol) **21**, 110 mg (0.38 mmol) Tetrabutylammoniumchlorid und 5 ml gesättigte wäßrige K₂CO₃ Lösung wurden in 20 ml Toluol vorgelegt und die Mischung durch 20 min langes Einleiten von Ar durch eine Kanüle vom Sauerstoff befreit. Nach Zugabe von 18.0 mg (15.6 µmol) Pd(PPh₃)₄ wurde die Mischung 24 h lang bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung mit 50 ml ges. NaCl-Lösung in Wasser versetzt und mehrmals mit THF extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Feststoff wurde in wenig THF heiß gelöst und in Methanol präzipitiert. Nach erneutem Präzipitieren in 400 ml Methanol, Aceton 1:1 wurde der gelbe Feststoff jeweils 24 h lang in Aceton, Aceton, THF 2:1 und Aceton, THF 1:1 gerührt. So wurden 204 mg (44 %) Polymer und 399 mg (86 %) Extrakt erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, THF [D₈]): δ 0.76-0.77 (m, 6 H), 1.07-1.40 (m, 40 H), 1.94 (s_{br}, 1 H), 3.73 (s_{br}, 2 H), 6.89 (d_{br}, *J* = 9.1 Hz, 2 H), 7.28 (s_{br}, 4 H). ¹³C-NMR (75 MHz, THF [D₈]): δ 17.2 (CH₃), 26.2 (CH₂), 29.9 (CH₂), 33.0 (CH₂), 33.1 (CH₂), 33.3 (CH₂), 33.3 (CH₂), 33.7 (CH₂), 35.2 (CH₂), 35.5 (CH₂), 50.7 (CH₂), 119.7 (CH), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 129.6 (C_{quart}), 138.0 (CH), 148.2 (C_{quart}). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3028, 2927, 2854, 1867, 1748, 1604, 1585, 1455, 1374, 1333, 1252, 1148, 1106, 1062, 935, 873, 807, 719, 694, 632. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] 286, 326, 378. (C₃₆H₅₅NS)_n. Ber. C: 80.99, H: 10.38, N: 2.62, S: 6.01; gef.: C 80.63, H 10.15, N 2.56, S 5.70.

Poly(10-*H*-phenothiazin-3,7-diyl-*alt*-10-hexyl-3,7-phenothiazin) (103)

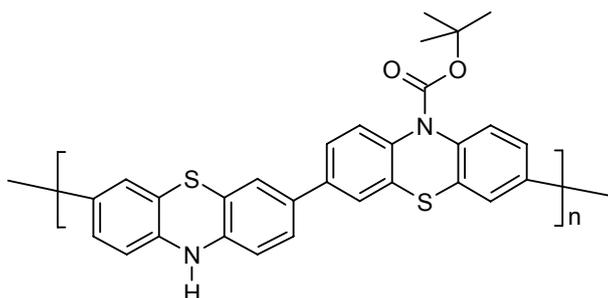


300 mg (0.56 mmol) **24**, 200 mg (0.56 mmol) **19**, 170 mg (0.56 mmol) Tetrabutylammoniumchlorid und 5 ml gesättigte wäßrige K₂CO₃ Lösung wurden in 20 ml Toluol vorgelegt und die Mischung durch 20 min langes Einleiten von Ar durch eine Kanüle vom Sauerstoff befreit. Nach Zugabe von 26.0 mg (22.5 µmol) Pd(PPh₃)₄ wurde die Mischung 14 h lang bei 80 °C gerührt. Der gebildete schwarze Feststoff wurde vom stark fluoreszierenden Überstand getrennt, zerkleinert und während 2 Tagen viermal in je 50 ml THF gerührt. Der schwarze Feststoff konnte wegen seiner Unlöslichkeit nicht weiter gereinigt

werden. So wurden nach Trocknen im Hochvakuum 0.38 g (142 %) unlöslicher, schwarzer Feststoff erhalten.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2953, 1635, 1606, 1454, 1058, 867, 802, 702.

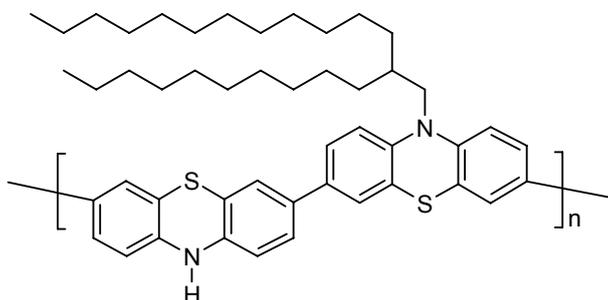
Poly(10-*H*-phenothiazin-3,7-diyl-*alt*-10-(carboxylsäure-*tert*-butylester)-3,7-phenothiazin)
(104)



300 mg (0.54 mmol) **25**, 194 mg (0.54 mmol) **19**, 160 mg (0.54 mmol) Tetrabutylammoniumchlorid und 5 ml gesättigte wäßrige K_2CO_3 Lösung wurden in 20 ml Toluol vorgelegt und die Mischung durch 20 min Einleiten von Ar durch eine Kanüle vom Sauerstoff befreit. Nach Zugabe von 25.0 mg (21.6 μmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ wurde die Mischung 14 h lang bei 80 °C gerührt. Der gebildete schwarze Feststoff wurde vom stark fluoreszierenden Überstand getrennt, zerkleinert und über 2 Tage viermal in je 50 ml THF gerührt. Der schwarze Feststoff konnte wegen seiner Unlöslichkeit nicht weiter gereinigt werden. So wurden nach Trocknen im Hochvakuum 0.63 g (233 %) schwarzer, unlöslicher Feststoff erhalten.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 1698, 1640, 1453, 1380, 1151, 1060, 1019, 882, 846, 809, 704, 669.

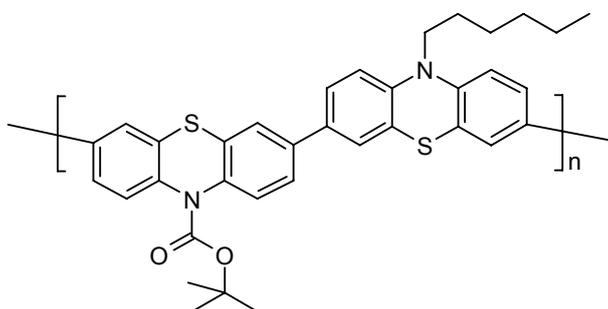
Poly(10-*H*-phenothiazin-3,7-diyl-*alt*-10-(-2-decyl-tetradecyl)-3,7-phenothiazin) (105)



300 mg (0.38 mmol) **26**, 136 mg **19** (0.38 mmol), 130 mg (0.38 mmol) Tetrabutylammoniumchlorid und 5 ml gesättigte wäßrige K_2CO_3 Lösung wurden in 20 ml Toluol vorgelegt und die Mischung durch 20 min langes Einleiten von Ar durch eine Kanüle vom Sauerstoff befreit. Nach Zugabe von 18.0 mg (15.6 μ mol) $Pd(PPh_3)_4$ wurde die Mischung 19 h lang bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung mit 50 ml ges. NaCl-Lösung in Wasser versetzt und mehrmals mit THF extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Feststoff wurde in wenig THF heiß gelöst und in Methanol präzipitiert. Nach Extraktion mit heißem Aceton über 7 Tage hinweg wurden 0.22 g (79 %) Polymer erhalten.

1H -NMR (300 MHz, THF [D_8]): δ 0.77 (m, 6 H), 1.03-1.93 (m, 40 H), 1.92 (s_{br} , 1 H), 3.71 (s_{br} , 2 H), 6.47 (d_{br} , $J = 7.4$ Hz, 2 H), 6.85 (m, 2 H), 7.04 (m, 4 H), 7.22 (s_{br} , 4 H). ^{13}C -NMR (75 MHz, THF [D_8]): δ 13.1 (CH_3), 22.2 (CH_2), 25.8 (CH_2), 29.0 (CH_2), 29.1 (CH_2), 29.3 (CH_2), 29.6 (CH_2), 31.2 (CH_2), 31.5 (CH_2), 113.8 (C_{quart}), 115.6 (CH), 117.5 (CH), 123.4 (CH), 124.2 (CH), 124.5 (CH), 125.5 (C_{quart}), 133.4 (C_{quart}), 134.1 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 144.0 (C_{quart}). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2922, 2850, 1634, 1583, 1457, 1400, 1374, 1337, 1292, 1261, 1144, 1105, 870, 806, 722. $(C_{48}H_{62}N_2S_2)_n$.

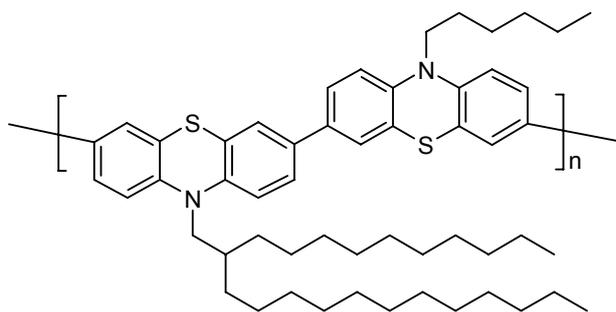
Poly(10-(carboxylsäure-*tert*-butylester)-phenothiazin-3,7-diyl-*alt*-10-hexyl-3,7-phenothiazin)
(106)



300 mg (0.56 mmol) **24**, 256 mg (0.56 mmol) **22**, 170 mg (0.56 mmol) Tetrabutylammoniumchlorid und 5 ml gesättigte wäßrige K_2CO_3 Lösung wurden in 20 ml Toluol vorgelegt und die Mischung durch 20 min langes Einleiten von Ar durch eine Kanüle vom Sauerstoff befreit. Nach Zugabe von 26.0 mg (22.5 μ mol) $Pd(PPh_3)_4$ wurde die Mischung 19 h lang bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung mit 50 ml gesättigter NaCl-Lösung in Wasser versetzt und mehrmals mit THF extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Feststoff wurde in wenig THF heiß gelöst und in Methanol präzipitiert. Nach Extraktion mit heißem Aceton über 7 Tage wurden 268 mg (82 %) Polymer erhalten.

1H -NMR (300 MHz, THF [D_8]): δ 0.76-0.77 (m, 6 H), 1.07-1.40 (m, 40 H), 1.94 (s_{br}, 1 H), 3.73 (s_{br}, 2 H), 6.89 (d_{br}, $J = 9.1$ Hz, 2 H), 7.28 (s_{br}, 4 H). ^{13}C -NMR (75 MHz, THF [D_8]): δ 17.2 (CH₃), 26.2 (CH₂), 29.9 (CH₂), 33.0 (CH₂), 33.1 (CH₂), 33.3 (CH₂), 33.3 (CH₂), 33.7 (CH₂), 35.2 (CH₂), 35.5 (CH₂), 50.7 (CH₂), 119.7 (CH), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 129.6 (C_{quart}), 138.0 (CH), 148.2 (C_{quart}). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3028, 2927, 2854, 1867, 1748, 1604, 1585, 1455, 1374, 1333, 1252, 1148, 1106, 1062, 935, 873, 807, 719, 694, 632. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] 284, 348. (C₃₅H₃₄N₂O₂S₂)_n. Ber.: C: 72.63, H: 5.92, N: 4.84, S: 11.08; gef.: C 71.91, H 5.93, N 4.69.

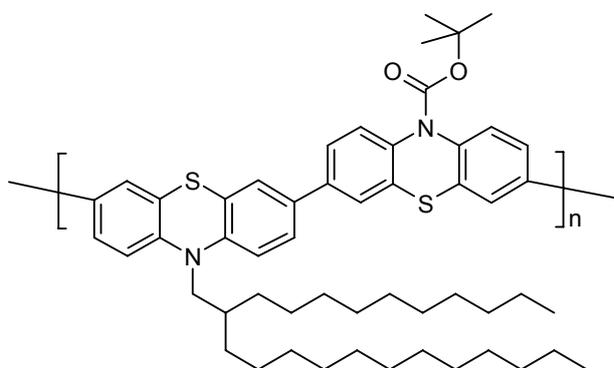
Poly(10-(2-decyl-tetradecyl)-phenothiazin-3,7-diyl-*alt*-10-hexyl-3,7-phenothiazin) (107)



300 mg **24** (0.56 mmol), 389 mg **21** (0.56 mmol), 170 mg (0.56 mmol) Tetrabutylammoniumchlorid und 5 ml gesättigte wäßrige K_2CO_3 Lösung wurden in 20 ml Toluol vorgelegt und die Mischung durch 20 min langes Einleiten von Ar durch eine Kanüle vom Sauerstoff befreit. Nach Zugabe von 26.0 mg (22.5 μ mol) $Pd(PPh_3)_4$ wurde die Mischung 19 h lang bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung mit 50 ml gesättigter NaCl-Lösung in Wasser versetzt und mehrmals mit THF extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Feststoff wurde in wenig THF heiß gelöst und in Methanol präzipitiert. Nach Extraktion mit heißem Aceton über 15 Tage wurden 370 g (82 %) Polymer erhalten.

1H -NMR (300 MHz, THF $[D_8]$): δ 0.72-0.79 (m, 9 H), 1.10-1.30 (m, 40 H), 1.30-1.44 (m, 6 H), 1.71 (s_{br}, 2 H), 1.93 (s_{br}, 1 H), 3.72 (s_{br}, 2 H), 3.81 (s_{br}, 2 H), 6.87 (m_{br}, 4 H), 7.26 (d_{br}, $J = 9.7$ Hz, 8 H). ^{13}C -NMR (75 MHz, THF $[D_8]$): δ 13.4 (CH₃), 13.5 (CH₃), 22.6 (CH₂), 26.2 (CH₂), 26.5 (CH₂), 26.8 (CH₂), 29.3 (CH₂), 29.5 (CH₂), 29.6 (CH₂), 29.7 (CH₂), 30.0 (CH₂), 31.5 (CH₂), 31.9 (CH₂), 47.1 (CH₂), 115.4 (CH), 116.0 (CH), 124.7 (CH), 124.9 (CH), 125.9 (C_{quart}), 134.2 (C_{quart}), 134.3 (C_{quart}), 144.0 (C_{quart}), 144.6 (C_{quart}). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3028, 2922, 2851, 1635, 1605, 1585, 1456, 1415, 1375, 1333, 1254, 1194, 1147, 1105, 1062, 873, 806, 730, 695. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] 284, 336, 376. (C₅₄H₇₄N₂S₂)_n. Ber.: C: 79.55, H: 9.15, N: 3.44, S: 7.87; gef.: C: 77.81, H 8.96, N 3.27.

Poly(10-(2-decyl-tetradecyl)-phenothiazin-3,7-diyl-*alt*-10-(carboxylsäure-*tert*-butylester)-3,7-phenothiazin) (108)



300 mg (0.54 mmol) **25**, 378 mg (0.54 mmol) **21**, 160 mg (0.54 mmol) Tetrabutylammoniumchlorid und 5 ml gesättigte wäßrige K_2CO_3 Lösung wurden in 20 ml Toluol vorgelegt und die Mischung durch 20 min langes Einleiten von Ar durch eine Kanüle vom Sauerstoff befreit. Nach Zugabe von 25.0 mg (21.6 μ mol) $Pd(PPh_3)_4$ wurde die Mischung 14 h lang bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung mit 50 ml ges. NaCl-Lösung in Wasser versetzt und mehrmals mit THF extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Feststoff wurde in wenig THF heiß gelöst und in Methanol präzipitiert. Nach Extraktion mit heißem Aceton über 15 Tage wurden 366 mg (100 %) Polymer erhalten.

1H -NMR (300 MHz, THF [D_8]): δ 0.71-0.79 (m, 6 H), 1.04-1.35 (m, 49 H), 1.71 (s_{br} , 2 H), 1.94 (s_{br} , 1 H), 3.75 (s_{br} , 2 H), 3.81 (s_{br} , 2 H), 6.94 (d_{br} , $J = 8.8$ Hz, 2 H), 7.34-7.42 (m, 6 H), 7.48 (d_{br} , $J = 9.0$ Hz, 4 H). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2924, 2852, 1719, 1627, 1603, 1459, 1415, 1392, 1368, 1326, 1254, 1162, 1097, 1022, 975, 873, 809, 761. UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] 282, 332. ($C_{53}H_{70}N_2O_2S_2$) $_n$. Ber.: C: 76.58, H: 8.49, N: 3.37, S: 7.71; gef.: C 74.37, H 8.18, N 3.24.

7 Anhang

Kristallographische Daten und Parameter der Strukturverfeinerung von **19**

Summenformel	C ₁₂ H ₇ Br ₂ NS	
Molmasse	357.07	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pnma	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 7.8759(3) Å	α = 90.0 °
	b = 24.448(1) Å	β = 90.0 °
	c = 5.9457(2) Å	γ = 90.0 °
Zellvolumen	1144.84(7) Å ³	
Dichte (berechnet)	2.072 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	7.230 mm ⁻¹	
Kristallform	unregelmäßig	
Kristallgröße	0.20 x 0.10 x 0.06 mm ³	
Gemessener Theta-Bereich	1.67 bis 27.47 °	
Indexgrenzen	-10 ≤ h ≤ 10, -31 ≤ k ≤ 30, -7 ≤ l ≤ 7	
Gemessene Reflexe	10889	
Unabhängige Reflexe	1342 (R(int) = 0.0335)	
Beobachtete Reflexe	1040 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
max/min Transmission	0.67 and 0.33	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	1342 / 0 / 91	
Goodness-of-fit on F ²	1.09	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.058, wR2 = 0.129	
max/min Restelektronendichte	1.14 und -0.32 eÅ ⁻³	

 Kristallographische Daten und Parameter der Strukturverfeinerung von **22**

Summenformel	C ₁₇ H ₁₅ Br ₂ NO ₂ S	
Molmasse	457.18	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 13.2316(8) Å	α = 90.0 °
	b = 18.871(1) Å	β = 100.907(1) °
	c = 7.1650(4) Å	γ = 90.0 °
Zellvolumen	1756.7(2) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.729 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	4.741 mm ⁻¹	
Kristallform	unregelmäßig	
Kristallgröße	0.22 x 0.15 x 0.06 mm ³	
Gemessener Theta-Bereich	1.57 bis 28.33 °	
Indexgrenzen	-17 ≤ h ≤ 17, -25 ≤ k ≤ 25, -9 ≤ l ≤ 9	
Gemessene Reflexe	18395	
Unabhängige Reflexe	4375 (R(int) = 0.0245)	
Beobachtete Reflexe	3871 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
max/min Transmission	0.76 and 0.42	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	4375 / 0 / 268	
Goodness-of-fit an F ²	1.06	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.038, wR2 = 0.092	
max/min Restelextronendichte	1.02 und -0.26 eÅ ⁻³	

 Kristallographische Daten und Parameter der Strukturverfeinerung von **23**

Summenformel	C ₁₈ H ₁₉ Br ₂ NS	
Molmasse	441.22	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 10.4253(8) Å	α = 90.0 °
	b = 21.313(2) Å	β = 100.971(2) °
	c = 8.1296(6) Å	γ = 90.0 °
Zellvolumen	1773.3(2) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.653 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	4.685 mm ⁻¹	
Kristallform	unregelm., ßig	
Kristallgröße	0.21 x 0.11 x 0.04 mm ³	
Gemessener Theta-Bereich	1.91 bis 28.28 °	
Indexgrenzen	-13 ≤ h ≤ 13, -28 ≤ k ≤ 28, -10 ≤ l ≤ 10	
Gemessene Reflexe	18655	
Unabhängige Reflexe	4402 (R(int) = 0.0344)	
Beobachtete Reflexe	3502 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
max/min Transmission	0.83 and 0.44	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	4402 / 0 / 275	
Goodness-of-fit an F ²	1.04	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.048, wR2 = 0.119	
max/min Restelektronendichte	1.91 und -0.52 eÅ ⁻³	

 Kristallographische Daten und Parameter der Strukturverfeinerung von **24**

Summenformel	$C_{30}H_{43}B_2NO_4S$
Molmasse	535.33
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoclinic
Raumgruppe	$P2_1/c$
Z	4
Gitterkonstanten	$a = 23.1369(2)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 12.2812(1)$ Å $\beta = 94.107(1)^\circ$ $c = 10.4619(1)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$2965.10(5)$ Å ³
Dichte (berechnet)	1.199 g/cm ³
Absorptionskoeffizient μ	0.144 mm ⁻¹
Kristallform	polyhedron
Kristallgröße	0.42 x 0.18 x 0.10 mm ³
Gemessener Theta-Bereich	1.76 bis 27.48 °
Indexgrenzen	$-30 \leq h \leq 30, -15 \leq k \leq 15, -13 \leq l \leq 13$
Gemessene Reflexe	29768
Unabhängige Reflexe	6773 (R(int) = 0.0443)
Beobachtete Reflexe	4982 ($I > 2\sigma(I)$)
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
max/min Transmission	0.99 and 0.94
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Restraints/Parameter	6773 / 0 / 352
Goodness-of-fit an F^2	1.13
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.067, wR2 = 0.167$
max/min Restelextronendichte	0.50 und -0.53 eÅ ⁻³

 Kristallographische Daten und Parameter der Strukturverfeinerung von **45**

Summenformel	C ₁₈ H ₁₉ BrINS	
Molmasse	488.21	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 10.6860(8) Å	α = 90.0 °
	b = 21.348(2) Å	β = 100.916(1) °
	c = 8.1319(6) Å	γ = 90.0 °
Zellvolumen	1821.5(2) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.780 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	4.063 mm ⁻¹	
Kristallform	unregelmäßig	
Kristallgröße	0.33 x 0.09 x 0.04 mm ³	
Gemessener Theta-Bereich	1.91 bis 28.32 °	
Indexgrenzen	-14 ≤ h ≤ 14, -28 ≤ k ≤ 28, -10 ≤ l ≤ 10	
Gemessene Reflexe	18978	
Unabhängige Reflexe	4520 (R(int) = 0.0262)	
Beobachtete Reflexe	3791 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
max/min Transmission	0.85 and 0.35	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	4520 / 0 / 206	
Goodness-of-fit an F ²	1.03	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.036, wR2 = 0.087	
max/min Restelektronendichte	1.68 und -0.22 eÅ ⁻³	

 Kristallographische Daten und Parameter der Strukturverfeinerung von **52**

Summenformel	$C_{36}H_{38}Br_2N_2S_2$
Molmasse	722.62
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Rhombohedral
Raumgruppe	$R\bar{3}c$
Z	18
Gitterkonstanten	$a = 28.9524(2)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 28.9524(2)$ Å $\beta = 90^\circ$ $c = 21.3908(4)$ Å $\gamma = 120^\circ$
Zellvolumen	$15528.4(3)$ Å ³
Dichte (berechnet)	1.391 g/cm ³
Absorptionskoeffizient μ	2.497 mm ⁻¹
Kristallform	polyhedron
Kristallgröße	0.44 x 0.12 x 0.12 mm ³
Gemessener Theta-Bereich	2.07 bis 21.54 °
Indexgrenzen	$-29 \leq h \leq 29, -29 \leq k \leq 29, -22 \leq l \leq 22$
Gemessene Reflexe	30975
Unabhängige Reflexe	1998 (R(int) = 0.0645)
Beobachtete Reflexe	1458 ($I > 2\sigma(I)$)
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
max/min Transmission	0.75 and 0.41
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Restraints/Parameter	1998 / 27 / 236
Goodness-of-fit an F^2	1.08
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.065, wR2 = 0.175$
max/min Restelextronendichte	0.75 und -0.97 eÅ ⁻³

 Kristallographische Daten und Parameter der Strukturverfeinerung von **84**

Summenformel	C ₄₂ H ₄₂ N ₄ O ₄ S ₂	
Molmasse	730.92	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	1	
Gitterkonstanten	a = 8.2259(6) Å	α = 102.287(2) °
	b = 8.5093(7) Å	β = 92.685(2) °
	c = 14.0604(11) Å	γ = 106.805(2) °
Zellvolumen	914.37(12) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.327 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.195 mm ⁻¹	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.34 x 0.26 x 0.08 mm ³	
Gemessener Theta-Bereich	1.49 bis 22.75 °	
Indexgrenzen	-8 ≤ h ≤ 8, -9 ≤ k ≤ 9, -15 ≤ l ≤ 15	
Gemessene Reflexe	6503	
Unabhängige Reflexe	2455 (R(int) = 0.0500)	
Beobachtete Reflexe	1653 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
max/min Transmission	0.98 and 0.94	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	2455 / 10 / 254	
Goodness-of-fit on F ²	1.02	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.048, wR2 = 0.110	
max/min Restelektronendichte	0.23 und -0.26 eÅ ⁻³	

 Kristallographische Daten und Parameter der Strukturverfeinerung von **89**

Summenformel	C ₆₀ H ₅₂ BrN ₃ O ₄ P ₂ PdS	
Molmasse	1159.36	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 19.169(1) Å	α = 90.0 °
	b = 17.715(1) Å	β = 96.018(2) °
	c = 15.368(1) Å	γ = 90.0 °
Zellvolumen	5189.9(7) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.484 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	1.281 mm ⁻¹	
Kristallform	unregelmäßig	
Kristallgröße	0.15 x 0.14 x 0.09 mm ³	
Gemessener Theta-Bereich	1.57 bis 26.73 °	
Indexgrenzen	-24 ≤ h ≤ 24, -22 ≤ k ≤ 22, -19 ≤ l ≤ 19	
Gemessene Reflexe	48544	
Unabhängige Reflexe	11013 (R(int) = 0.058)	
Beobachtete Reflexe	8639 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	semi-empirical from equivalents	
max/min Transmission	0.89 and 0.83	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	11013 / 0 / 650	
Goodness-of-fit an F ²	1.16	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.082, wR2 = 0.205	
max/min Restelextronendichte	4.27 und -2.15 eÅ ⁻³	

 Kristallographische Daten und Parameter der Strukturverfeinerung von **93**

Summenformel	$C_{46}H_{48}FeN_2S_2$	
Molmasse	748.83	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 10.062(1) Å	$\alpha = 90.0^\circ$
	b = 9.164(1) Å	$\beta = 98.858(2)^\circ$
	c = 20.395(3) Å	$\gamma = 90.0^\circ$
Zellvolumen	1858.3(4) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.338 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.554 mm ⁻¹	
Kristallform	irregular	
Kristallgröße	0.28 x 0.20 x 0.08 mm ³	
Gemessener Theta-Bereich	2.14 bis 28.34 °	
Indexgrenzen	-13 ≤ h ≤ 13, -12 ≤ k ≤ 12, -27 ≤ l ≤ 27	
Gemessene Reflexe	18107	
Unabhängige Reflexe	8920 (R(int) = 0.0322)	
Beobachtete Reflexe	8323 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
max/min Transmission	0.96 and 0.86	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	8920 / 1 / 550	
Goodness-of-fit an F ²	1.08	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.039, wR2 = 0.089	
Flack-Parameter	0.035(11)	
max/min Restelektronendichte	0.56 und -0.41 eÅ ⁻³	

8 Literatur

- [1] M. C. Larrabee, C. Edwards, *Annu. Rev. Physiol.* **1953**, *15*, 283-304.
- [2] R. Huber, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 849-871; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 848-869.
- [3] a) P. Mitchell, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 718-733; b) P. D. Boyer, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2424-2436; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2297-2309.
- [4] R. A. Marcus, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1161-1172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1111-1121.
- [5] H. Seo, *Chem Rev.* **2004**, *104*, 5005-5036.
- [6] T. Mori, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4947-4969.
- [7] M. Kertesz, C. H. Choi, S. Yang, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3448-3481.
- [8] A. Credi, B. F. Ribera, M. Venturi, *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 3865-3872.
- [9] A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2649-2659; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 2581-2590.
- [10] H. Shirakawa, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2642-2648; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 2575-2580.
- [11] A. J. Heeger, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2660-2682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 2591-2611.
- [12] M. Deußen, H. Bässler *Chem. Unserer Zeit* **1997**, *31*, 76-86.
- [13] A. Kraft, A. C. Grimsdale, a. B. Holmes, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 416-443; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 403-428.
- [14] L. Yang, J. Kang-Feng, A. Ren, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5987-5996.
- [15] a) J. C. Gustafsson, O. Inganäs, A. M. Andersson, *Synth. Met.* **1994**, *62*, 17-21; b) T. Goodson III, W. Li, A. Gharavi, L. Yu, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 639-643.
- [16] J. Jacob, S. Sax, Tt. Piok, E. J. W. List, A. C. Grimsdale, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6987-6995.
- [17] a) A. B. Holmes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, P. L. Burn, J. H. Burroughes, R. H. Friend, N. C. Greenham, R. W. Gymer, D. A. Halliday, R. W. Jackson, *Synth. Met.* **1993**, *57*, 4031-4040; b) R. H. Friend, G. J. Denton, J. J. M. Halls, N. T. Harrison, A. B. Holmes, A. Koehler, A. Lux, S. C. Moratti, K. Pichler, N. Tessler, K. Towns, *Synth. Met.* **1997**, *84*, 463-470; c) R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos; J. L. Bredas, M. Logdlund, W. R. Salaneck, *Nature* **1999**, *397*, 121-128.
- [18] B.-H. Wang, J. Yin, M. Z. Xue, J. l. Wang, G. Zhong, X. Ding, *Synth. Met.* **2003**, *132*, 191-195.
- [19] U. Bunz, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1605-1644.

- [20] a) M. A. Diaz-Garcia, F. Hide, B. J. Schwartz, M. R. Andersson, Q. Pei, A. J. Heeger, *Synth. Met.* **1997**, *84*, 455-462; b) M. D. McGehee, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **2002**, *12*, 1655-1668.
- [21] D. Moses, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *60*, 3215-3216.
- [22] a) W. Graupner, G. Leising, G. Lanzani, M. Nisoli, S. De Silvestri, U. Scherf, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 847-850; b) N. Tessler, G. J. Denton, R. H. Friend, *Nature* **1996**, *382*, 695-697.
- [23] S. Tasch, E. J. W. List, O. Ekström, W. Graupner, G. Leising, P. Schlichting, U. Rohr, Y. Geerts, U. Scherf, K. Müllen, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 2883-2885.
- [24] G. E. Moore, *Electronics* **1965**, *38 (8)*, 114 - 117
- [25] A. Aviram, M. Ratner *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277-283.
- [26] R. L. Carroll, C. B. Gorman, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4556-4579; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 4378-4400.
- [27] G. Snider, P. Kuekes, T. Hogg, R. S. Williams, *Appl. Phys. A* **2005**, *80*, 1183-1195.
- [28] A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *Chem. Commun.* **2005**, 3245-3258.
- [29] J. M. Tour in *Stimulating Concepts in Chemistry*, Hrsg. F. Vögtle, J. F. Stoddart, M. Shibaaki, Wiley-VCH **2000**, 235-253.
- [30] a) A. S. Lukas, M. R. Wasielewski in *Molecular Switches*, Hrsg. B. L. Feringa, Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, **2001**, 1-35; b) A. S. Lukas, M. R. Wasielewski, in *Electron Transfer in Chemistry*, Hrsg. V. Balzani, Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, **2001**, *5*, 48-96.
- [31] Schon, Jan Hendrik; Meng, Hong; Bao, Zhenan. *Nature* **2001**, *413*, 713-716
- [32] A. Credi, R. B. Ferrer, M. Venturi *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 3865-3872
- [33] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56-58.
- [34] N. Hamada, S. Samada, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 1579-1581.
- [35] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, T. Thio, *Nature* **1996**, *382*, 54-56.
- [36] A. Hirsch, O. Vostrowsky, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *245*, 193-237.
- [37] a) A. P. Graham, G. S. Duesberg, W. Hoenlein, F. Kreupl, M. Liebau, R. Martin, B. Rajasekharan, W. Pamler, R. Seidel, W. Steinhoegl, E. Unger, *Appl. Phys. A* **2005**, *80*, 1141-1151; b) R. Seidel, A. P. Graham, J. Kretz, B. Rajasekharan, G. S. Duesberg, M. Liebau, E. Unger, F. Kreupl, W. Hoenlein, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 147-50; c) A. P. Graham, G. S. Duesberg, R. Seidel, M. Liebau, E. Unger, W. Pamler, F. Kreupl, W. Hoenlein, *Small* **2005**, *4*, 382-390.
- [38] M. S. Islam, S. Sharama, T. I. Kaminis, R. S. Williams, *Appl. Phys. A* **2005**, *80*, 1133-1140.
- [39] D. M. Guldi, G. M. A. Rahman, M. Prato, N. Jux, S. Quin, W. Ford, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2051-2054; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 2015-2018.

-
- [40] L. Dai, P. Soundarrajan, T. Kim, *Pure Appl. Chem.* **2002**, *74*, 1753-1772.
- [41] A. C. Grimsdale, J. Wu, K. Müllen, *Chem. Commun.* **2005**, 2197-2204.
- [42] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana*, **1977**, *9*, 471-480.
- [43] M. Kastler, W. Pisula, D. Wasserfallen, T. Pakula, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4286-4296.
- [44] D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Häussling, K. Siemensmeyer, K. H. Etzbach, H. Ringsdorf, D. Haarer, *Nature* **1994**, *371*, 141-143.
- [45] A. M. van de Craats, N. Stutzmann, O. Bunk, M. M. Nielsen, M. D. Watson, K. Müllen, H. D. Chanzy, H. Sirringhaus, R. H. Friend, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 495-499.
- [46] C. D. Simpson, J. Wu, M. D. Watson, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 494-504;
- [47] L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T.P. Burgin, L. Jones II, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Science* **1996**, *271*, 1705-1707. b) M. T. Cygan, T. D. Dunbar, J. J. Arnold, L. A. Bumm, N. F. Shedlock, T.P. Burgin, L. Jones II, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2721-2732.
- [48] F.-R. F. Fan, J. Yang, S. M. Dirk, D. W. Price, D. Kosynkin, J. M. Tour, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2454-2455.
- [49] a) M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, J. M. Tour, *Science* **1997**, *278*, 252-254. b) M. A. Reed, C. Zhou, M. R. Deshpande, C. J. Muller, T. P. Burgin, L. Jones II, J. M. Tour, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1998**, *852*, 133-144; c) H. B. Weber, M. Mayor, *Phys. unserer Zeit* **2003**, *34*, 272-278.
- [50] M. Mayor, C. v. Hänisch, H. B. Weber, J. Reichert, D. Beckmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1228-1231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 1183-1186.
- [51] M. Major, H. B. Weber, J. Reichert, M. Elbing, C. v. Hänisch, D. Beckmann, M. Fischer, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6014-6018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 5834-5838.
- [52] F.-R. F. Fan, J. Yang, S. M. Dirk, D. W. Price, D. Kosynkin, J. M. Tour, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2454-2455.
- [53] G. Leatherman, E. N. Durantini, D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, S. Stone, Z. Zhou, P. Rez, Y. Z. Liu, S. M. Lindsay, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4006-4010.
- [54] J. L. Brédas, J. Cornil, D. Beljonne, D. A. Dos Santos, Z. Shuai, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 267-276.
- [55] P. F. Barbara, A. J. GesQuiere, S. J. Park, Y. J. Lee, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 602-610.
- [56] a) Z. J. Donhauser, B. A. Mantooth, K. F. Kelly, L. A. Bumm, J. D. Monnell, J. J. Stapleton, D. W. Price jr., A. M. Rawlett, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Science* **2001**, *292*, 2303-2307; b) J. Chen, M. A. Reed, *Chem. Phys.* **2002**, *281*, 127-145.

- [57] a) J. O. Jeppesen, S. Nygaard, S. A. Vignon, J. F. Stoddart, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 196-220; b) J. F. Stoddart, *Pure Appl. Chem.* **2005**, 77, 1089-1106.
- [58] R. E. Martin, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1440-1469; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 1351-1357.
- [59] J. M. Tour, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 791-804.
- [60] H. Meier, U. Stalmach, H. Kolshorn, *Acta Polym.* **1997**, *48*, 379-384.
- [61] H. Meier, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2536-2561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 2482-2506.
- [62] C. Sporer, I. Ratera, K. Wurst, J. Vidal-Gancedo, D. Ruiz-Molina, C. Rovira, J. Veciana, *ARKIVOC* **2005**, *9*, 104-114.
- [63] W. Skibar, H. Kopacka, K. Wurst, C. Salzmann, K. H. Ongania, F. Fabrizi de Biani, P. Zanello, B. Bildstein, *Organometallics* **2004**, *23*, 1024-1041.
- [64] S. D. Straight, J. Andréasson, G. Kodis, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2717-2724.
- [65] C. Krämer "Di- und Triphenothiazine – neue Modellsysteme für redoxschaltbare Drähte", Dissertation Universität Heidelberg **2003**.
- [66] a) C. Bodea, I. Silberg, in *Adv. Heterocycl. Chem.* Hrsg. A. R. Katritzky, A. J. Boulton, Academic Press New York **1968**, *Vol. 9*, 321-460; b) H. Ulrich, *Methods Of Organic Chemistry (Houben-Weyl) Heteroarenes IV, Vol. E 9a*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 4. Auflage **1997**, 510-556; c) S. Coffrey, *Rodd's Chemistry Of Carbon Compounds, Vol. IV, Part H*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Oxford New York, 2. Auflage **1978**, 601-608.
- [67] L. Yang, J.-K. Feng, A.-M. Ren, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5987-5996.
- [68] a) E. A. Weiss, M. J. Tauber, R. F. Kelley, M. J. Ahrens, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11842-11850; b) E. A. Weiss, M. J. Ahrens, L. E. Sinks, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9510-9511.
- [69] R. Y. Lai, R. F. Fabrizio, L. Lu, S. A. Jenekhe, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9112-9118.
- [70] R. Y. Lai, X. Kong, S. A. Jenekhe, a. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12631-12639.
- [71] C. S. Krämer, K. Zeitler, T. J. J. Müller, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3723-3726.
- [72] C. S. Krämer, K. Zeitler, T. J. J. Müller, *Tetradron Lett.* **2001**, *42*, 8619-8624.
- [73] C. S. Krämer, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3534-3548.
- [74] M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2042-2043.
- [75] J. G. C. Veinot, T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 632-643.
- [76] A. J. Gesquiere, Y. J. Lee, J. Yu, P. F. Barbara, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12366-12371.

-
- [77] J. Cornil, D. Beljonne, J. P. Calbert, J. L. Brédas, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1053-1067.
- [78] O. Nyken, E. Bacher, T. Braig, T. Fáber, F. Mielke, M. Rojahn, V. Wiederhirn, K. Meerholz, D. Müller, *Des. Monomers Polym.* **2002**, *5*, 195-210.
- [79] A. B. Holmes, D. D. C. Bradley; A. R. Brown, P. L. Burn, J. H. Burroughes, R. H. Friend, N. C. Greenham, R. W. Gymer, D. A. Halliday, *Synth. Met.* **1993**, *57*, 4031-4040.
- [80] C. Jonda, A. B. R. Mayer, M. Thelakkat, H. W. Schmidt, A. Schreiber, D. Haarer, D. Terrell, *Adv. Mat. Opt. Electr.* **1999**, *9*, 117-128.
- [81] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539-541.
- [82] M. Wohlgenannt, X. M. Jiang, Z. V. Vardeny, P. A. J. Janssen, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 197401.1-197401.4
- [83] A. C. A. Chen, S. W. Culligan, Y. Geng, S. H. Chen, K. P. Klubek, K. M. Vaeth, C. W. Tan, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 783-788.
- [84] Z. Zhao, X. Xu, F. Wang, G. Yu, P. Lu, Y. Liu, D. Zhu, *Synth. Met.* **2006**, *156*, 209-214.
- [85] J. L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4971-5003.
- [86] M. Goes, J. W. Verhoeven, H. Hofstraat, K. Brunner, *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 349-358.
- [87] T. Yamamoto, H. Nakajima, N. Hayashida, K. Shiraishi, H. Kokubo, *Polym. Adv. Tech.* **2000**, *11*, 658-664.
- [88] H. Tamura, T. Watanabe, K. Imanishi, M. Sawada, *Synth. Met.* **1999**, *107*, 19-25.
- [89] a) M. Pan, Z. Bao, L. Yu, *Macromol.* **1995**, *28*, 5151-5153; b) Z. Peng, B. Xu, J. Zhang, Y. Pan, *Chem. Commun.* **1999**, *18*, 1855-1856.
- [90] a) D. A. M. Egbe, C. P. Roll, E. Klemm, *Des. Monomers Polym.* **2002**, *5*, 245-475; b) Y. Kim, J. E. Whitten, T. W. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12122-12130.
- [91] A. D. Schlüter *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1533-1556.
- [92] M. Ballauff, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 261-276; b) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 253-267.
- [93] M. Rehahn, A. D. Schlüter, G. Wegner, *Polymer* **1989**, *30*, 1060-1062.
- [94] W. Pisula, M. Kastler, D. Wasserfallen, T. Pakula, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8074-8075.
- [95] M. Levitus, K. Schmieder, H. Ricks, K. D. Shimizu, U. H. F. Bunz, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4259-4265.
- [96] U. Scherf, *Top. Curr. Chem.* **1999**, *201*, 163-222.

- [97] a) S. Vanhee, R. Rulkens, U. Lehmann, C. Rosenauer, M. Schulze, W. Köhler, G. Wagner, *Macromol.* **1996**, *29*, 5136-5142; b) U. Lauter, W. H. Meyer, G. Wegner, *Macromol.* **1997**, *30*, 2092-2101.
- [98] M. Remmers, B. Müller, K. Martin, H. J. Räder, W. Köhler, *Macromol.* **1999**, *32*, 1073-1079.
- [99] W. R. Salaneck, R. H. Friend, J. L. Brédas, *Phys. Rep.* **1999**, *319*, 231-251.
- [100] T. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 621-638.
- [101] D. Neher, *Macromol. Rapid. Commun.* **2001**, *22*, 1365-1385.
- [102] Z. B. Zhang, M. Fujiki, H. Z. Tang, M. Motonga, K. Torimitsu, *Macromol.* **2002**, *35*, 1988-1990.
- [103] X. Kong, A. P. Kulkarni, S. A. Jenekhe, *Macromol.* **2003**, *36*, 8992-8999.
- [104] J. F. Morin, M. Leclerc, *Macromol.* **2002**, *35*, 8413-8417.
- [105] S. A. Jenekhe, L. Lu, M. M. Alam, *Macromol.* **2001**, *34*, 7315-7324.
- [106] a) J. F. Morin, M. Leclerc, *Macromol.* **2001**, *34*, 4680-4682; b) J. F. Morin, S. Beaupré, M. Leclerc, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 341-343.
- [107] M. Ranger, D. Rondeau, M. Leclerc, *Macromol.* **1997**, *30*, 7686-7691.
- [108] D. H. Hwang, S. K. Kim, M. J. Park, J. H. Lee, B. W. Koo, I. N. Kang, S. H. Kim, T. Zyung, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1298-1303.
- [109] J. Jo, C. Chi, S. Höger, G. Wegner, D. Y. Yoon, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2681-2688.
- [110] T. Otsubo, Y. Aso, K. Takimiya, H. Nakanishi, N. Sumi, *Synth. Met.* **2003**, *133-134*, 325-328.
- [111] A. D. Kachkovskii, *Theor. Exp. Chem.* **2005**, *41*, 139-164.
- [112] P. Poolmee, M. Ehara, S. Hannongbua, H. Nakatsuji, *Polymer* **2005**, *46*, 6474-6481.
- [113] J. M. Tour, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 791-804.
- [114] G. de la Torre, F. Giacalone, J. L. Segura, N. Martin, D. M. Guldi, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1267-1280.
- [115] F. Giacalone, J. L. Segura, N. Martin, J. Ramey, D. M. Guldi, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4819-1834.
- [116] L. Ebersson, *Electron-Transfer Reactions in Organic Chemistry*, Springer-Verlag New York, **1987**.
- [117] E. A. Weiß, M. Wasielewski, M. A. Ratner, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 064504-1-064504-8.
- [118] D. Sun, S. V. Rosokha, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1388-1401.
- [119] V. Ganesan, S. V. Rosokha, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2559-2571.
- [120] A. Bernthsen, *Liebigs Ann. Chem.* **1885**, *230*, 73-139.
- [121] J. J. H. McDowell, *Acta Crystallogr. B*, **1976**, *32*, 5-10.
- [122] A. Sighanbandhu, P. D. Robindon, J. H. Fang, W. E. Geiger *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 318-323.

-
- [123] D. Pan, D. L. Phillips, *J. Phys. Chem.* **1999**, *103*, 4737-4743.
- [124] N. L. Domelsmith, L. L. Munchhausen, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6506-6514.
- [125] E. Wagner, S. Filipek, M. K. Kalinovski, *Monatsh. Chem.* **1988**, *119*, 929-932.
- [126] D. Pan, D. L. Phillips, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4737-4743.
- [127] D. Clarke, B. C. Gilbert, P. Hanson, M. C. Kirk, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1978**, *2*, 1103-1110.
- [128] R. Hester, K. P. J. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1981**, 852-858.
- [129] Weiterführende Literatur: a) M. Sainsbury, *Rodd's Chemistry Of Carbon Compounds, Volume IV, Part G* Elsevier, Amsterdam Lausanne New York Oxford Shannon Singapur Tokio, 2. Ergänzungsband zur 2. Auflage **1998**, 601-608; b) T Eicher, S. Hauptmann, *Chemie der Heterocyclen*, Georg Thieme Verlag Stuttgart New York, 1. Auflage **1994** 373-380.
- [130] a) W. J. Evans, S. Smiles, *J. Chem. Soc.* **1935**, 181-188; b) W. J. Evans, S. Smiles, *J. Chem. Soc.* **1935**, 1263-12655.
- [131] J. Cymermann-Craig, W. P. Rogers, G. P. Warwick, *Austr. J. Chem.* **1955**, *8*, 252-257.
- [132] T. Zimmermann, „Tetraarylmethane mit chromo- und elektrophoren Gruppen“, Dissertation **2002**, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- [133] F. Kehrmann, L. Diserens, *Ber.* **1915**, *48*, 318-328.
- [134] C. Bodea, M. Raileanu, *Liebigs Ann. Chem.* **1960**, *631*, 194-199.
- [135] H. J. Shine, J. J. Silber, R. J. Bussey, T. Okuyama, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2691-2697.
- [136] N. Leventis, M. Chen, C. Sotiriou, Leventis, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 10083-10092.
- [137] T. Koster, K. Singh, M. Zimmermann, E. Gruys, *J. Vet. Pharmacol. Ther.* **2003**, *26*, 315-326; b) C. Korth, B. C. H. May, F. E. Cohen, S. B. Prusiner, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **2001**, *98*, 9836-9841; c) L. Amaral, J. E. Kristiansen, *Int. J. Antimicrob. Agents* **2001**, *18*, 411-417.
- [138] L. Michaelis, *Chem. Rev.* **1935**, *16*, 243-286.
- [139] A. S. N. Murthy, k. S. Reddy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1984**, *80*, 2745-2750
- [140] L. Michaelis, S. Granick, M. P. Schubert, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 351-355.
- [141] J. S. Shine, E. E. Mach, *J. Org. Chem* **1965**, *30*, 2130-2139.
- [142] K. Kozawa, T. Hoshizaki, T. Uchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1991**, *64*, 2039-2044
- [143] J. Hassan, M. Sévignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359-1469.
- [144] S. Ebdrup, *J. Chem. Soc. . Perkin Trans. I* **1998**, 1147-1150.
- [145] S. Ebdrup, *Synthesis*, **1998**, 1107-1109.
- [146] H. Gilman, A. H. Haubein, H. Hartzfeld, *J. Org. Chem.* **1954**, *19*, 1034-1040.
- [147] H. Gilman, B. J. Gaj, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 1165-1168.

- [148] U. Lauter, W. H. Meyer, G. Wegner, *Macromol.* **1997**, *30*, 2092-2101.
- [149] S. Gronowitz, D. Peters, *Heterocycles* **1990**, *30*, 645-658.
- [150] K. Matos, J. A. Soderquist, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 461-470.
- [151] I. G. C. Coutts, H. R. Goldschmied, O. C. Musgrave, *J. Chem. Soc. (C)*, **1970**, 488-493.
- [152] P. A. Grieco, T. Takigawa, S. L. Bongers, H. Tanaka *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7588-7590.
- [153] M. H. Todd, S. Balasubramanian, C. Abell, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6781-6784.
- [154] a) C. Coudret, *Synth. Comm.* **1996**, *26*, 3534-3547.
- [155] a) A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147-168; b) S. R. Chemler, D. Trauner, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4676-4701, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 4544-4568.
- [156] J. P. Genet, M. Savignac, *J. Orgmet. Chem.* **1999**, *576*, 305-317.
- [157] a) A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4350-4386; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 4176-4211; b) U. Christmann, R. Vilar, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 370-378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 366-374; S. Kotha, K. Lahiri, D. Kashinath, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 9633-9695.
- [158] B. H. Lipshutz, K. Siegmann, E. Garcia, F. Kayser, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9276-9282.
- [159] C. Kowitz, G. Wegner, *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 15553-15574.
- [160] Z. Bo, A. D. Schlüter, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3235-3241.
- [161] J. Frahn, B. Karakaya, A. Schäfer, A. D. Schlüter, *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 15459-15467.
- [162] M. Jayakannan, J. L.J. van Dongen, R. A. J. Janssen, *Macromol.* **2001**, *34*, 5386-5393.
- [163] a) T. Yamamoto, Y. Hayashi, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 2091-2097; b) T. Yamamoto, A. Morita, Y. Miyazaki, Y. Maruyama, H. Wakayama, Z. Zhou, Y. Nakamura, T. Kanbara, *Macromolecules* **1992**, *25*, 1214-1223.
- [164] T. Yamamoto, H. Nakajima, N. Hayashida, K. Shirashi, H. Kokubo, *Adv. Polym. Technol.* **2000**, *11*, 658-664.
- [165] H. Chiu, P. C. Reeves, E. R. Biehl, *J. Heterocycl. Chem.* **1976**, *13*, 77-82.
- [166] C. Bodea, M. Raileanu, *Acad. Rom. People. Acad.* **1960**, *631*, 194-198.
- [167] C. Coudret, *Synth. Commun.* **1996**, *26*, 3543-3547.
- [168] C. Bodea M. Terdic, *Acad. Rep. Pop. Rom.* **1962**, *13*, 81-87, *Chem. Abstr.* **1963**, *59*, 11477h
- [169] a) W. E. Perham, R. M. Piccirilli, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 257-260; b) L. S. Heqedus, R. R. Odle, P. M. Weider, R. Paul, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2607-2613; c) X. Wang, P. Rabbat, P. O'Shea, R. Tillyer, E. J. J. Grabowski, P. J. Reider, *Tett. Lett.* **2000**, *41*,

- 4335-4338; d) Y. Liu, G. W. Gribble, *Tett. Lett.* **2002**, *43*, 7135-7137; d) L-L. Lai, T-Y Dong, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, *20*, 2347-2348.
- [170] N. Plé, A. Turck, A. Heyndrickx, G- Quéguiner, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4899-4912.
- [171] S. M. Bachrach, J. V. Miller jr., *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7389-7398.
- [172] M. Dabrowski, J. Kubicka, S. Lulinski, J. Serwatowski, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 6590-6595.
- [173] W. Liu, D. S. Wise, L. B. Townsend, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4783-4786.
- [174] a) F. Diederich, P. J. Stang, Hrsg., „*Metal catalyzed Cross-coupling Reactions*“, Wiley-VCH: Weinheim **1998**; b) J. Tsuji „*Palladium Reagents and Catalysts – Innovations in Organic Synthesis*“, John Wiley and Sons: Chichester, **1995**, 5-6.
- [175] H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C NMR Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag: Stuttgart, **1984**; S. 149, 283.
- [176] M. A. Palafox, M. Gil, J. L. Nunez, G. Tardajos, *Int. J. Quant. Chem.* **2002**, *89*, 147-171.
- [177] S. S. Chu, D. Van der Helm, *Acta Cryst.* **1974**, *B30*, 2489-2490.
- [178] S. S. Chu, D. Van der Helm, *Acta Cryst.* **1975**, *B31*, 1179-1204.
- [179] C. L. Klein, J. M. Conrad III, S. A. Morris, *Acta Cryst.* **1985**, *C41*, 1202-1204
- [180] T. J. Kemp., P. Moore, G. R. Quick, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1980**, 291-295.
- [181] A. W. Franz, „*Thiofunktionalisierte (Oligo-)Phenothiazine. Synthese, Eigenschaften und Selbstorganisation*“, Diplomarbeit Universität Heidelberg **2005**.
- [182] J. Cymerman-Craig, M. E. Tate, G. P. Warwick, *J. Med. Chem.* **1960**, *2*, 659-668.
- [183] A. G. Giumanini, G. Lercker, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3756-3760.
- [184] G. S. Hammond, F. J. Modic, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 1385-1388.
- [185] C. J. Sunde, G. Johnson, C. F. Kade, *J. Org. Chem.* **1939**, *4*, 548-554.
- [186] B. Valeur, *Molecular Fluorescence*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [187] G. Jones II, W. R. Jackson, C. Y. Choi, W. R. Bergmark, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 294-300.
- [188] Angewandt wurde das B3LYP 6-31 G* Dichtefunktional, implementiert in *PC Spartan Pro*, Wavefunction Inc.: Irvine, CA, **1999**.
- [189] M. Sailer, M. Nonnenmacher, T. Oeser, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 423-435.
- [190] a) H. E. Katz, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 369-376; b) F. Garnier, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 209-215; c) J. Cornil, D. Beljonne, J.-P. Calbert, J.-L. Brédas, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1053-1067.
- [191] R. L. Carroll, C. B. Gormann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4556-4579; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4378-4400.

-
- [192] a) C. Imrie, C. Loubser, P. Engelbrecht, C. W. McClelland, *J. chem. Soc. Perkin. Trans. I* **1999**, 2513-2523; b) E. M. Campi, W. R. Jackson, S. M. Marcuaio, C. G. M. Naeslund, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2395.
- [193] Angewandt wurde BP (Becke, Perdew) G-31* nichtlokale Dichtefunktionen, implementiert in *PC SPARTAN 02*, Wavefunction Inc., Irvine, CA, **2002**.
- [194] J. M. G. Cowie, „*Chemie und Physik der Polymeren: Eine Einführung*“ Verlag Chemie, Weinheim **1976**.
- [195] J. Ostrauskaite, P. Strohrriegel, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 204, 1713-1718.
- [196] Verschiedene Autoren, *Organikum*, 20. Auflage, Johann Ambrosius Barth Verlag, Heidelberg-Leipzig **1996**.
- [197] Der Vollständigkeit halber werden hier auch literaturbekannte Synthesen beschrieben, diese Substanzen wurden meist nur mit wenigen Analysemethoden überprüft und nicht vollständig charakterisiert.
- [198] C. Bodea, M. Raileanu, *Chem. Inst. Acad. Rom. People's Rep.* **1960**, 631 194-198.
- [199] T. Okamoto, M. Kuratsu, M. Kozaki, K. Hirotsu, A. Ichimura, T. Matsushita, K. Okada, *Org. Lett.* **2004**, 6, 3493-3496.

Hiermit versichere ich an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unerlaubte Hilfsmittel und nur mit den angegebenen Quellen angefertigt habe.

Heidelberg, im August 2006



Markus Sailer