

**Cyclische und oligomere Phenothiazin-Derivate –  
Modelle für neuartige Lochtransportmaterialien**







# **INAUGURAL-DISSERTATION**

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

Vorgelegt von Diplom-Chemikerin Karin Memminger  
aus Marbach am Neckar  
Tag der mündlichen Prüfung: 11.05.2007



**Abstract**

In der vorliegenden Arbeit wird die Synthese neuartiger cyclischer Phenothiazin-Verbindungen vorgestellt und deren elektronische Eigenschaften diskutiert.

Phenyl-, ethylen- oder heteroaryl-verbrückter dimerer cyclischer Phenothiazin-Systeme konnten über verschiedene Kreuzkupplungsreaktionen synthetisiert werden. Des Weiteren wurden ethylenverbrückte Phenothiazinophane hergestellt. Durch Modifizierung der Brückeneinheiten konnten die elektronischen Eigenschaften der synthetisierten Phenothiazinophane variiert werden. Cyclovoltammetrische Messungen zeigen, dass es zu einer separaten Erstoxidation der beiden Phenothiazin-Einheiten kommt. Auf Grund des geringen  $\Delta E$ -Wertes kann eine Delokalisierung des Radikalkations über das gesamte Molekül ausgeschlossen werden. Die elektronische Kommunikation und damit die separate Erstoxidation kann somit auf eine Kombination aus  $\sigma$ - $\pi$ -, „through-bond“- und Coulomb-Wechselwirkung der radikalischen Spezies zurückgeführt werden. Die Ergebnisse wurden mit den elektronischen Eigenschaften naphthalinverbrückter Phenothiazin-Diaden verglichen, in denen die Phenothiazin-Einheiten in räumliche Nähe zueinander gebracht werden. Die im Vergleich zu den Cyclophanen größere Differenz der Halbstufenpotentiale weist auf die stärkere Coulomb-Wechselwirkung der konformativ fixierten Phenothiazin-Einheiten hin.

Interessante Ergebnisse zeigten die Kristallstrukturen der unterschiedlich verbrückten Phenothiazinophane. So ordnen sich die einzelnen Moleküle in einer pseudo hexagonal dichtesten Packung zueinander an. Auf Grund der elektrochemischen Eigenschaften und günstigen Festkörperstruktur könnten diese Cyclen als neuartige Lochtransportmaterialien für OFETs in Frage kommen.

Neben cyclischen Phenothiazin-Derivaten wurden  $\pi$ - und  $\sigma$ -System verbrückte Phenothiazin-Diaden und -Triaden über verschiedene Kupplungsreaktionen synthetisiert. Elektronische Untersuchungen zeigen, dass durch Wahl einer geeigneten verbrückenden Einheit die elektronischen Eigenschaften der Phenothiazin-Derivate gezielt modifiziert werden können.

Des Weiteren wurden Bis(radikalkationen) verschiedener oligomerer und cyclischer Phenothiazin-Verbindungen hergestellt, um so einen Einblick in die elektronische Struktur dieser Verbindungen zu erhalten. Mit Hilfe quantenmechanischer Methoden wurde untersucht, ob es sich bei den bis(radikalkationischen) Phenothiazin-Systemen um Triplett- oder Singulett-Grundzustände handelt. Dabei zeigen die Energieunterschiede, dass die Singulett-Zustände energetisch geringfügig begünstigt sind.

## Abstract

One of the main parts of this thesis is the synthesis and characterization of the structures and electronic properties of new phenothiazinophanes.

The synthesis of phenylene, ethenylene and heteroaryl bridged dimeric cyclic phenothiazinyl compounds could be achieved by different coupling reactions. Changing of the bridging unit modified the electronic properties of the phenothiazinophanes. Cyclic voltammetric experiments reveal a separate first oxidation potential of both phenothiazinyl moieties. Due to relatively small peak separation  $\Delta E$  an extensive intramolecular delocalisation of the radical cation can be excluded. The electronic communication and, thus, the separate first oxidation can be deduced from a combination of  $\sigma$ - $\pi$  „through-bond“ and Coulomb interactions of the radical ion specimen. These results have been compared to the electronic properties of naphthalene bridged phenothiazinyl dyads, where both phenothiazinyl units are in spatial close proximity. In comparison to the cyclophanes the larger peak separation can be attributed to stronger Coulomb interactions between the conformationally locked phenothiazinyl units. Consideration of the crystal structure of the different phenothiazinophanes shows a pseudo hexagonal packing of the molecules. Due to the interesting electrochemical behaviour and favourably solid state structure, these phenothiazinophanes could serve as new hole transport materials in OFETs.

In addition to cyclic phenothiazinyl derivatives different  $\pi$ - and  $\sigma$ -system bridged oligomeric phenothiazinyl compounds were synthesized by cross coupling reactions. Electronic investigations point out, that by appropriate choice of the bridging unit one can modify the electronic properties of these phenothiazinyl derivatives.

Finally, several oligomeric or cyclic phenothiazinyl compounds were transformed into bis(radicalcationic) species to investigate the electronic structure of oxidized phenothiazinyl derivatives. Elemental analysis and UV/Vis spectroscopy confirm the structure of phenothiazinyl diradical salts. Quantum mechanical calculations were performed to distinguish between triplet and singlet ground state. Energetically, the singlet states are slightly favoured.







# **Cyclische und oligomere Phenothiazin-Derivate – Modelle für neuartige Lochtransportmaterialien**

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



Die vorliegende Arbeit wurde am Organisch-Chemischen-Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg unter der wissenschaftlichen Leitung von Herrn Prof. Dr. Thomas J. J. Müller ausgeführt.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Thomas J. J. Müller. Sein entgegengebrachtes Vertrauen, die freundliche Arbeitsatmosphäre, sein stetes Interesse und Unterstützung haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für ein Stipendium im Rahmen des Graduiertenkollegs 850 vom 01.04.2006 – 31.05.2007.



Meinen Eltern





## Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis .....	1
Abkürzungsverzeichnis .....	5
1 Zusammenfassung .....	11
1.1 Zusammenfassung .....	11
1.2 Summary .....	18
2 Einleitung und Aufgabenstellung .....	25
3 Allgemeiner Teil.....	40
3.1 Phenothiazine-Literaturübersicht .....	40
3.1.1 Entdeckung und Anwendung .....	40
3.1.2 Struktur und Eigenschaften von Phenothiazin .....	47
3.1.3 Synthese von Phenothiazin.....	53
3.2 Cyclophane .....	57
3.2.1 Literaturübersicht .....	57
3.2.2 „Through-bond“ und „through-space“-Wechselwirkung in Cyclophanen.....	67
3.2.3 Charakterisierung von „through-space“- und „through-bond“-Wechselwirkungen in Cyclophanen.....	71
3.3 Cyclovoltammetrie .....	72
3.3.1 Einfacher Elektronentransfer: <i>E</i> -Mechanismus.....	74
3.3.2 Mehrfacher Elektronentransfer: <i>EE</i> - Mechanismus .....	77
3.3.3 Cyclovoltammetrie von Cyclophanen .....	79
3.4 Synthesekonzept .....	82
3.5 Synthesestrategie und Darstellung des phenylenverbrückten Phenothiazinophans .	86
3.6 Synthesestrategie und Darstellung ethylenverbrückter Phenothiazinophane .....	88
3.7 Struktur und elektronische Eigenschaften .....	94
3.7.1 Strukturaufklärung des phenylen- und ethylenverbrückten Phenothiazinophans.....	94
3.7.2 Untersuchung der elektronischen Eigenschaften.....	99
3.8 Nebenprodukte der <i>McMurry</i> -Reaktion .....	104
3.8.1 Strukturaufklärung des Pinakols .....	105
3.8.2 Elektronische Eigenschaften des pinakolverbrückten Phenothiazinophans.....	107
3.9 Synthese des ethylenverbrückten Phenothiazinophans .....	109
3.9.1 Strukturaufklärung des ethylenverbrückten Phenothiazinophans .....	110

3.9.2	Elektronische Eigenschaften des ethylenverbrückten Phenothiazinophans.....	112
3.10	Synthese naphthalinverbrückter Phenothiazin-Derivate .....	114
3.10.1	Strukturaufklärung der naphthalin- und acenaphthalinverbrückten Phenothiazin-Diaden .....	115
3.10.2	Elektronische Eigenschaften naphthalin- und acenaphthalinverbrückter Phenothiazin-Diaden .....	118
3.11	Synthese des thiophenverbrückten Phenothiazinophans.....	120
3.11.1	Strukturaufklärung des thiophenverbrückten Phenothiazinophans.....	122
3.11.2	Elektronische Eigenschaften des thiophenverbrückten Phenothiazinophans ..	125
3.12	Synthese des hydrierten thiophenverbrückten Phenothiazinophans .....	128
3.12.1	Strukturaufklärung des hydrierten thiophenverbrückten Phenothiazinophans	129
3.12.2	Elektronische Eigenschaften des hydrierten thiophenverbrückten Phenothiazinophans.....	130
3.13	Zusammenfassung und Vergleich der kristallographischen und elektronischen Daten unterschiedlich verbrückter Phenothiazinophane .....	132
3.13.1	Vergleich der kristallographischen Strukturdaten.....	132
3.13.2	Vergleich mit berechneten Strukturdaten.....	138
3.13.3	Strukturoptimierungen unterschiedlicher Phenothiazin-Derivate.....	140
3.13.4	Single Point Rechnungen und Vergleich mit experimentellen Daten.....	143
3.13.5	Vergleich der elektronischen Eigenschaften .....	148
3.14	Versuche zur Synthese oligomerer Phenothiazinophane .....	152
3.14.1	Synthese oligomerer Phenothiazin-Aldehyde .....	152
3.14.2	McMurry-Reaktion mit oligomeren Phenothiazin-Aldehyden .....	154
3.15	Versuche zur Synthese polymerer Phenothiazinophane .....	156
3.15.1	Synthesekonzept.....	156
3.16	Synthese des <i>N</i> -hexenyl-substituierten Phenothiazinophans .....	158
3.16.1	Synthesekonzept.....	158
3.16.2	Polymerisierende Metathese mit dem <i>N</i> - <i>n</i> -hexenyl-substituierten Phenothiazinophan .....	159
3.17	Synthesekonzept zum Aufbau neuer Phenothiazinophan-Bausteine .....	159
3.17.1	Synthese des <i>N</i> -benzylierten Phenothiazinophans .....	160
3.17.2	Versuche zur Debenzylierung des Phenothiazinophans <b>110d</b> .....	161
3.18	Strukturaufklärung unterschiedlicher <i>N</i> -substituierter Phenothiazinophane .....	164

---

3.18.1	Elektronische Eigenschaften unterschiedlicher <i>N</i> -substituierter Phenothiazinophane.....	167
3.19	Synthese $\pi$ - und $\sigma$ -System verbrückter Phenothiazine .....	168
3.19.1	Synthese verschiedener oligomerer Phenothiazin-Systeme .....	168
3.19.3	Elektronische Eigenschaften verbrückter Phenothiazin-Oligomere.....	177
3.20	Phenothiazin-Radikalkationen.....	188
3.20.1	Synthese verschiedener Radikalkation-Salze .....	188
3.20.2	Strukturaufklärung und elektronische Eigenschaften der radikalkationischen Phenothiazin-Verbindungen .....	189
4	Schlussfolgerung und Ausblick.....	208
5	Experimenteller Teil.....	211
5.1	Allgemeine experimentelle Bedingungen .....	211
5.2	Synthese von Phenothiazin-Vorstufen für die <i>McMurry</i> -Kupplung .....	214
5.3	<i>McMurry</i> -Kupplung .....	227
5.4	Synthese weiterer Phenthiazinophane .....	234
5.4	Synthese $\pi$ - und $\sigma$ -System verbrückter Phenothiazin-Derivate .....	237
5.5	Synthese von Phenothiazin-Radikalkation-Salzen .....	251
6	Anhang .....	255
6.1	Röntgenstrukturanhang .....	255
6.2	Cyclovoltammetrische Messdaten: Gesamtüberblick .....	277
	Molekülverzeichnis .....	279
	Danksagung .....	289
	Literaturverzeichnis.....	292



## Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
abs.	absolut
ber.	berechnet
Bpin	Boronsäurepinakolyester
bn	Benzyl
br	breit
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
c	Konzentration
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Dichlormethan
CH <sub>3</sub> CN	Acetonitril
CPU	Central Processing Unit, Hauptprozessor
CT	Charge-Transfer
CV	Cyclovoltammetrie
$\delta$	chemische Verschiebung
d	Dublett
DC	Dünnschichtchromatographie
dest.	destilliert
dd	Dublett von Dubletts
ddd	Dublett von Dubletts von Dubletts
DCE	1,2-Dichlorethan
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
dt	Dublett von Triplets
$\Delta E$	Halbstufenpotentialdifferenz
$E_0$	Standardpotential
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential
$E_{pc}$	kathodisches Peakpotential
$E_{pa}$	anodisches Peakpotential
EE	Essigester
EI	Elektronenstoßionisation
eq.	Äquivalente
ESI	Elektrospray-Ionisation

ESR	Elektronenspinresonanzspektroskopie
FAB	Fast Atom Bombardement
gef.	Gefunden
ges.	gesättigt
Gl.	Gleichung
HR MS	Hochaufgelöste Massenspektrometrie
Hz	Hertz
h	Stunde
IR	Infrarot
$J$	Kopplungskonstante
$\lambda_{\max}$	Wellenlänge
LM	Lösemittel
$\nu$	Spannungsvorschubvorgeschwindigkeit
m	mittel, Multiplett
$\mu\text{A}$	Mikroampere
MALDI	Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation
$[\text{M}]^+$	Molekülionenpeak
min.	Minuten
mV	Millivolt
$m/z$	Masse/Ladungszahl Verhältnis
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
nm	Nanometer
NMR	Nuclear Magnetic Resonance, Kernresonanzspektroskopie
Nr.	Nummer
ORTEP	Oak ridge thermal ellipsoid plot
PT	10- <i>n</i> -Hexyl-10 <i>H</i> -phenothiazin
QA	Quantenausbeute
quart.	quartär
quint.	Quintett
R	Rest (variabel)
RT	Raumtemperatur
s	stark, Singulett
sh	Schulter
Smp.	Schmelzpunkt

t	Triplett
TBAPF <sub>6</sub>	Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
TOF	time of flight
UV	Ultraviolett
v	Vorschubgeschwindigkeit
Vis	Visible
w	schwach





**Aus dieser Arbeit hervorgegangene Publikationen**

„Synthesis, Structure and Electronic Properties of Phenothiazinyl Dyads”, K. Memminger, F. Rominger, C. S. Krämer, T. J. J. Müller, Manuskript in Vorbereitung.

**Posterpräsentationen**

- [1] Karin Memminger, Thomas J. J. Müller  
„Synthese und elektronische Eigenschaften *o*-phenylenverbrückter Phenothiazine“, 14. Vortragstagung der Liebig-Vereinigung für organische Chemie (ORCHEM 2004), 09. – 11. September 2004, Bad Nauheim, Germany.
- [2] Karin Memminger, Thomas J. J. Müller  
„Synthese und elektronische Eigenschaften von *o*- und *m*-phenylenverbrückten Phenothiazinen und Phenothiazinophanen“, 11. Österreichische Chemietage, 19. – 22. September 2005, Leoben, Austria.
- [3] Karin Memminger, Thomas J. J. Müller  
„Synthese und elektronische Eigenschaften von oligomeren Phenothiazinen und Phenothiazinophanen“, Vernetzungstreffen der Graduiertenkollegs 850 und 352, 30. November – 2. Dezember 2005, Berlin, Germany.
- [4] Karin Memminger, Adam Franz, Thomas J. J. Müller  
„Oligophenothiazines as Building Blocks for New Redox-Active Materials – An Organometallic Synthetic Approach“, Joint Workshop „Concepts and Advances in Modern Catalysis“, 05. – 06. Mai 2006, Heidelberg, Germany.
- [5] Karin Memminger, Thomas J. J. Müller  
„Cyclic and linear Oligophenothiazines – Building Blocks for New Redox Active Materials“, „International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals“, 02. – 07. Juli 2006, Dublin, Ireland.
- [6] Karin Memminger, Thomas J. J. Müller  
„Cyclische und lineare Oligophenothiazine – Bausteine für Neue Redox-Aktive Materialien“, 15. Vortragstagung der Liebig-Vereinigung für organische Chemie (ORCHEM 2006), 07. – 09. September 2006, Bad Nauheim, Germany.

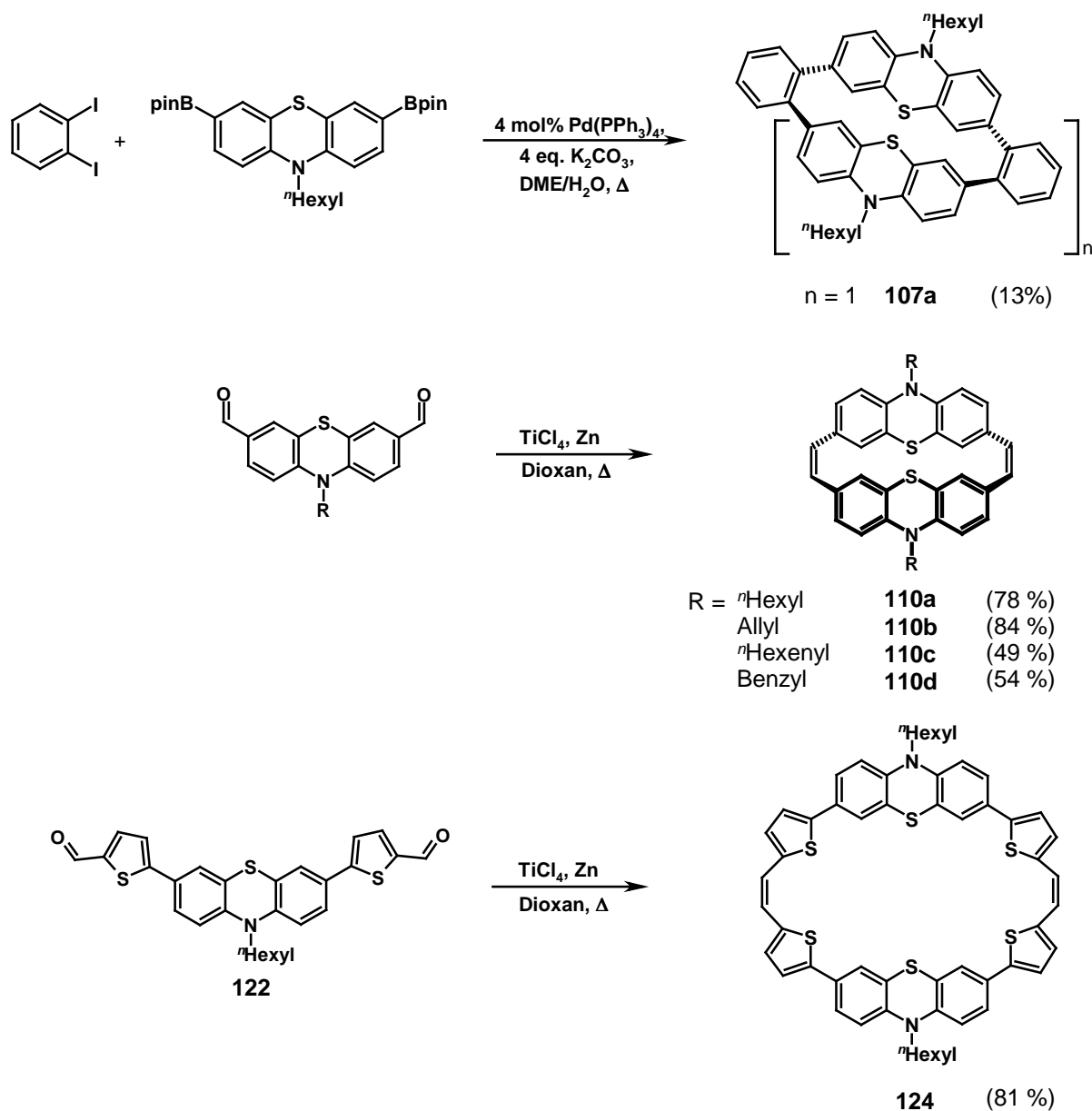


# 1 Zusammenfassung

## 1.1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese neuartiger cyclischer Phenothiazin-Verbindungen und der Charakterisierung ihrer elektronischen Eigenschaften.

Mittels *Suzuki*-Reaktion ließ sich der phenylenverbrückte dimere Phenothiazin-Cyclus **107a** herstellen. Die Synthese der ethylenverbrückten Phenothiazin-Cyclen **110a-d** und **124** gelang über eine *McMurry*-Kupplung (Schema 1.1).

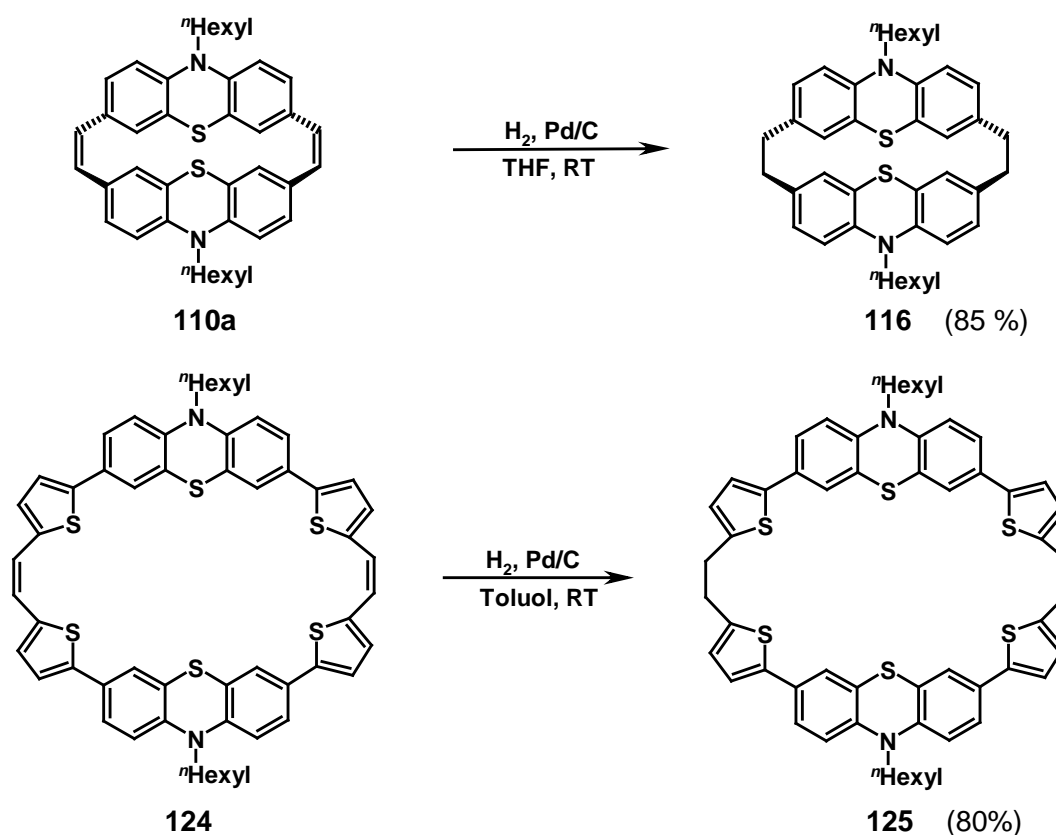


**Schema 1.1:** Synthese phenylen- und ethylenverbrückter Phenothiazinophane **107a**, **110a-d** und **124**.

Die synthetisierten Phenothiazinophane **107a**, **110a-d** und **124** wurden elektrochemischen Untersuchungen unterzogen. Bei den cyclovoltammetrischen Messungen stellte sich bei Verbindung **107a** und **110a-d** heraus, dass es zu einer separaten Erstoxidation der zwei Phenothiazin-Einheiten kommt. Dies könnte entweder auf einer „through-bond“- oder einer „through-space“-Wechselwirkung zwischen den Phenothiazin-Einheiten beruhen. Auf Grund des geringen  $\Delta E$ -Wertes kann eine Delokalisierung des Radikalkations über das gesamte Molekül ausgeschlossen werden. Die elektronische Kommunikation und damit die separate Erstoxidation kann somit auf eine Kombination aus  $\sigma$ - $\pi$ -„through-bond“- und Coulomb-Wechselwirkung der radikalionischen Spezies zurückgeführt werden. Letzteres erscheint vor allem wegen der räumlichen Nähe beider Phenothiazin-Einheiten auch plausibel zu sein.

Dagegen zeigten die cyclovoltammetrischen Untersuchungen von Verbindung **124**, dass es zu einem komplexen elektrochemischen Verhalten kommt. Die Kristallstrukturanalyse des Phenothiazinophans **124** lässt erkennen, dass die Phenothiazin- und Thiophen-Einheiten in einer Ebene liegen und somit ein ausgedehntes  $\pi$ -System vorliegt, was das komplexe elektrochemische Verhalten erklären könnte.

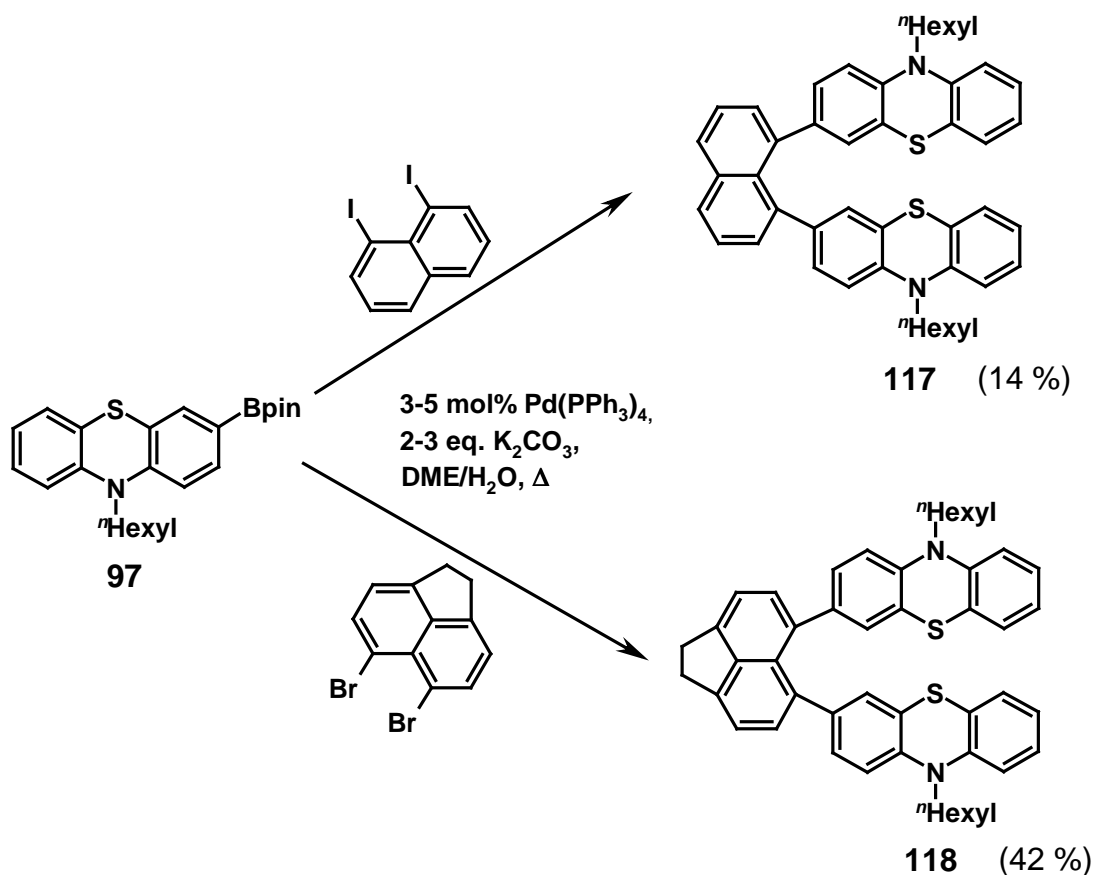
Um die elektronischen Eigenschaften der Brückeneinheit weiter zu modifizieren, wurden Verbindung **110a** und **124** hydriert (Schema 1.2).



**Schema 1.2:** Hydrierung von Verbindung **110a** und **124**.

Bei den Verbindungen **116** und **125** zeigten cyclovoltammetrische Messungen ebenfalls eine separate Erstoxidation der beiden Phenothiazin-Einheiten. Dabei kommt es zu einer kathodischen Verschiebung des Redoxpotentials, was den elektronenschiebenden Substituenteneinfluss der Brückenatome verdeutlicht. Außerdem scheinen bei den hydrierten Phenothiazinophanen **116** und **125** ebenfalls  $\sigma$ - $\pi$ -„through-bond“-Wechselwirkungen eine Rolle zu spielen. Begünstigt durch die erhöhte konformative Flexibilität können zudem elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Phenothiazin-Einheiten auftreten.

Die Ergebnisse wurden mit Systemen verglichen, in denen die Phenothiazin-Einheiten durch geeignete Wahl der Brückeneinheiten in räumliche Nähe zueinander gebracht werden. Dazu wurden naphthalinverbrückte Phenothiazin-Diaden **117** und **118** über eine *Suzuki*-Kupplung synthetisiert (Schema 1.3).



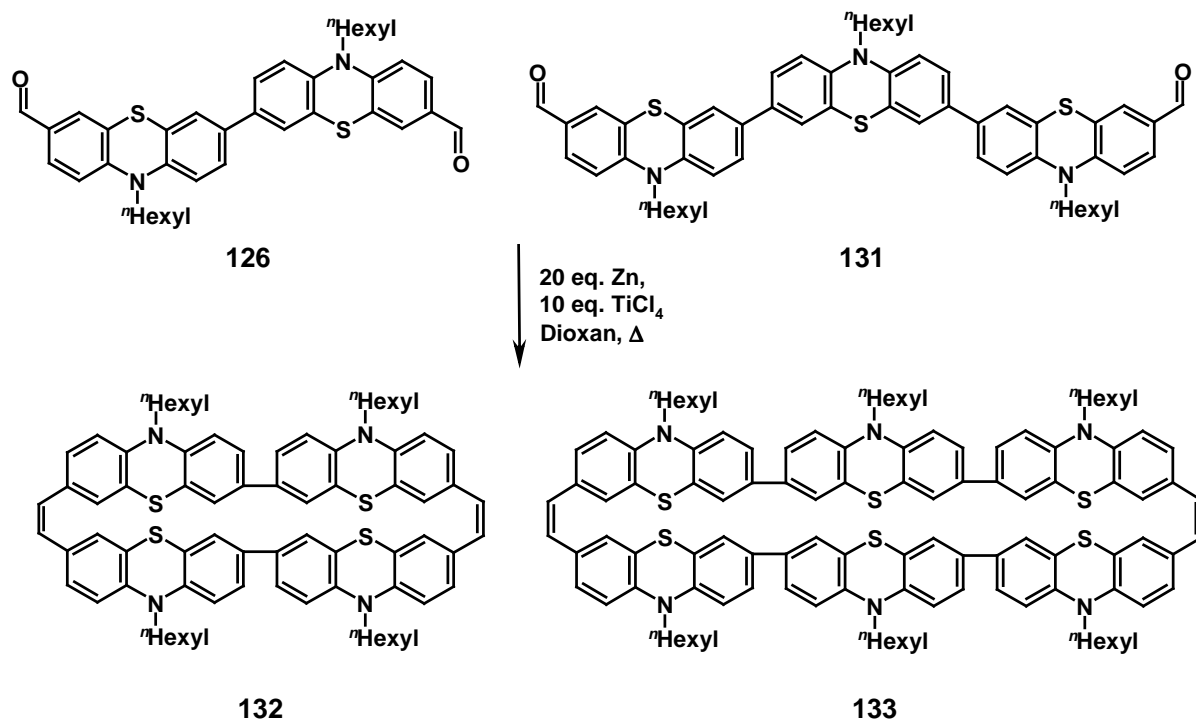
**Schema 1.3:** Synthese naphthalin- und acenaphthalinverbrückter Phenothiazin-Diaden **117** und **118**.

Wie erwartet kommt es in den naphthalin- und acenaphthalinverbrückten Phenothiazin-Systemen **117** und **118** erneut zu einer separaten Erstoxidation. Anhand der Differenz der Halbstufenpotentiale erscheint eine extensive Delokalisierung der radikalionischen Spezies

durch transannulare Wechselwirkungen der  $\pi$ -Orbitale als nicht sehr wahrscheinlich. Allerdings weist die im Vergleich zu den Cyclophanen größere Differenz der Halbstufenpotentiale auf die stärkere Coulomb-Wechselwirkung der konformativ fixierten Phenothiazin-Einheiten hin. Somit befinden sich diese Systeme schon an der Grenze zwischen Klasse II- und Klasse III-Systemen nach Robin und Day.

Interessante Ergebnisse zeigten die Kristallstrukturen der unterschiedlich verbrückten Phenothiazinophane **107a**, **110a** und **116**. Die einzelnen Moleküle ordnen sich in einer pseudo hexagonal dichtesten Packung zueinander an. Auf Grund der vielversprechenden elektrochemischen Eigenschaften und günstigen Festkörperstruktur könnten diese Cyclen neuartige Lochtransportmaterialien für OFETs darstellen. Erste „time of flight“-Messungen wurden in Zusammenarbeit mit PD Dr. Jens Pflaum, Universität Stuttgart, durchgeführt. Diese zeigen, dass es in Verbindung **116** schon nach kurzer Zeit zu einem Einfangen der induzierten Ladungsträger im Kristall kommt. Durch ein verbessertes Kristallisationsverfahren könnten mögliche Defektstellen im Kristall und dadurch das Einfangen der Ladungsträger vermieden werden.

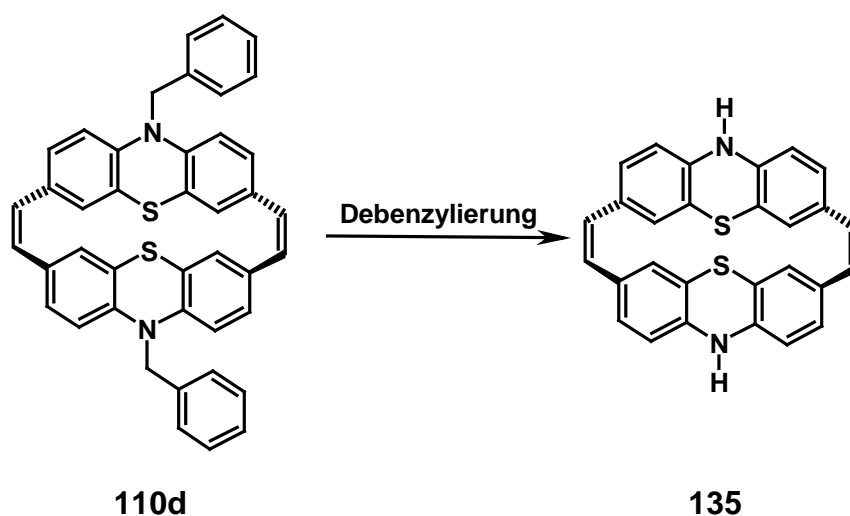
Des Weiteren wurde versucht dimere und trimere Phenothiazin-Carbaldehyde **126** und **131** in einer *McMurry*-Reaktion umzusetzen (Schema 1.4).



**Schema 1.4:** *McMurry*-Reaktion mit oligomeren Phenothiazincarbaldehyden.

Mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie konnten die dimeren oligomeren Phenothiazin-Cyclen **132** und **133** nachgewiesen werden. Auf Grund des Elektronenreichtums dieser Verbindungen kommt es zur sofortigen Oxidation der Cyclen, so dass eine Untersuchung mittels elektrochemischen Methoden nicht durchgeführt werden konnte.

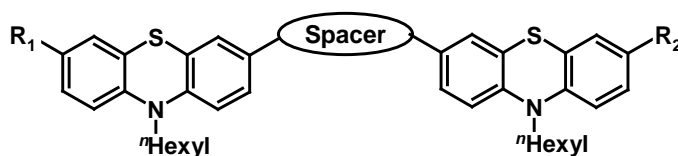
Um neuartige Phenothiazinophan-Bausteine zu synthetisieren, wurde der *N*-benzylierte Phenothiazin-Cyclus **110d** aufgebaut. Nach erfolgter Synthese sollte die Schutzgruppe abgespalten werden (Schema 1.5).



**Schema 1.5:** Schematische Darstellung der Debenzylierung.

Trotz zahlreicher Versuche gelang es nicht, den debenzylierten Phenothiazin-Baustein **135** erfolgreich zu isolieren. MALDI-TOF-Analysen deuten darauf hin, dass es zuerst zur Hydrierung des Phenothiazinophans **110d** und anschließend zur Abspaltung der Benzylschutzgruppe kommt.

Neben cyclischen Phenothiazin-Derivaten wurden  $\pi$ - und  $\sigma$ -System verbrückte Phenothiazin-Diaden und -Triaden über verschiedene Kupplungsreaktionen synthetisiert (Tabelle 1.1).

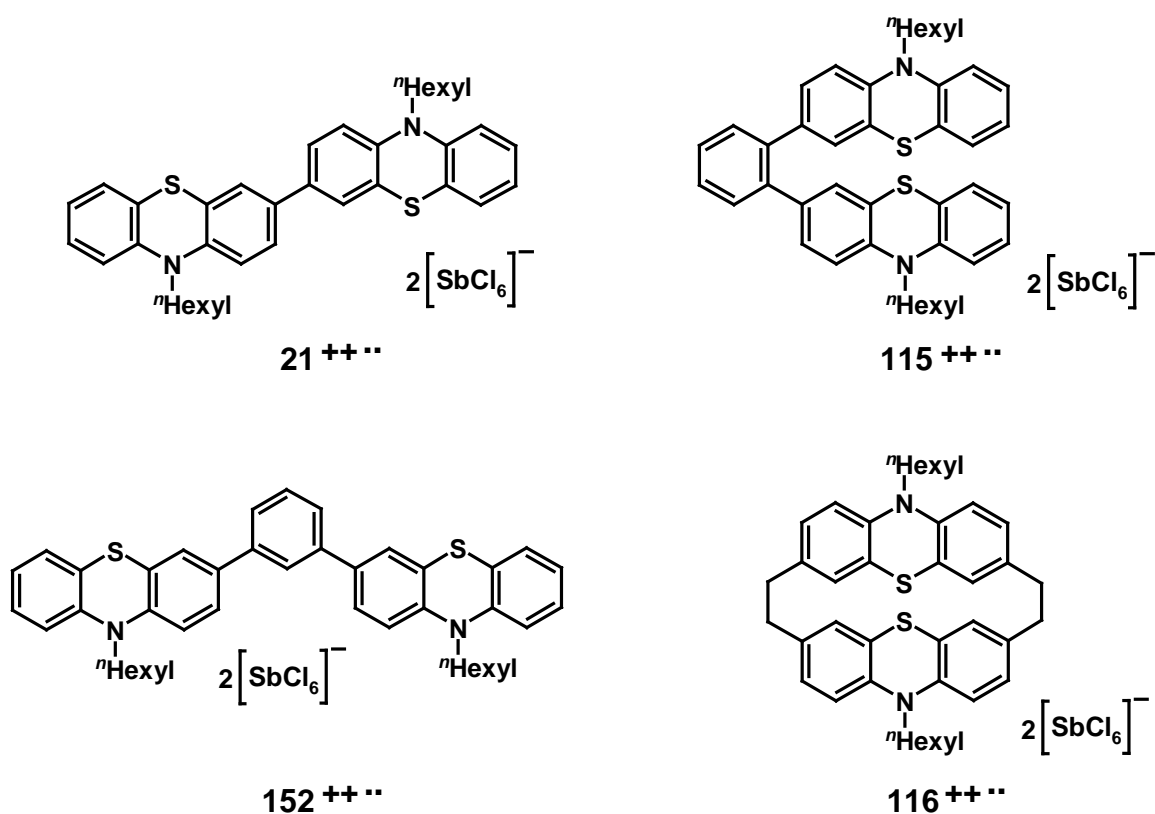
**Tabelle 1.1:**  $\pi$ - und  $\sigma$ -System-verbrückte oligomere Phenothiazin-Systeme.

Nr.	136	141	144	145	146	148	149
Spacer							
R <sub>1</sub>	H	H	CHO	CHO	H	H	H
R <sub>2</sub>	H	H	H	CHO	H	H	H

Alle synthetisierten Verbindungen wurden mittels UV/Vis-Spektroskopie und cyclovoltammetrischen Methoden untersucht und die Ergebnisse mit quantenmechanischen Ergebnissen verglichen. In Verbindung **136** findet durch die Orthogonalisierung der Phenothiazin-Körper zu den Phenylen-Spacern keine elektrochemische Kommunikation zwischen den Phenothiazin-Einheiten statt. In der bithiophenverbrückten Phenothiazin-Diade **141** kann nur noch eine schwache elektrochemische Wechselwirkung beobachtet werden. In den alken- und alkinverbrückten Phenothiazin-Diaden **146**, **144** und **145** zeigen kristallographische Untersuchungen, dass es zu einer Aufweitung des Faltwinkels in den Phenothiazin-Einheiten kommt. Auch hier findet die Erstoxidation getrennt statt. Im Festkörper der alkenverbrückten Phenothiazin-Diade **146** kommt es zu einer regelmäßigen Stapelung der Phenothiazin-Einheiten. Dabei beträgt der Molekülabstand im Festkörper von **146** nur 4-5 Å. Durch Wahl einer geeigneten verbrückenden Einheit können somit die elektronischen Eigenschaften der Phenothiazin-Derivate gezielt modifiziert werden.

Schließlich wurden von Verbindung **21**, **115**, **152** und **116** gezielt Bis(radikalkationen) hergestellt, um so einen Einblick in die elektronische Struktur dieser Verbindungen zu erhalten (Abb. 1.1).





**Abb. 1.1:** Synthetisierte Bis(radikalkation)-Salze  $21^{++\cdot\cdot}$ ,  $115^{++\cdot\cdot}$ ,  $152^{++\cdot\cdot}$  und  $116^{++\cdot\cdot}$ .

Elementaranalysen und UV/Vis-Experimente bestätigen die Bildung der bis(radikalkationischen) Phenothiazin-Verbindungen. Mit Hilfe quantenmechanischer Methoden wurde untersucht, ob es sich bei den bis(radikalkationischen) Phenothiazin-Systemen um Triplett- oder Singulett-Grundzustände handelt. Dabei zeigen die Energieunterschiede, dass die Singulett-Zustände energetisch geringfügig begünstigt sind.

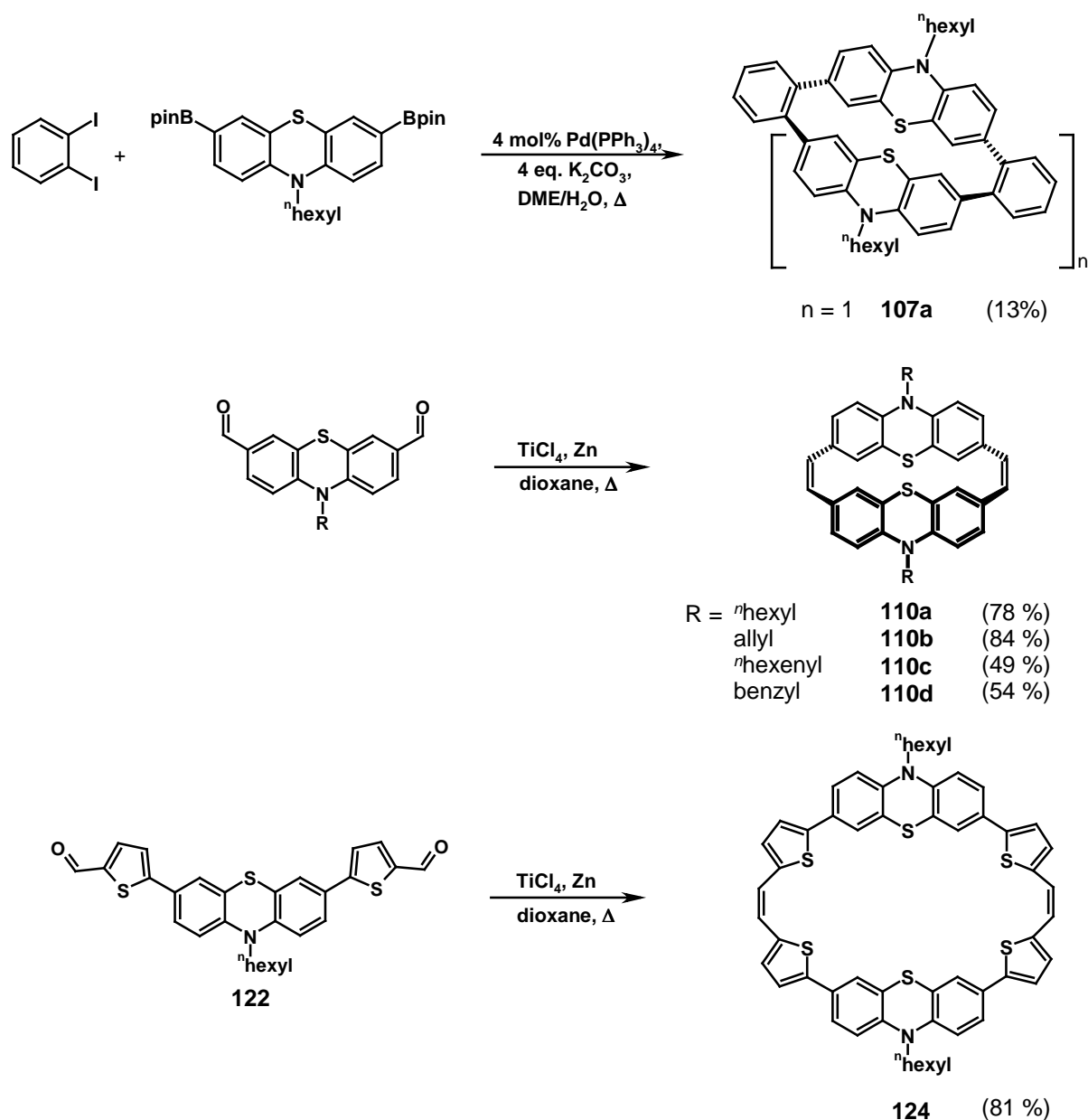
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es gelungen ist einen Zugang zu neuartigen Phenothiazinophanen, die als Lochtransportmaterialien eingesetzt werden könnten, zu entwickeln. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass unterschiedlich verbrückte Phenothiazin-Oligomere mit modifizierbaren elektronischen Eigenschaften leicht zugänglich sind. Schließlich konnte ein Einblick in die elektronische Struktur oxidierter cyclischer und acyclischer Phenothiazin-Systeme gegeben werden.

## 1.2 Summary

One of the main parts of this thesis is the synthesis and characterization of the structures and electronic properties of new phenothiazinophanes.

These cyclic phenothiazine systems were synthesized by two different coupling reactions (*Suzuki* and *McMurry* coupling).

Phenylene bridged phenothiazinophane **107a** was synthesized by *Suzuki* reaction. The synthesis of ethenylene bridged phenothiazinophanes **110a-d** and **124** could be easily achieved by *McMurry* coupling (scheme 1.1).

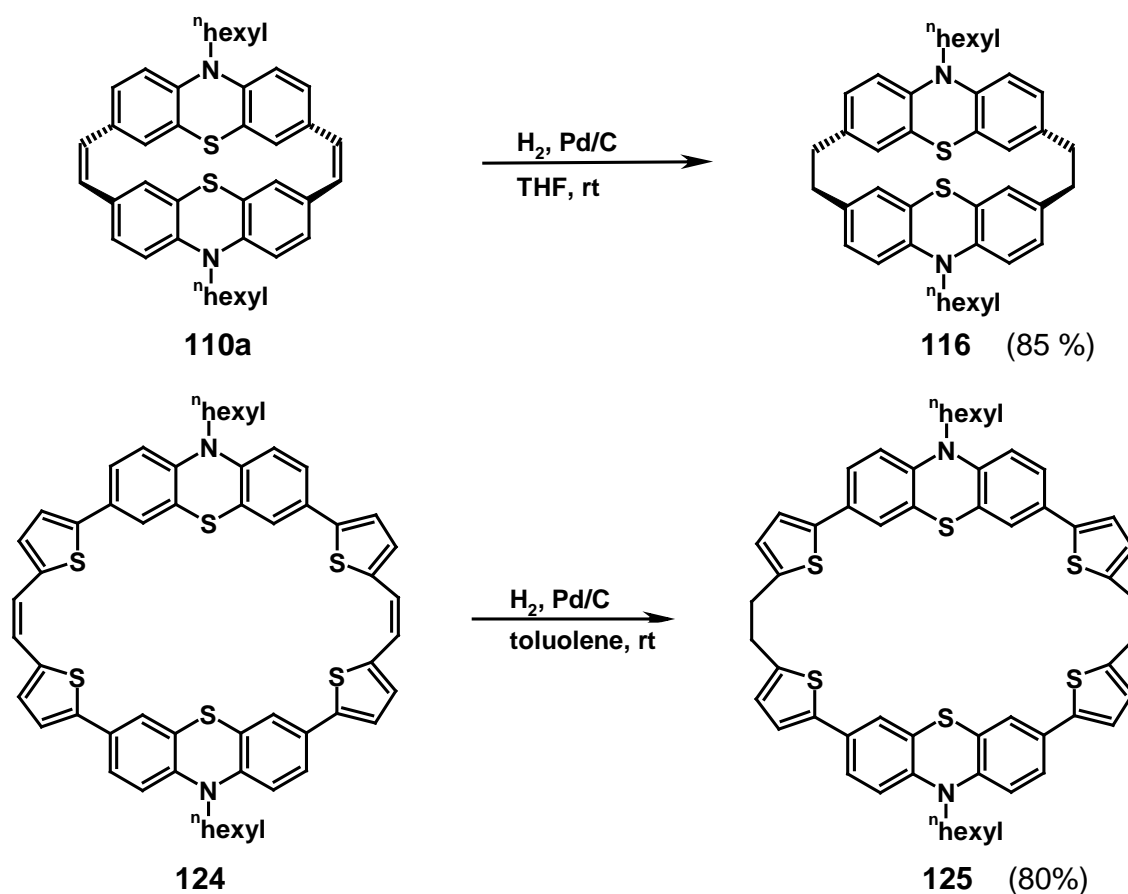


**scheme 1.1:** Syntheses of phenylene and ethenylene bridged phenothiazinophanes **107a**, **110a-d** and **124**.

The electronic properties of all phenothiazinophanes were investigated by cyclovoltammetry and UV/Vis spectroscopy. Compounds **107a** and **110a-d** reveal a separate first oxidation potential of both phenothiazinyl moieties. This might be the consequence of a “through-bond” or “through-space” interaction between the phenothiazinyl moieties. Due to relatively small peak separation  $\Delta E$  an extensive intramolecular delocalisation of the radical cation can be excluded. The electronic communication and, thus, the separate first oxidation can be deduced from a combination of  $\sigma$ - $\pi$ -, “through-bond” and Coulomb interactions of the radical ion specimen. The latter is apparently plausible as a consequence of the close spatial proximity of both phenothiazinyl units.

The cyclic voltammogram of **124** showed a more complex electronic behaviour. The crystal structure of **124** reveals coplanarity of the phenothiazinyl and thiophene units to each other. This indicates a broad  $\pi$ -system in **124**, which could be responsible for the complex electrochemical behaviour.

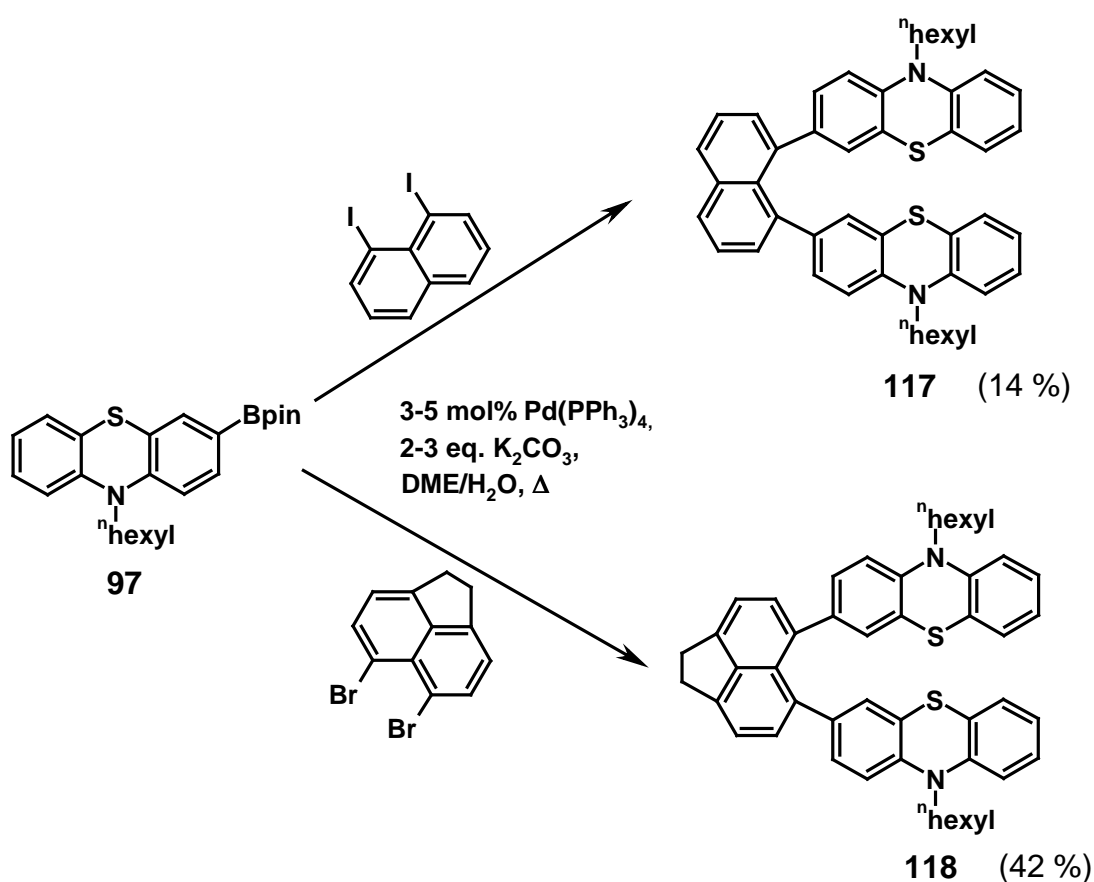
For further electronic modulation of the bridging unit both phenothiazinophanes, **110a** and **124**, were hydrogenated (scheme 1.2).



**scheme 1.2:** Hydrogenation of compound **110a** and **124**.

Further cyclovoltammetric studies of **116** and **125** revealed again a separate first oxidation step. A cathodic shift of the peak potential can be observed, which points out the electron donating substituent effect of the bridge. In addition for hydrogenated phenothiazinophanes  $\sigma$ - $\pi$ -“through-bond” interactions are seemingly important. Favoured by conformational flexibility electrostatic interactions between the phenothiazinyl units have to be taken into account as well.

Finally, the obtained results were compared with other systems where both phenothiazinyl units are in spatial close proximity. For this reason naphthalene bridged phenothiazinyl dyads **117** and **118** were synthesized by *Suzuki* coupling (scheme 1.3).



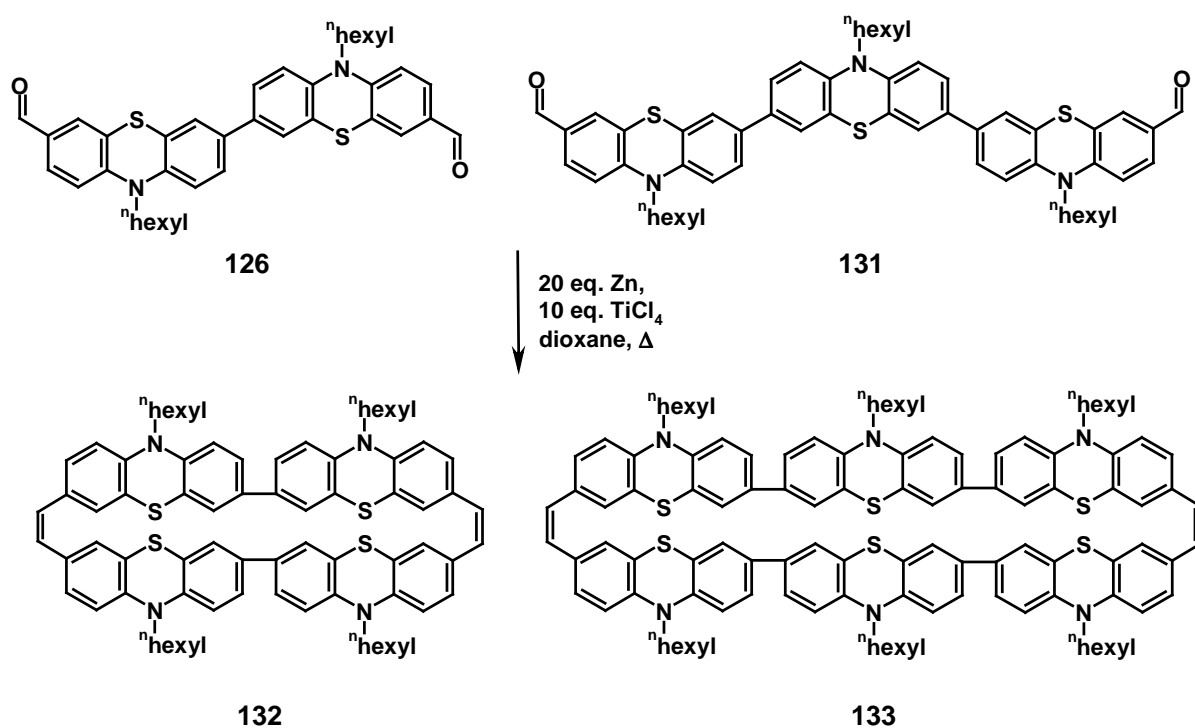
**scheme 1.3:** Syntheses of naphthalene and acenaphthalene bridged phenothiazinyl dyads **117** and **118**.

As a consequence of the difference of the half wave potentials an extensive delocalisation of the radical ion specimen by transannular  $\pi$ -orbital interaction does not appear to be likely. However, in comparison to the cyclophanes the larger peak separation can be attributed to stronger Coulomb interactions between the conformationally locked phenothiazinyl units.

Therefore, these systems can be considered as border line cases between Robin-Day class II and class III systems.

Consideration of the crystal structure of **107a**, **110a** and **116** shows a pseudo hexagonal packing of the molecules. Due to the interesting electrochemical behaviour and favourably solid state structure, these phenothiazinophanes could serve as new hole transport materials in OFETs. First of all, “time of flight”-measurements were carried out in cooperation with PD Dr. Jens Pflaum, University of Stuttgart. Shortly after injecting charges in the crystal, holes and electrons are trapped. This behaviour could be avoided by special crystallisation techniques.

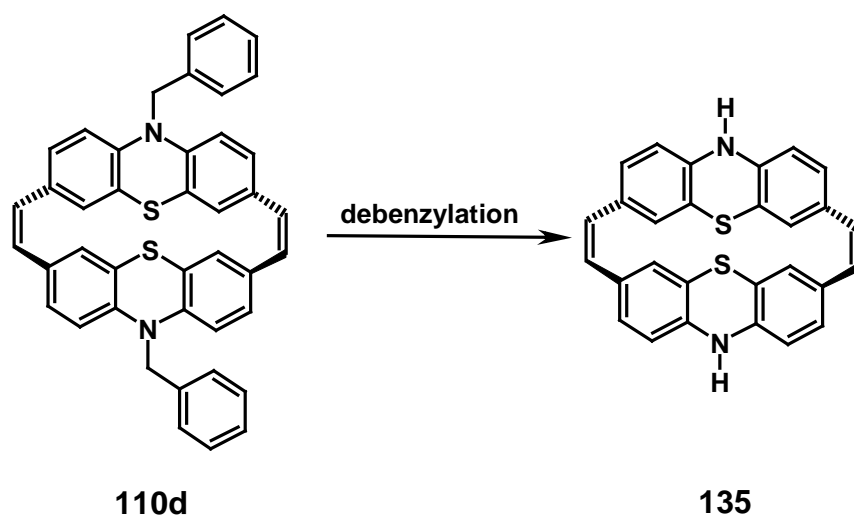
Furthermore dimeric and trimeric phenothiazinyl carbaldehyds **126** and **131** are accessible by *McMurry* coupling (scheme 1.4).



**scheme 1.4:** *McMurry* coupling with oligomeric phenothiazinyl carbaldehyds.

MALDI-TOF mass spectrometry showed the formation of dimeric oligomeric phenothiazinophanes **132** and **133**. Both systems are very electron-rich and oxidized subsequently after isolation. Due to this fact, no electrochemically investigation could be realised.

For the preparation of new phenothiazinophane building blocks *N*-benzylic phenothiazinophane **110d** was synthesized. After synthesis of **110d** both protecting groups should be removed (scheme 1.5).

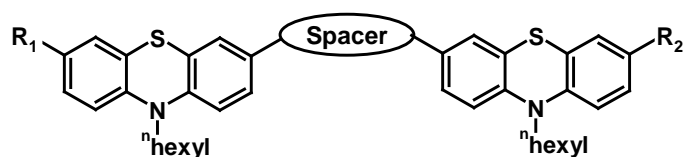


**scheme 1.5:** Synthesis of new phenothiazinophane building blocks **135**.

After numerous experiments, compound **135** could not be isolated. MALDI-TOF spectrometry indicates that first both double bonds are hydrogenated, followed by a deprotection of the phenothiazinophane **110d**.

In addition to cyclic phenothiazinyl derivatives different  $\pi$ - and  $\sigma$ -system bridged oligomeric phenothiazinyl compounds were synthesized by different cross coupling reactions (table 1.1).

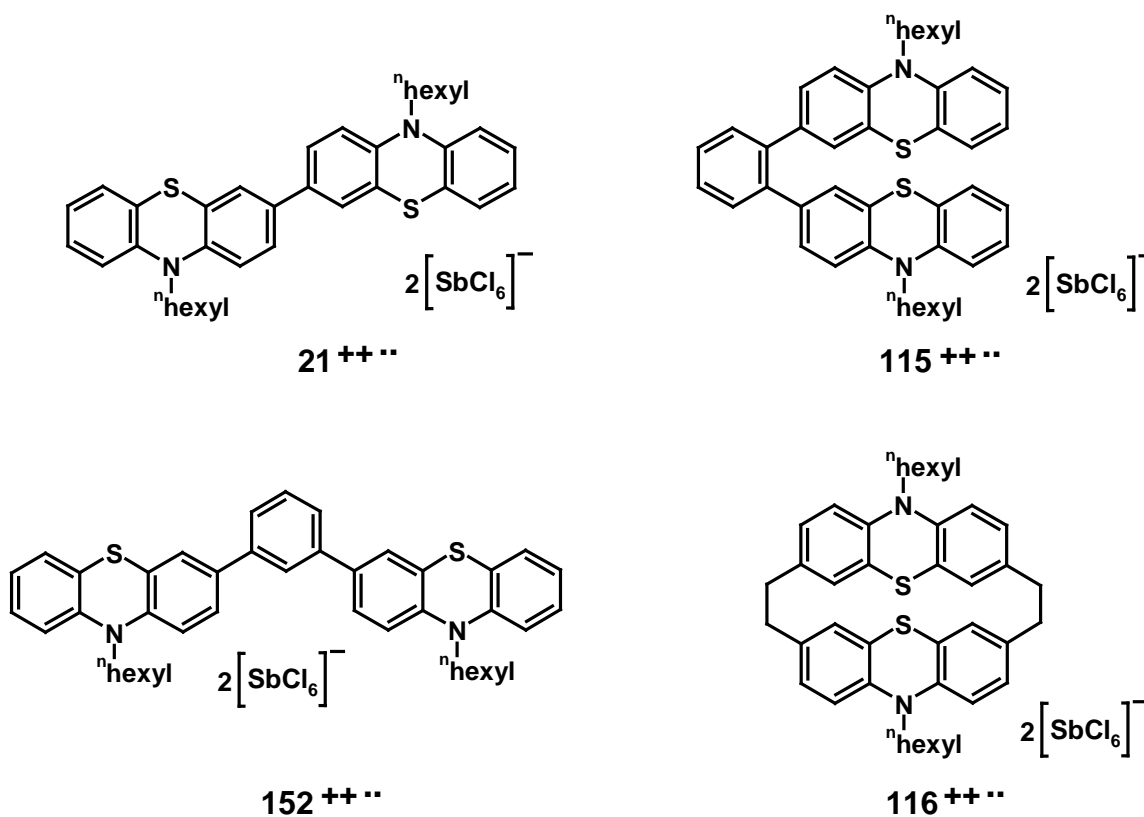
**table 1.1:**  $\pi$ - and  $\sigma$ -system bridged phenothiazinyl compounds.



Nr.	136	141	144	145	146	148	149
Spacer							
R <sub>1</sub>	H	H	CHO	CHO	H	H	H
R <sub>2</sub>	H	H	H	CHO	H	H	H

All compounds were investigated by UV/Vis spectroscopy and cyclic voltammetry. The results were compared with quantum mechanical calculated data. In **136** all phenothiazinyl moieties are electronically decoupled, as a consequence of the orthogonality between the *o*-phenylene bridge and phenothiazinyl units. The bithiophene bridged phenothiazinyl dyad **141** showed only a very weak electronic coupling. The X-ray structure analysis of alkene and alkine bridged phenothiazinyl dyads **146**, **144** and **145** showed an enlargement of the folding angle, which could be caused by packing effects in the crystal. Cyclovoltammetric studies of compound **146**, **144** and **145** revealed a separate first oxidation step. The solid structure of the alkene bridged phenothiazinyl dyad **146** showed a well ordered structure with an interaryl distance between the single molecules of only 4-5 Å. Hence, by appropriate choice of the bridging unit one can modify the electronic properties of these phenothiazinyl derivatives.

Finally, several phenothiazinyl compounds **21**, **115**, **152** and **116** were transformed into bis(radicalcationic) species to investigate the electronic structure of oxidized phenothiazinyl derivatives (figure 1.1).



**fig. 1.1:** Synthesized phenothiazinyl bis(radicalcationic) salts **21<sup>++••</sup>**, **115<sup>++••</sup>**, **152<sup>++••</sup>** and **116<sup>++••</sup>**.

Elemental analysis and UV/Vis spectroscopy confirm the structure of phenothiazinyl diradical salts. Quantum mechanical calculations were performed to distinguish between triplet and singlet ground state. Energetically, the singlet states are slightly favoured.

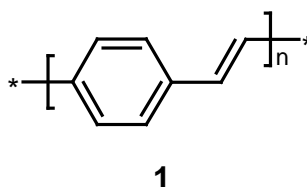
In summary, an easy access to different phenothiazinyl cyclophanes could be established, which may act as potential candidates for new hole transport materials. Additionally, different bridged phenothiazinyl oligomers with tunable electronic properties have been synthesized in a very straightforward way. Finally, the electronic structure of bis(radicalcationic) cyclic and acyclic phenothiazinyl compounds was elucidated.



## 2 Einleitung und Aufgabenstellung

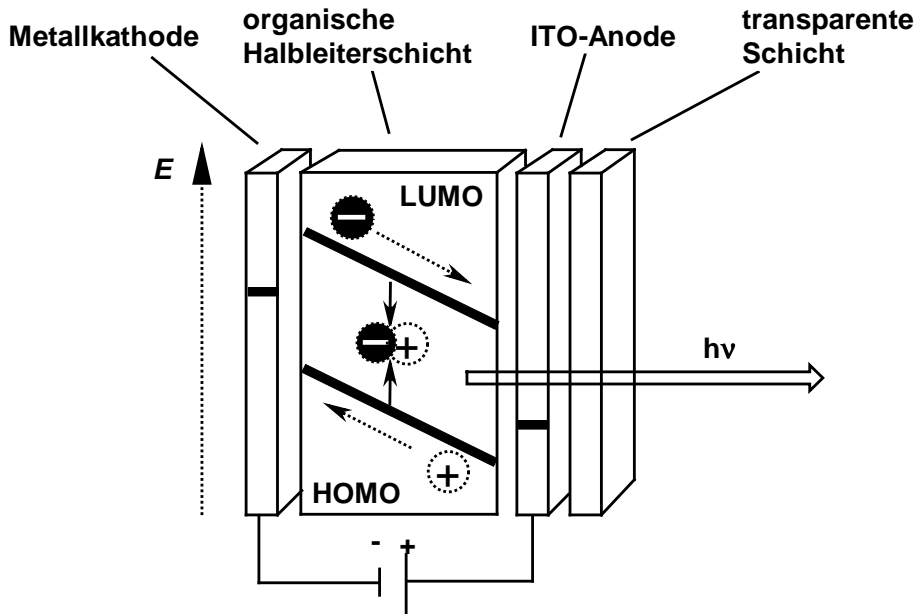
Organische Moleküle als Bausteine für elektronische Bauelemente zu verwenden sind immer wichtiger geworden. Bereits 1974 entwickelten *A. Aviram* und *M. A. Ratner* den ersten molekularen Gleichrichter.<sup>[1]</sup> Kurze Zeit später im Jahr 1977 entdeckten *Heeger*, *Shirakawa* und *MacDiarmid*, dass die elektrische Leitfähigkeit von Polyacetylen (PA) bemerkenswert ansteigt, wenn dieses starken Oxidationsmitteln ausgesetzt wird.<sup>[2]</sup> Seit diesen fundamentalen Entdeckungen stellt die „molekulare Elektronik“ ein attraktives Forschungsgebiet der Chemie dar.

Der Einsatz von Molekülen als elektronische Elemente bietet zahlreiche Vorteile.<sup>[3]</sup> Zum Beispiel ist der Einsatz von Molekülen kostengünstig, da organische Materialien sich leicht verarbeiten lassen und geringe Produktionskosten verursachen. Außerdem besitzen elektronische Bauelemente ein viel geringeres Gewicht und sind biegsam im Vergleich zu ihren anorganischen Vertretern.<sup>[4]</sup> In der Literatur findet man zahlreiche Beispiele, die sich mit der Anwendung von Molekülen als Leiter beschäftigen.<sup>[5]</sup> Eine weitere wichtige Entdeckung machte die Arbeitsgruppe von *Friend*.<sup>[6]</sup> Sie entdeckten in den 90er Jahren, dass beim Anlegen eines elektrischen Felds an Poly(*para*-phenylenvinylen) (PPV, **1**) Licht emittiert wird (Abb. 2.1).



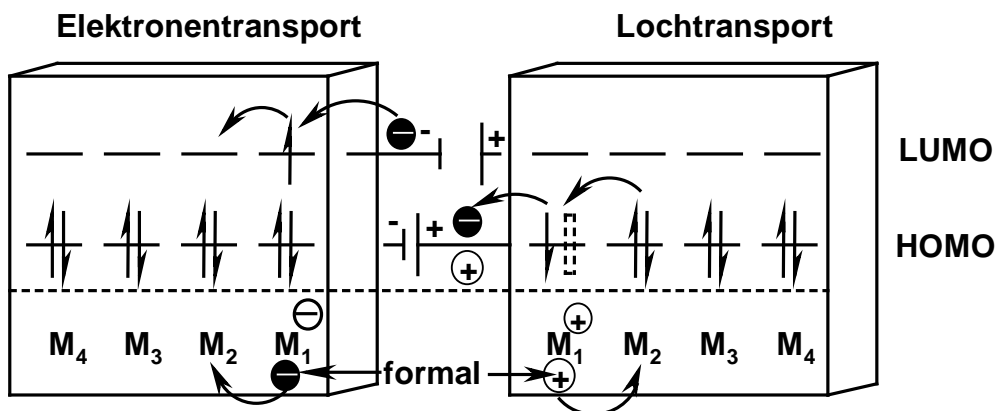
**Abb. 2.1:** Struktur von Poly(*para*-phenylenvinylen) (PPV).

Die Entdeckung lichtemittierender Halbleiter führte zur Entwicklung organischer Leuchtdioden, so genannte OLEDs („organic light emitting diodes“). OLEDs haben gegenüber LCDs („liquid crystal diodes“) den Vorteil, dass sie auch in sehr kleiner Dimensionierung präpariert werden können. Sie sind selbst emittierend und brauchen folglich keine Hintergrundbeleuchtung, was stromsparend ist. OLEDs verfügen über eine hohe Auflösung, schnelle On-Off-Wiederholungsfrequenz und gute Farbechtheit. Außerdem besitzen sie hohe Quantenausbeuten, sind biegsam und der Abstrahlwinkel ist größer. Ein weiterer Vorteil sind die geringeren Produktionskosten.<sup>[7]</sup> Abb. 2.2 zeigt den Aufbau einer einfachen OLED.



**Abb. 2.2:** Schematischer Aufbau einer einfachen OLED.

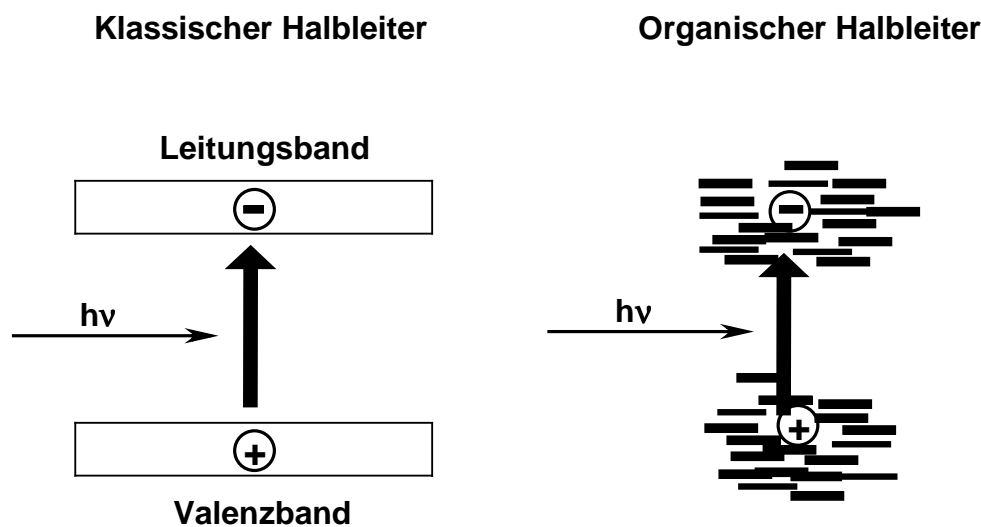
Eine OLED besteht aus einer Metallkathode, einer organischen Halbleiterschicht, einer Indium-Zinn-Oxid-Anode (ITO, „indium-tin-oxide“) und aus einer transparenten Schicht, die entweder aus Glas oder aus transparentem Kunststoff hergestellt wird. Beim Anlegen einer Spannung werden Elektronen in die organische Halbleiterschicht injiziert, woraufhin Radikalanionen gebildet werden. Diese Elektronen wandern durch diese Schicht, bis sie auf ein „elektronisches Loch“ treffen. Aus der organischen Halbleiterschicht werden Elektronen an die Anode abgegeben, wodurch ein Radikalkation resultiert, das durch das benachbarte Molekül neutralisiert wird. Dadurch wandern die „Löcher“ zur Kathode und die Elektronen in Richtung Anode (Abb.2.3).



**Abb. 2.3:** Darstellung des prinzipiellen Ladungstransports in OLEDs.

Die Leitfähigkeit der organischen Halbleiter kann auf zwei Arten beschrieben werden. Das erste Modell orientiert sich am klassischen Bändermodell. Während man bei Ethylen die Energien zwischen dem bindenden  $\pi$ -Molekülorbital und dem anti-bindendem  $\pi^*$ -Molekülorbital noch exakt unterscheiden kann, verschmieren die Grenzen zwischen den einzelnen Orbitalen, je länger die konjugierte Kette wird. In polymeren Verbindungen liegen dann Orbitalbänder vor, die den Leitungsbandern der anorganischen Materialien entsprechen. Dabei kann ebenfalls zwischen Leiter, Halbleiter und Isolator unterschieden werden, je nachdem wie groß die Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband ist.

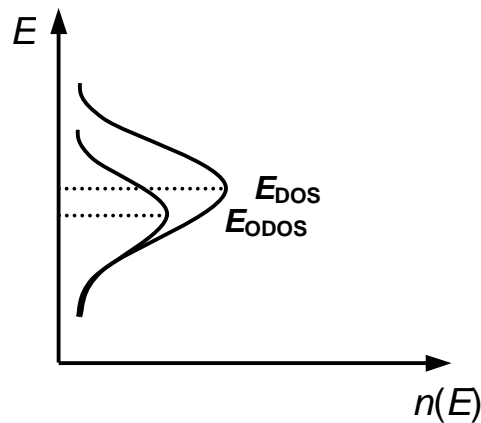
Allerdings ist das Bändermodell auch mit Schwächen behaftet. Die Moleküle sind im Kristall zueinander nicht regelmäßig angeordnet, da zwischen den Molekülen nur *van der Waals*-Wechselwirkungen wirksam sind. Dadurch wird die Bildung von Orbitalbändern auf Grund der unregelmäßigen Anordnung im Kristall und den vergrößerten Gitterabständen verhindert. Folglich liegen in den organischen Halbleitern nur lokal schmale Bänder vor, zwischen denen große Bandlücken bestehen (Abb. 2.4).



**Abb. 2.4:** Vergleich zwischen klassischem anorganischen und organischen Halbleiter.

In amorphen organischen Strukturen ist die Bänderstruktur dagegen vollkommen aufgehoben, so dass jedes Molekül einen lokalen Platz im Kristall einnimmt. Anstelle von Valenz- und Leitungsband können nun die Energieniveaus der höchst besetzten Molekülorbitale (HOMO, highest occupied molecular orbital) bzw. der niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale (LUMO, lowest unoccupied molecular orbital) betrachtet werden. Diese lokalen Transportzustände unterscheiden sich in ihren Energien auf Grund der unterschiedlichen räumlichen Position geringfügig, was mit einer Gaußverteilung der energetischen Zustände beschrieben werden kann (DOS, „density of states“).<sup>[8]</sup> Der

Ladungstransport erfolgt durch Wanderung der injizierten Ladungsträger von Molekül zu Molekül, d.h. von einer Transportschicht zur nächsten, was allgemein als Hüpfprozess („hopping“) bezeichnet wird. Dieses „hopping“ erfolgt so lange, bis die Ladungsträger keine energetisch günstigeren Zustände mehr in ihrer Nachbarschaft finden. Die nun besetzten Zustände können erneut mit einer Gaußverteilung (ODOS, „occupational density of states“) beschrieben werden. Die Energiedifferenz zwischen den Zustandsdichten entspricht der zum Ladungstransport notwendigen Aktivierungsenergie (Abb. 2.5).<sup>[9]</sup>

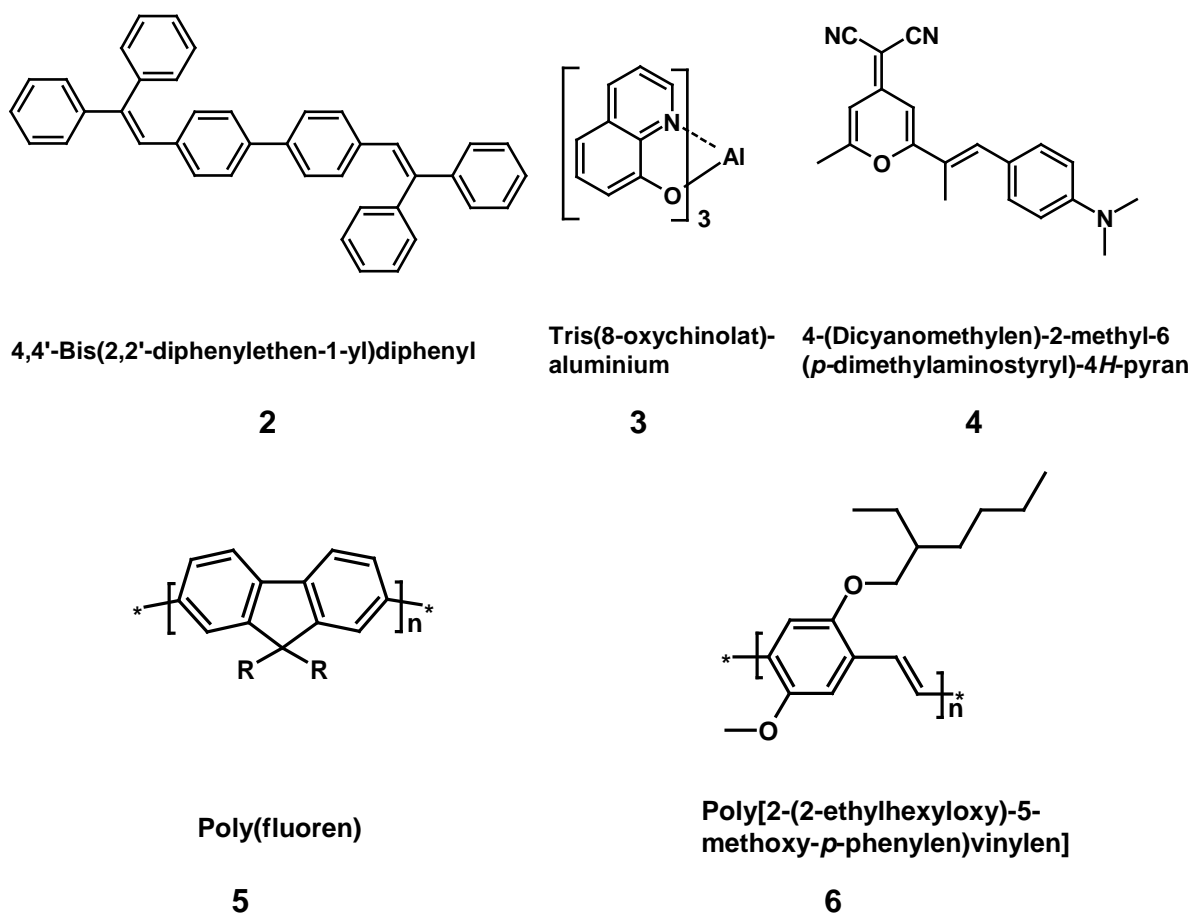


**Abb. 2.5:** Schematische Darstellung der Gaußverteilung der verschiedenen Zustände (DOS und ODOS). Mit  $n(E)$  = Zustandsdichte,  $E_{\text{DOS}}$  = Energie bei der größten Dichte der Transportzustände,  $E_{\text{ODOS}}$  = Energie bei der größten Dichte der besetzten Zustände.

Um eine Leitfähigkeit in organischen Materialien zu erreichen, ist die Umsetzung mit einem Oxidations- oder Reduktionsmittel notwendig. In Analogie zur Halbleitertechnologie bezeichnet man diesen Vorgang als „Dotieren“ („doping“).<sup>[5,10]</sup> Dadurch werden Ladungsträger im Valenz- oder Leitungsband erzeugt.

In OLEDs startet man dagegen den so genannten „hopping“-Prozess, der schließlich zur Rekombination von negativen und positiven Ladungsträgern führt, beim Anlegen einer Spannung. Dabei kommt es zur Bildung eines energetisch angeregten Zustands, dem Exciton. Unter Emission von Licht kann das Exciton in den Grundzustand relaxieren.<sup>[11]</sup>

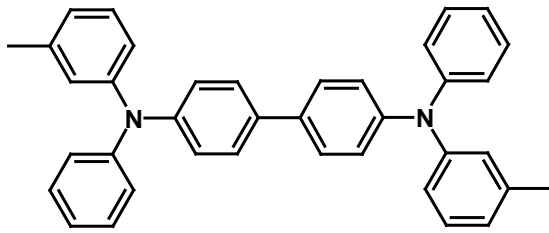
Die Farbe der Lichtemission von OLEDs kann durch das jeweils eingesetzte Material in der Emitterschicht eingestellt werden. Dabei können entweder einzelne Moleküle oder polymere Materialien eingesetzt werden (Abb. 2.6).<sup>[7,12]</sup>



**Abb. 2.6:** Verschiedene Halbleitermaterialien.

In Mehrschichten-OLEDs sind zwischen Kathode und Anode eine Elektronentransportschicht, eine Emissionsschicht und eine Lochtransportschicht eingebaut. Durch Verwendung unterschiedlicher Ladungstransportmaterialien kann eine optimale Beweglichkeit der Ladungsträger bewerkstelligt werden (Abb. 2.7).<sup>[13]</sup>

**Lochtransportmaterialien**

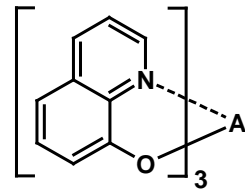


*N,N'*-Diphenyl-*N,N'*-bis(*m*-tolyl)-  
1,1'-biphenyl-4,4'-diamin

TPD

7

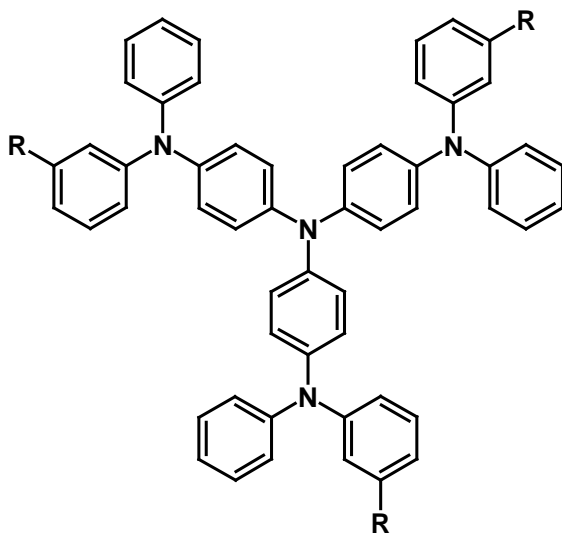
**Elektronentransportmaterialien**



Tris(8-oxychinolat)aluminium

Alq<sub>3</sub>

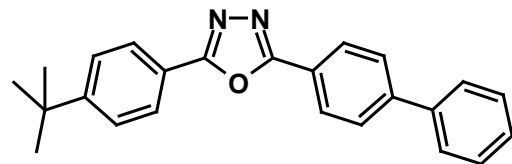
3



*m*-Methyl-tris(diphenylamin)-  
triphenylamin

MTDATA

8



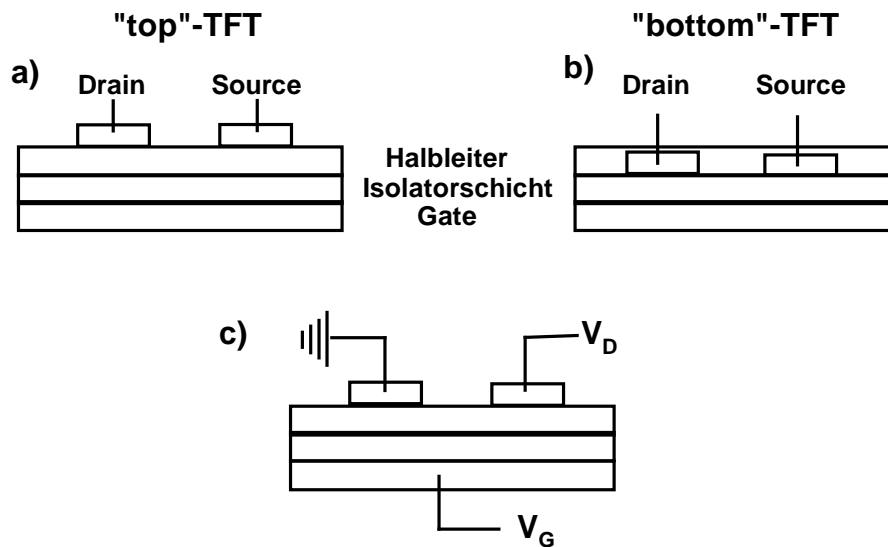
(2(4-Biphenyl)-5-(4-*tert*-butylphenyl)-  
1,3,4-oxadiazol)

PBD

9

**Abb. 2.7:** Verschiedene Elektronen- und Lochtransportmaterialien.

Eine weitere Verwendung organischer Halbleiter sind organische Feldeffekttransistoren (OFET, „organic field effect transistor“). Dabei handelt es sich um spannungsgesteuerte Schalter, die dazu dienen, Strom an- und auszuschalten oder zu verstärken.<sup>[14]</sup> Die am häufigsten eingesetzten OFETs sind Dünnschichttransistoren (TFT, „thin film transistor“). In der Praxis kommen zwei verschiedene Transistoren, die sich durch die Bauweisen unterscheiden, zum Einsatz (Abb. 2.8).

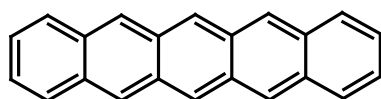


**Abb. 2.8:** Schematischer Aufbau von „top“- oder „bottom“-TFT (a bzw. b) und TFT mit Anschlüssen (c).

In der „top“-Konfiguration (a), Abb. 2.8) wird zuerst die Halbleiterschicht auf die Isolatorschicht aufgebracht und anschließend die Metallelektroden angebracht. Bei der „bottom“-Konfiguration werden zuerst die Metallelektroden an der Isolatorschicht befestigt. Anschließend wird die Halbleiterschicht aufgetragen. Durch Anlegen einer Spannung ( $V_G$ ) am Gate werden Ladungsträger in die Halbleiterschicht injiziert. Die Ladungsträger wandern dabei in Abhängigkeit der Spannung ( $V_D$ ), die zwischen Source und Drain vorherrscht. Auf Grund der erhöhten Anzahl an Ladungsträgern steigt der Strom zwischen Source und Drain an. Je nachdem ob eine Spannung am Gate anliegt oder nicht kann man den Transistor an- bzw. ausschalten.<sup>[15]</sup>

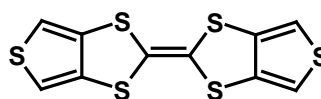
Die am häufigsten verwendeten Ladungsträgermaterialien sind Lochtransportmaterialien wie z. B. Pentacen **10**.<sup>[16]</sup> Die Ladungsträgermobilität  $\mu_h$  in Pentacen erreicht Werte von  $1.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . In Polyhexylthiophen **11** wurden Ladungsträgermobilitäten von  $\mu_h = 0.01\text{-}0.04 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  registriert.<sup>[17]</sup> Hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten können vor allem in Einkristallen beobachtet werden. In Dithiophen-Tetrathiafulvalen-Einkristallen **12** findet man Mobilitäten von  $\mu_h = 1.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .<sup>[18]</sup> In Rubren **13** wurden sogar Ladungsträgerbeweglichkeiten von  $\mu_h = 8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  festgestellt (Abb. 2.9).<sup>[19]</sup>

„thin-film“-OFET

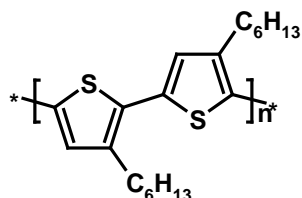


10

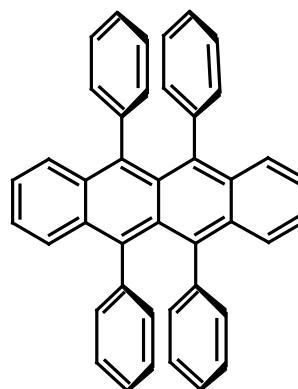
„single crystal“-OFET



12



11

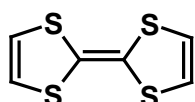


13

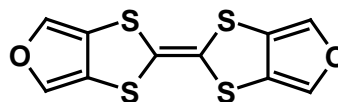
**Abb. 2.9:** In OFETs eingesetzte Lochtransportmaterialien.

Eine Voraussetzung zum Erreichen hoher Ladungsträgermobilitäten ist eine gleichmäßige Orientierung der Moleküle untereinander. So sollten sie möglichst parallel zueinander und zu der Isolator- und Gate-Schicht ausgerichtet sein. Der effizienteste Ladungstransport findet in Richtung der  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung, also parallel zu den Molekülen, statt.<sup>[15]</sup>

Eine optimale Packung im Kristall kann durch *intra*- und *intermolekulare* Wechselwirkungen erfolgen. Diese Eigenschaft der optimalen Kristallpackung erfüllen vor allem schwefelhaltige Polymere. Ein wichtiger Vertreter ist das Tetrathiafulvalen (TTF) (**14**) (Abbildung 2.4).<sup>[20]</sup> Wird an TTF ein Ringsystem anneliert (Abb. 2.10), so resultiert für **15** eine planare Struktur.



14



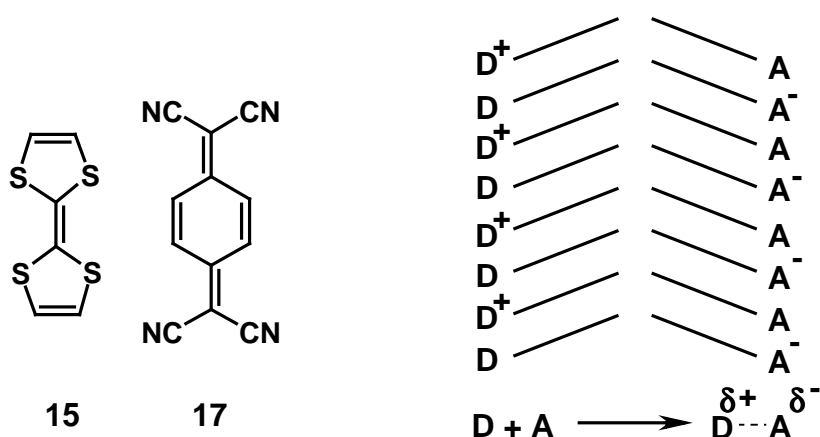
15

**Abb. 2.10:** TTF **14** und planares Bisfuran-thiophen **15**.

Infolge der  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung ordnen sich die Moleküle stapelweise im Kristallgitter an. Durch diese  $\pi$ -Stapelung kann es zur Überlappung der  $\pi$ -Orbitale und dadurch zur Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen kommen. Solche polymeren Materialien, die durch intermolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung gebildet werden, besitzen eine richtungsabhängige

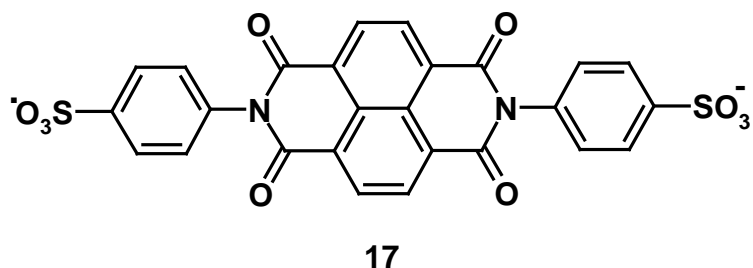


(anisotrope) Leitfähigkeit.<sup>[21]</sup> Die  $\pi$ -Stapel-Bildung ist schon länger bekannt. So bilden vor allem ionische Radikale und gemischte Verbindungen aus neutralen Radikalen und Radikationen  $\pi$ -Stapel. Ein klassisches Beispiel ist der Charge-Transfer-Komplex aus TTF **14** und Tetracyanquinodimethan (TCNQ) (**16**). Dieser CT-Komplex besitzt eine außergewöhnlich hohe Leitfähigkeit. Durch abwechselnde Anordnung von geladenen und neutralen Teilchen im Kristall (Abb. 2.11) kann ein partieller Ladungsaustausch erfolgen.<sup>[5]</sup>



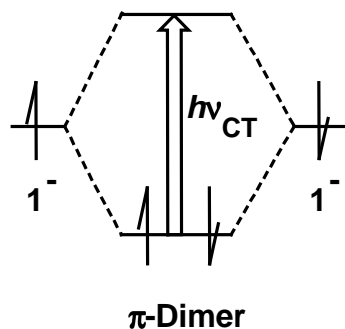
**Abb. 2.11:** CT-Komplex aus TTF **14** und TCNQ **16** (links) und schematische Anordnung der Moleküle im Kristall für einen optimalen Ladungsaustausch (rechts).

Miller *et al.* untersuchten das Verhalten des Radikalanions aus Naphthalindiimid **17** (Abb. 2.12).<sup>[21]</sup>



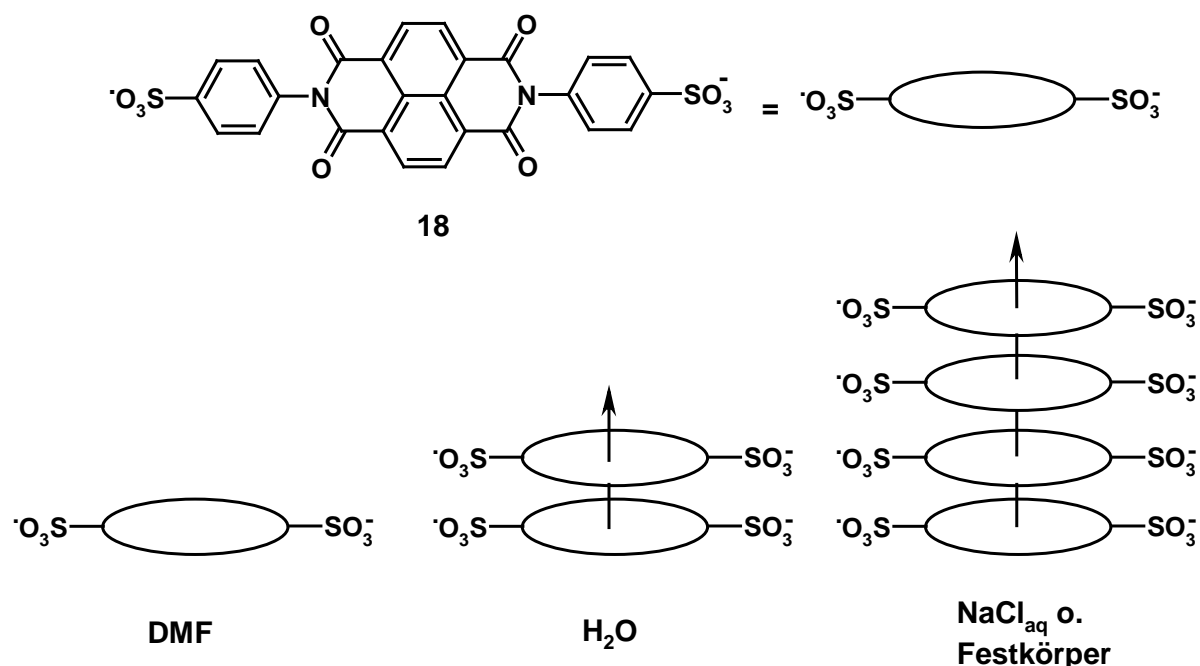
**Abb. 2.12:** Radikalanion von Naphthalindiimid **17**.

Sie beobachteten, dass es in unpolaren Lösemitteln wie DMF nicht zur Ausbildung von  $\pi$ -Dimeren kommt. Verwendet man Wasser, so erscheint im nahen Infrarot-Bereich eine starke Bande, die einer CT-Bande zugeordnet werden kann. Diese ist entlang der Achse des intermolekular gebildeten  $\pi$ -Dimers polarisiert. Durch Kombination der beiden einzelbesetzten Molekülorbitale des Radikalanions kommt es zur Ausbildung der  $\pi$ -Bindung und der CT-Bande (Abb. 2.13).



**Abb. 2.13:** Korrelationsdiagramm der Bildung von einem  $\pi$ -Dimer durch Kombination zweier SOMOs („single occupied molecular orbitals“) des Radikalanions von **17**.

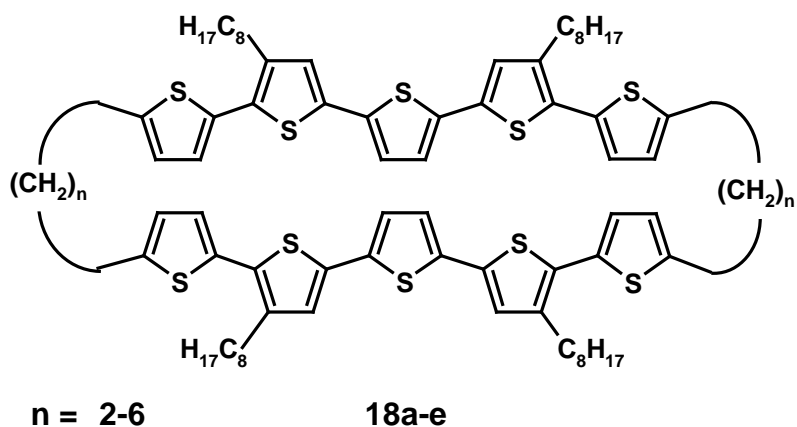
Die Bildung des  $\pi$ -Dimers ist wegen der Stabilisierung der Ladungen durch das polare Lösemittel begünstigt. Wird statt reinen Wassers eine Salzlösung verwendet, so verschiebt sich die CT-Bande zu längeren Wellenlängen, was sich mit der Ausbildung polymerer  $\pi$ -Stapel erklären lässt (Abb. 2.14).



**Abb. 2.14:**  $\pi$ -Stapel-Bildung in unterschiedlichen Lösemitteln.

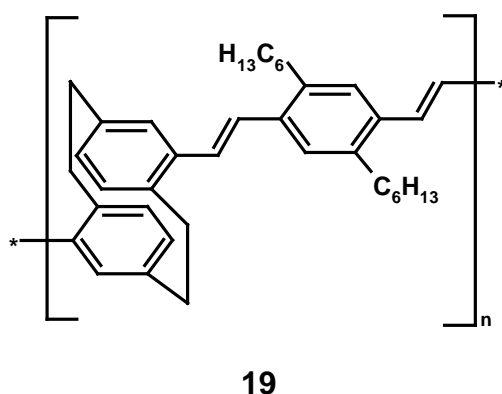
Ein weiterer Vorteil, der die Bildung von  $\pi$ -Dimeren begünstigt, ist die räumliche Fixierung beider Einheiten in einem Cyclus. Wie die Arbeitsgruppe von *Otsubo* gezeigt hat, kommt es in dem cyclischen Quinquethiophenophan **18** (Abb. 2.15) durch Oxidation zur Ausbildung eines

intramolekular gebildeten  $\pi$ -Dimers. Im Gegensatz dazu ist die intermolekulare Bildung eines  $\pi$ -Dimers zwischen zwei monomeren Dimethyldioctylquinquethiophenen erschwert.<sup>[22]</sup>



**Abb. 2.15:** Quinquethiophenophane **18a-e**.

*Chujo et al.* beobachteten  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen in polymeren *para*-Cyclophanen **19** (Abb. 2.16).<sup>[23]</sup>

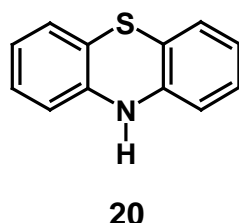


**Abb. 2.16:** Polymeres *para*-Cyclophan **19**.

Auf Grund der *intra*- und *intermolekularen*  $\pi$ -Wechselwirkungen in **19** kommt es zu einer ausgedehnten  $\pi$ -Delokalisierung im Polymer. Sowohl in Lösung als auch im Festkörper besitzt dieses Polymer die gleichen Fluoreszenzeigenschaften, was es zu vielversprechenden Kandidaten für optoelektronische Anwendungen macht.

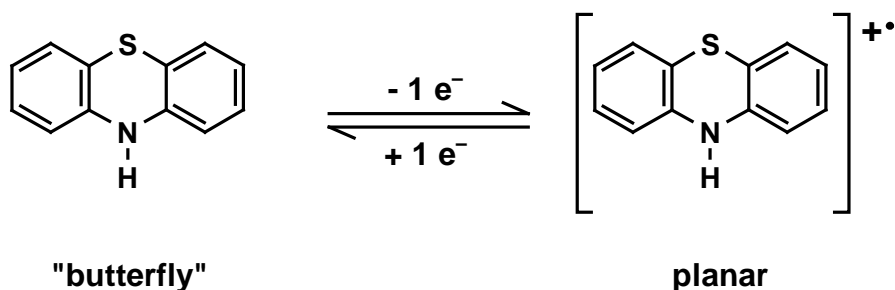
All diese Beispiele zeigen, wie hoch die Anforderungen an die molekularen Einheiten sind. Neben einem niedrigen, reversiblen Oxidationspotential sollen die Systeme stabil und vielseitig modifizierbar sein. Des Weiteren sollten die Moleküle durch Selbstorganisation im Kristall eine wohl definierte Struktur ausbilden, damit ein optimaler Transport der

elektrischen Ladung erfolgen kann.<sup>[24]</sup> Ein weiteres Ziel ist, dass die molekularen Bausteine nicht nur eine funktionelle Aufgabe erfüllen, sondern dass möglichst mehrere elektronische Funktionen in einem Molekül vereint sind.<sup>[25]</sup> Wie sich in der Arbeitsgruppe von Müller gezeigt hat, ist 10*H*-Phenothiazin (**20**) ein geeigneter Kandidat, der zur Synthese solcher mono-molekularen Einheiten (MME, „mono molecular electronic“) verwendet werden kann (Abb. 2.17).



**Abb. 2.17:** 10*H*-Phenothiazin (**20**).

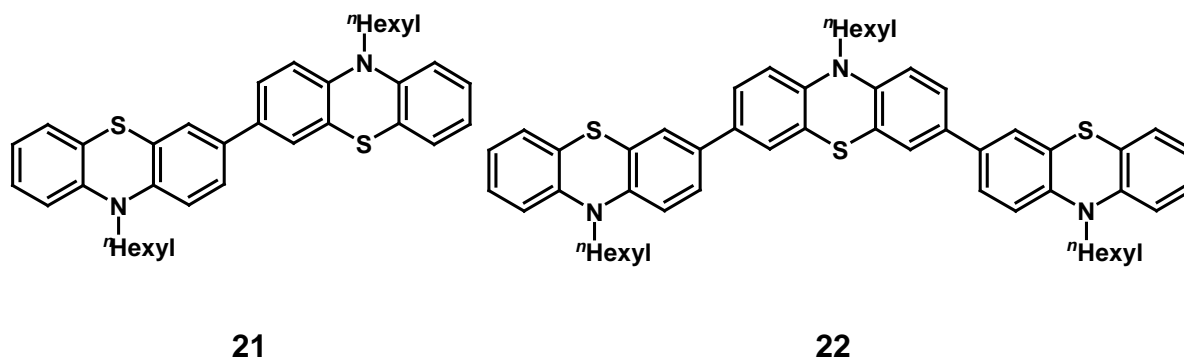
In der Literatur findet man verschiedene Arbeiten, die sich mit der Synthese und Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften von Phenothiazin beschäftigen.<sup>[26]</sup> Wie sich gezeigt hat besitzt 10*H*-Phenothiazin (**20**) ein niedriges, reversibles Redoxpotential. Die Oxidation des Phenothiazins geht mit einer Strukturänderung des Moleküls einher. So besitzt das neutrale Phenothiazin eine gefaltete („butterfly“) Struktur und die oxidierte Form eine planare Struktur (Abb. 2.18).



**Abb. 2.18:** Redoxreaktion zwischen gewinkeltem, neutralem Phenothiazin und planarem Phenothiazinradikalkation.

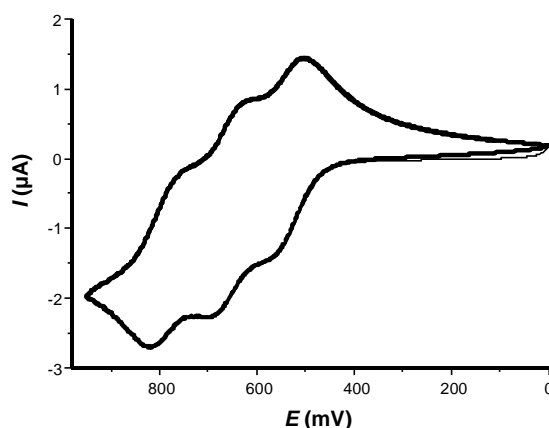
Des Weiteren hat sich herausgestellt, dass Phenothiazin auch in intermolekularen Ein-Elektronen-Transfer-Prozessen verwendet werden kann.<sup>[27]</sup> Auf Grund der vielversprechenden elektronischen Eigenschaften wurde Phenothiazin als Baustein zur Entwicklung eines redox-schaltbaren molekularen Drahtes eingesetzt.<sup>[28]</sup> In der Arbeitsgruppe von Müller wurden direkt verknüpfte Phenothiazin-Oligomere synthetisiert und deren elektronische Eigenschaften untersucht.<sup>[29]</sup> Elektrochemische Untersuchungen

zeigen, dass direkt verknüpfte Phenothiazin-Diaden **21** und -Triaden **22** elektronisch gekoppelt sind (Abb. 2.19).



**Abb. 2.19:** Direkt verknüpfte Phenothiazin-Oligomere.

Wie im Cyclovoltammogramm zu erkennen ist, findet die Oxidation der einzelnen Phenothiazin-Einheiten in der Phenothiazin-Triade **22** getrennt voneinander statt (Abb. 2.20).



**Abb. 2.20:** Cyclovoltammogramm der Verbindung **22**.

Die Oxidation der zentralen Phenothiazin-Einheit erfolgt bereits bei einem Potential von  $E_{1/2}^{0/+1} = 509$  mV. Im Vergleich zum monomeren *n*-hexylierten Phenothiazin ( $E_{1/2}^{0/+1} = 624$  mV) ist das Potential um 115 mV kathodisch verschoben. Grund dafür ist, dass die benachbarten Phenothiazin-Einheiten Elektronen in das mittlere Phenothiazin hineinschieben und dadurch die Oxidation leichter erfolgen kann. Diese oligomeren Einheiten können als Modelle für redox-schaltbare molekulare Drähte dienen. Außerdem wurde die Phenothiazin-Triade **22** als elektronenreiches  $\pi$ -System in OLEDs eingebaut. Es hat sich herausgestellt, dass diese Phenothiazin-Einheit gute Lochtransporteigenschaften besitzt. Des Weiteren konnten die Messungen mehrmals wiederholt werden, so dass eine ausreichende Stabilität zu

verzeichnen ist. Allerdings kam es in den Systemen nicht zum erwünschten Aufleuchten der Dioden. Wie aus der Literatur bekannt ist, besitzen vor allem starre Moleküle eine gute Fähigkeit zur Selbstorganisation. So wurden von Müller *et al.* starre alkinverbrückte Phenothiazin-Oligomere synthetisiert.<sup>[30]</sup> und deren Selbstorganisation auf hochorientiertem pyrolytischem Graphit (HOPG) untersucht. Durch Wechselwirkung zwischen den  $\pi$ -Elektronen des Phenothiazins und der Bandstruktur des Graphits kommt es zur flachen Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche. Ein weiterer Ansatz besteht darin, oligomere Phenothiazine an Ferrocen zu binden, um neue organisch-organometallische Hybrid-Materialien aufzubauen.<sup>[31]</sup> So gelang es M. Sailer, Phenothiazin-Diaden mit Ferrocen zu koppeln (Abb. 2.21).

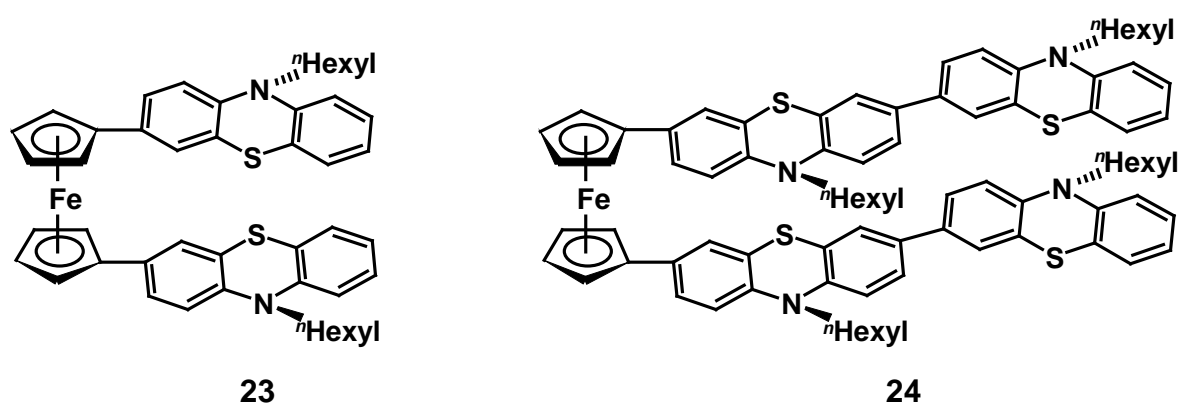


Abb. 2.21: Ferrocen-Phenothiazin-Oligomere.

Dabei haben elektrochemische Untersuchungen gezeigt, dass Ferrocen als elektronisch-kommunizierende Brücke zwischen den Phenothiazin-Einheiten fungieren kann.<sup>[31]</sup> Polymere Phenothiazine wurden in der Arbeitsgruppe von Kong synthetisiert.<sup>[32]</sup> Beim Einsatz dieser Polymere als Lochtransportschicht in OLEDs zeigte sich eine grün-blaue Fluoreszenz. Stellt man ein Copolymer aus Phenothiazin und Fluoren dar (Abb. 2.22), so werden nicht nur gute Lochtransporteigenschaften erreicht. Des Weiteren zeigt sich, dass im Vergleich zum reinen Polymer aus Fluoren die Effizienz der Fluoreszenz um den Faktor 13 erhöht wird.

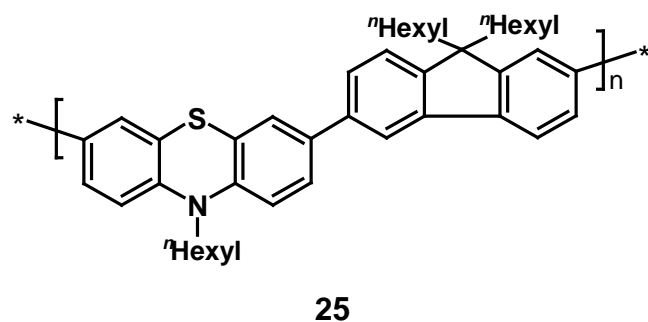


Abb. 2.22: Copolymer aus Phenothiazin und Fluorenyl.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es aufbauend auf den Ergebnissen der Arbeitsgruppe von Müller weitere  $\pi$ -System verbrückte Phenothiazin-Systeme zu synthetisieren. Die elektronischen Eigenschaften dieser Systeme sollten mittels Elektronenspektroskopie (UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie) und Cyclovoltammetrie untersucht werden.

Ein weiteres Ziel war es, Phenothiazine in cyclische Systeme einzubinden. In den synthetisierten Phenothiazin-Cyclophanen sollte durch *intramolekulare*  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen den Phenothiazin-Einheiten eine günstige Anordnung der Moleküle zueinander erzwungen werden. Nach erfolgreicher Synthese der cyclischen Phenothiazin-Derivate sollten ihre elektrochemischen Eigenschaften untersucht und aufgeklärt werden. Ein wichtiger Punkt war dabei die Frage, ob es sich bei der elektronischen Wechselwirkung um eine „through-bond“ oder „through-space“-Wechselwirkung zwischen den Phenothiazin-Körpern handelt.

Des Weiteren sollte versucht werden, diese Phenothiazinophane in polymere Strukturen einzubinden. Dabei erhofft man sich, dass es durch *intermolekulare*  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zur Selbstorganisation der Phenothiazinophane übereinander kommt und dadurch ein optimaler Transport der elektronischen Ladung im Kristall erfolgen kann.

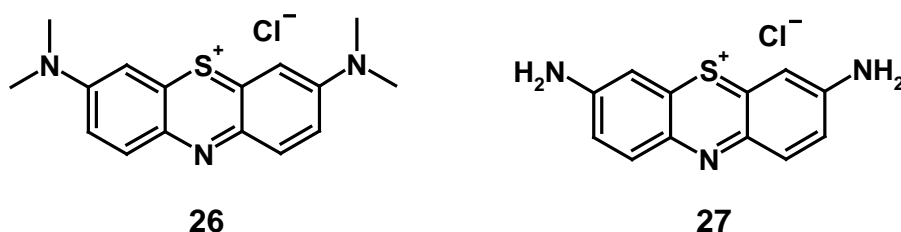
Um einen Einblick in die Struktur der radikalkationischen Phenothiazin-Zwischenstufen zu erhalten, sollten gezielt radikalkationische Phenothiazin-Oligomere synthetisiert werden und deren Struktur mittels ESR und UV/Vis-Spektroskopie untersucht werden.

### 3 Allgemeiner Teil

#### 3.1 Phenothiazine-Literaturübersicht

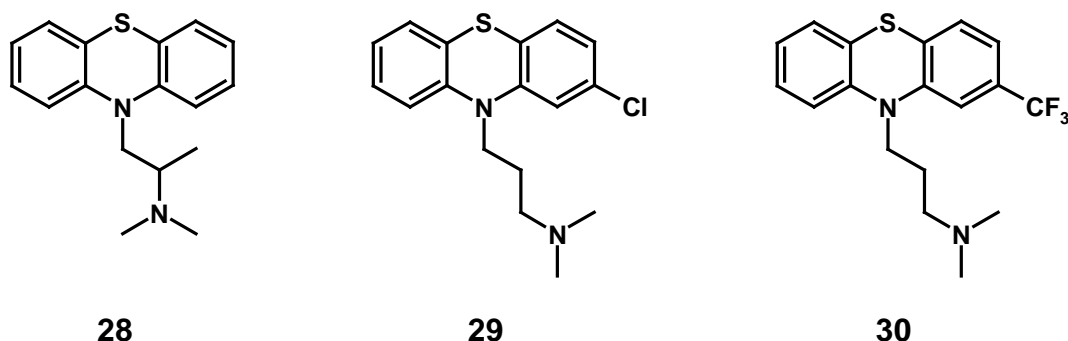
##### 3.1.1 Entdeckung und Anwendung

Als eines der ersten Phenothiazin-Derivate wurde 1876 Metylenblau (**26**) von *Caro* als Textilfarbstoff synthetisiert. Wenig später fand *Berthsen* heraus, dass es sich dabei um ein Phenothiazin-Derivat handelt. Zudem gelang ihm die Strukturaufklärung des Farbstoffes Lauth's Violet (**27**) (Abb. 3.1). 1883 veröffentlichte er die erste literaturbekannte Synthese von Phenothiazin.<sup>[33]</sup>



**Abb. 3.1:** Metylenblau (**26**) und Lauth's Violet (**27**).

Neben der Verwendung als Baustein für Farbstoffe hat Phenothiazin vor allem in der Pharmazie an Bedeutung gewonnen.<sup>[34]</sup> 1880 wies *Paul Ehrlich* auf die bakterioziden Eigenschaften von Metylenblau hin. Bis heute werden Phenothiazin-Derivate auf Grund ihrer psychotropen, antiemetischen und antibakteriellen Wirkung verwendet. Auf dem Markt findet man Neuroleptika, Antihistaminika und Sedativa, die aus Phenothiazin als Grundkörper aufgebaut sind (Abb. 3.2). Darüber hinaus werden Phenothiazin-Derivate auch häufig als Insektizide oder Antioxidationsmittel eingesetzt.



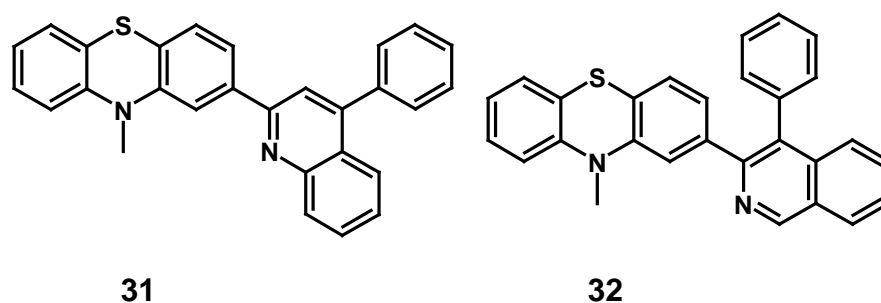
Promethazin (ATOSIL <sup>®</sup> ) Antihistaminikum Sedativum	Chlorpromazin (MEGAPHEN <sup>®</sup> ) Antihistaminikum Sedativum	Trifluorpromazin (PSYQUIL <sup>®</sup> ) Neuroleptikum
---	---	---

**Abb. 3.2:** Medikamente auf Phenothiazin-Basis.



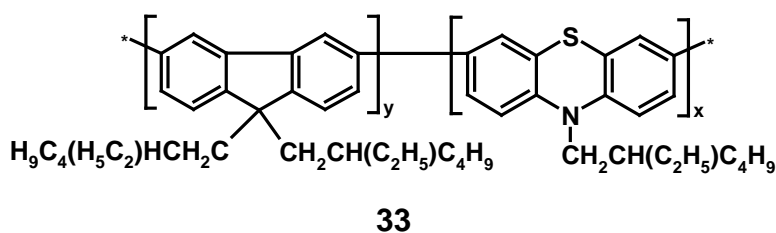
In jüngster Zeit haben Phenothiazine auf Grund ihres reversiblen und niedrigen Oxidationspotentials in den Materialwissenschaften neuen Ruhm erlangt. Zuletzt wurden Phenothiazin-Derivate auch als Redox-Additiva in Lithium-Ionen-Batterien eingesetzt. Durch Verwendung von Phenothiazin-Verbindungen konnten die Batterien vor Überladung und Entladung geschützt werden.<sup>[35]</sup> Die dafür eingesetzten Phenothiazin-Derivate zeichnen sich zudem durch eine besondere Stabilität aus, was für die Langlebigkeit von Batterien von Vorteil ist.

Von *Kulkarni et al.* synthetisierte Phenothiazinquinolin-Einheiten wurden mit Erfolg als Emitterschicht in Mehrschicht-OLEDs eingesetzt.<sup>[36]</sup> Es hat sich herausgestellt, dass sich die isomeren Verbindungen zum einen in der Solvatochromie und zum anderen in den Fluoreszenzeigenschaften unterscheiden. Zum Beispiel zeigt Verbindung **31** eine größere positive Solvatochromie als Verbindung **32**, was mit einer größeren Charge-Transfer-Wechselwirkung zwischen dem Phenothiazin-Donor und Chinolin-Akzeptor einhergeht. Dagegen besitzt Verbindung **32** eine höhere Fluoreszenzquantenausbeute (Abb. 3.3).



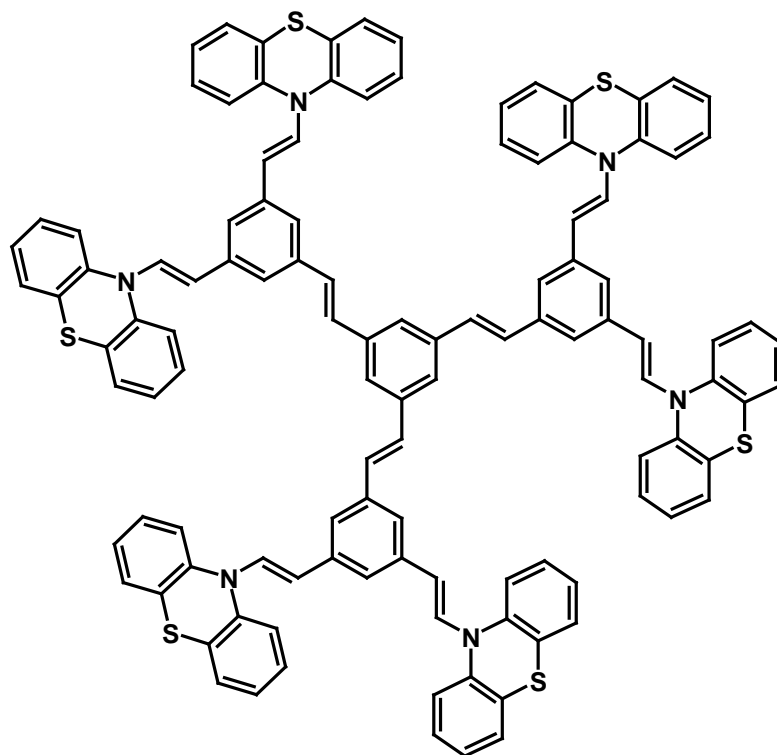
**Abb. 3.3:** Von *Kulkarni et al.* untersuchte Phenothiazin-Chinolin-Systeme.

Copolymere aus Fluoren- und Phenothiazin-Bausteinen finden neben der Anwendung in PLEDs („polymer light emitting diodes“) auch Anwendung in OFETs.<sup>[37]</sup> Das Copolymer **33** (Abb. 3.4) besitzt bessere Lochtransport- und Elektrolumineszenz-Eigenschaften als die Homopolymere der einzelnen Bausteine.



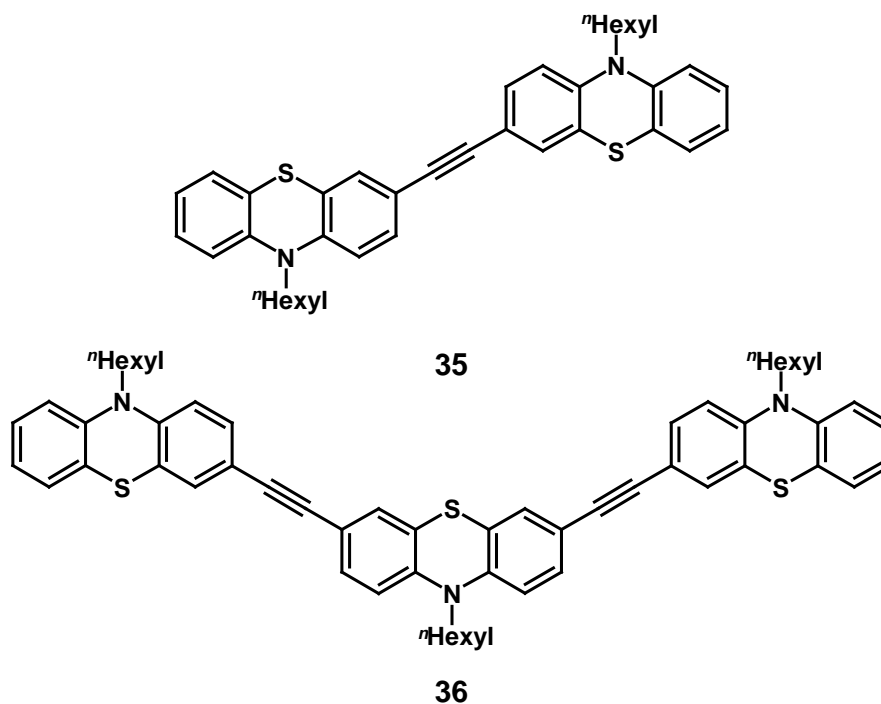
**Abb. 3.4:** Copolymer aus Fluoren- und Phenothiazin-Bausteinen.

Des Weiteren wurden Phenothiazin-Dendrimere **34** aufgebaut.<sup>[38]</sup> (Abb. 3.5). Von solchen Dendrimeren erhofft man sich bessere Eigenschaften als Lochtransport- und Emitterschicht. Dendrimere haben gegenüber Polymeren den Vorteil, dass man die Elektrolumineszenz-Eigenschaften gezielt verändern und die Stabilität erhöhen kann.

**34**

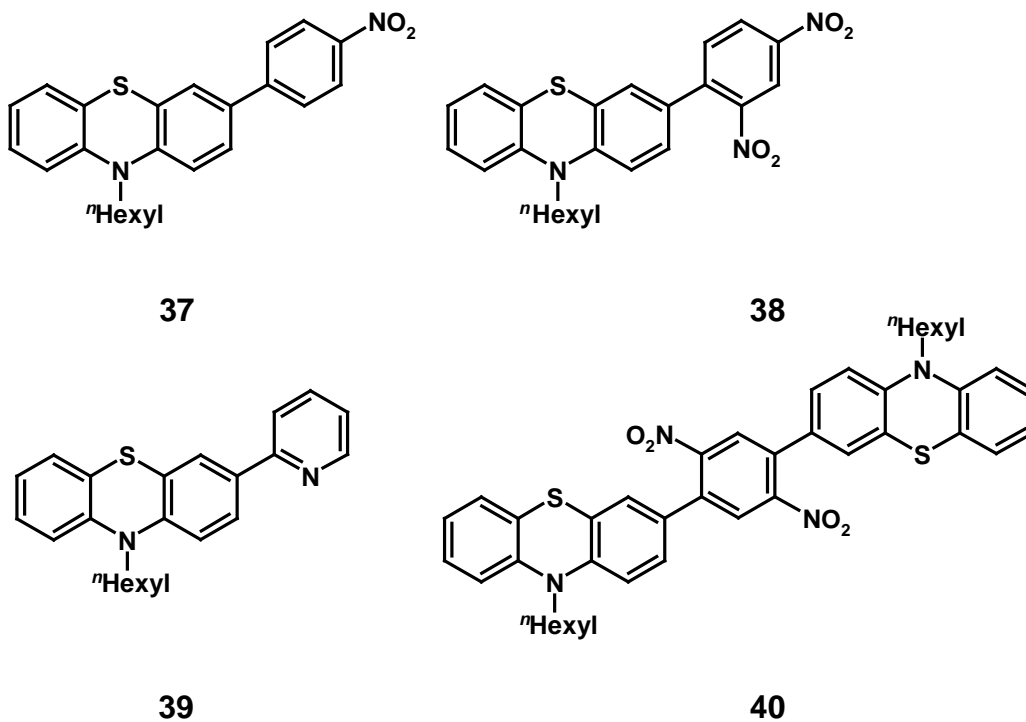
**Abb. 3.5:** Von *Zhang et al.* synthetisierte Phenothiazin-Dendrimere **34**.

Von *Krämer* und *Müller* wurden Modellsysteme für redox-aktive Drähte entwickelt. In den alkylierten Phenothiazin-Diaden **35** und -Triaden **36** sind die Phenothiazin-Einheiten untereinander elektronisch gekoppelt (Abb. 3.6).<sup>[39]</sup> Außerdem besitzen die Oligomere gute Fluoreszenzeigenschaften mit Quantenausbeuten zwischen  $\Phi_f = 14$  und 45 %.



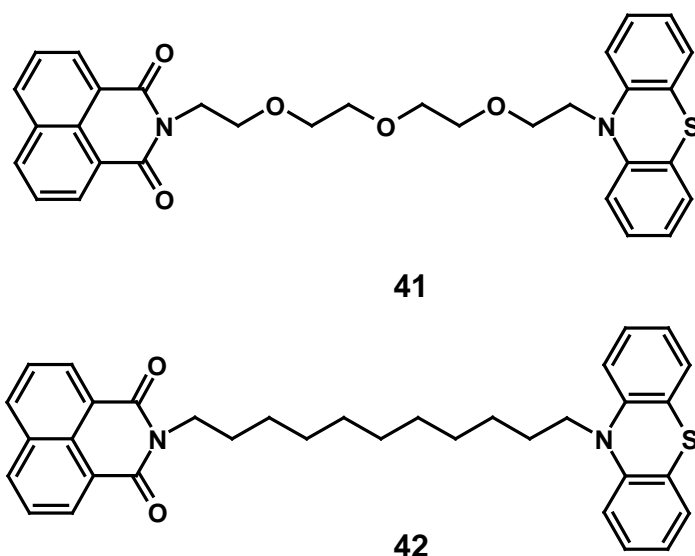
**Abb. 3.6:** Alkinylierte Phenothiazin-Di- und Triaden.

Von *Sailer et al.* wurden funktionelle Phenothiazin-Chromophore und -Fluorophore synthetisiert, die durch Redoxreaktionen adressierbar sind.<sup>[40]</sup> Diese Phenothiazin-Systeme sind durch verschiedene Akzeptor-Einheiten substituiert oder verbrückt (Abb. 3.7). Solche Systeme dienen als Modelle für molekulare Schalter in elektronischen Bauelementen.



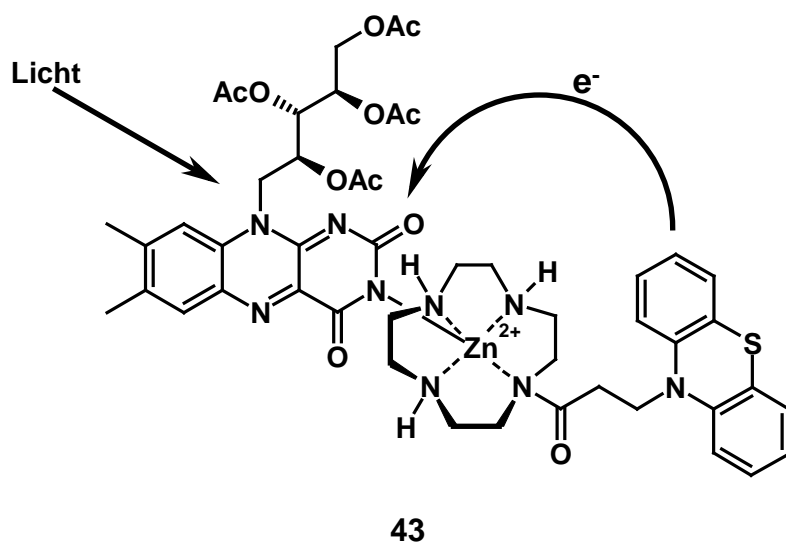
**Abb. 3.7:** Von *Sailer et al.* synthetisierte Akzeptor-substituierte Phenothiazine.

Jüngst wurden Untersuchungen zum photoinduzierten Elektronentransfer (PET) in 1,8-Naphthalimid-Phenothiazin-Diaden **41** und **42** durchgeführt. Diese Modellsysteme dienen dazu, den Elektronentransport in biologischen Prozessen (z. B. bei der Photosynthese) weiter aufzuklären. Phenothiazin dient dabei als Donor-Komponente in unterschiedlich verbrückten Akzeptor-Donor-Diaden (Abb. 3.8).<sup>[41]</sup> Es hat sich herausgestellt, dass der PET sowohl vom Linker zwischen Naphthalimid und Phenothiazin als auch vom Lösemittel abhängt. So ist der Zustand als Charge-Transfer-Komplex in polaren Lösemitteln besser stabilisiert als in unpolaren Lösemitteln.



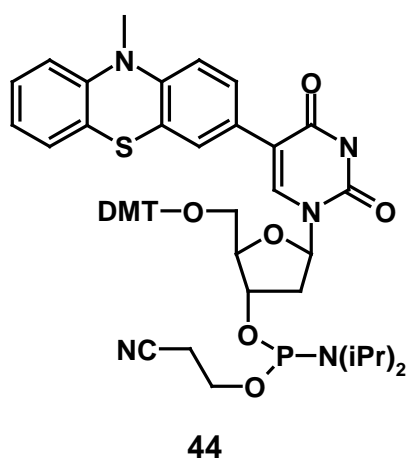
**Abb. 3.8:** Von *Won Cho et al.* untersuchte Naphthalimid-Phenothiazin-Diaden.

Zum besseren Verständnis des Elektronentransfers in biologischen Prozessen wurden nicht kovalent verbrückte Donor-Akzeptor-Systeme, z. B. Phenothiazin-Riboflavin-Diaden **43**, hergestellt und der photoinduzierte Elektronentransfer mittels Transientenspektroskopie untersucht.<sup>[42]</sup> Das beobachtete Quenchen der Fluoreszenz kommt dabei durch den intramolekularen Elektronentransfer zwischen Donor und Akzeptor zustande. Um die Untersuchung in wässrigem Medium unter physiologischen Bedingungen durchzuführen, wurde als Donorkomponente ein Tetraazacyclodekan-Zink(II)-Phenothiazin-Komplex ausgesucht. Dabei sind das Phenothiazin und der Zink(II)-Komplex durch eine flexible Spacer-Einheit verbrückt. Als Akzeptor-Einheit wurde Riboflavin-Tetraacetat ausgewählt. Dieses koordiniert über den Imid-Stickstoff an das Zink(II) (Abb. 3.9).



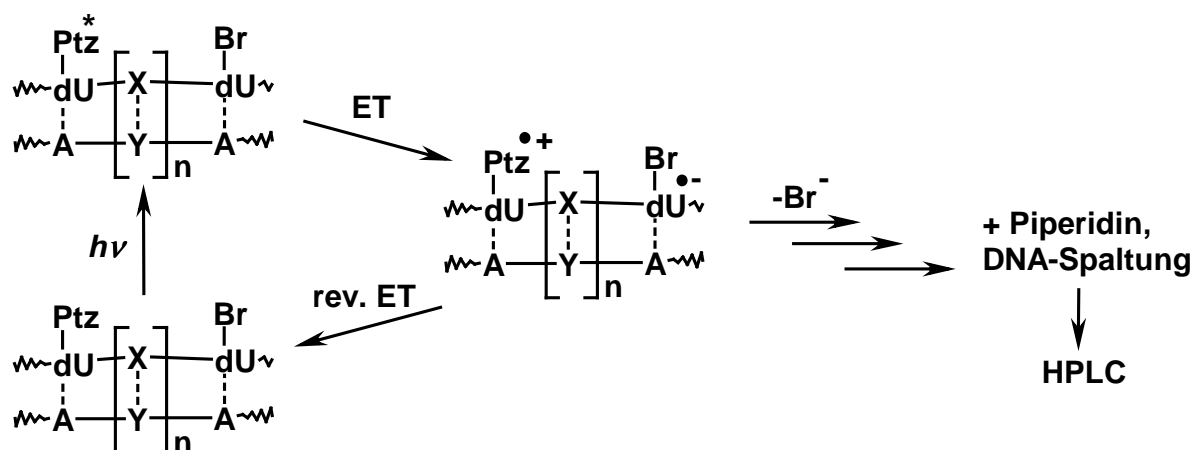
**Abb. 3.9:** Akzeptor-Donor-Komplex zur Untersuchung des photoinduzierten Elektronentransfers.

Phenothiazine wurden auch zur Untersuchung des reduktiven Elektronentransfers in der DNA eingesetzt.<sup>[43]</sup> Dabei wurde 5-(10-Methyl-phenothiazin-3-yl)-2'-deoxyuridin (**44**) in die DNA eingebaut (Abb. 3.10).



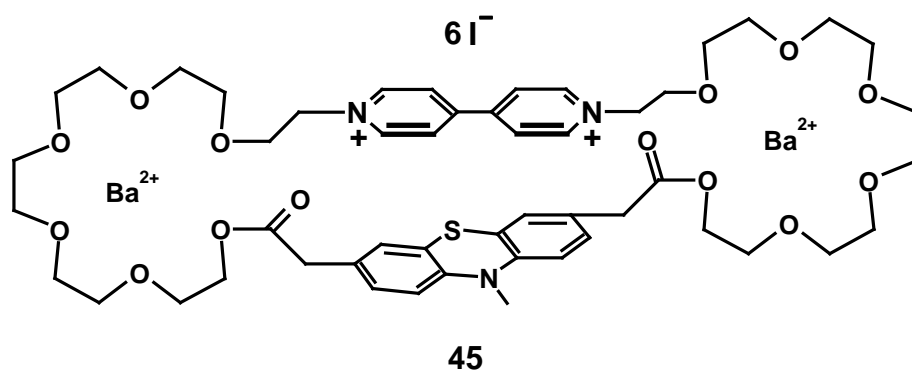
**Abb. 3.10:** 5-(10-Methyl-phenothiazin-3-yl)-2'-deoxyuridin (**44**).

Dieses kann durch Licht oxidiert werden, was zur Injektion von Elektronen in den DNA-Strang führt. An anderer Stelle ist 5-Bromo-2'-deoxyuridin als Elektronenfalle eingebaut. Durch anschließende Behandlung mit Piperidin kommt es zur Spaltung der DNA, was mittels HPLC detektiert wird. Anhand der Spaltungsprodukte kann die Effizienz des Elektronentransfers nachvollzogen werden (Abb. 3.11).



**Abb. 3.11:** Schematischer Elektronentransfer in der phenothiazin-modifizierten (Ptz) DNA. (X-Y entspricht den Basenpaaren Thymin-Adenosin bzw. Cytosin-Guanin mit  $n = 1-3$ ).

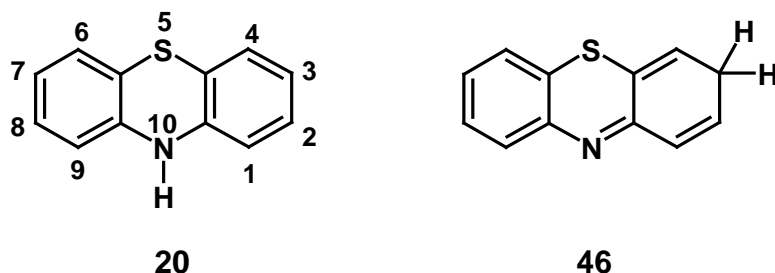
Bis jetzt findet man in der Literatur nur wenige Arbeiten über die Verwendung von Phenothiazinen in cyclischen Verbindungen. Von *Petry et al.* wurden verschiedene Oligooxacyclophane mit eingebauten Akzeptor- und Donor-Komponenten synthetisiert, um den Elektronentransfer zwischen der Pyridin- (Akzeptor) und Phenothiazin (Donor)-Einheit zu untersuchen.<sup>[44]</sup> Durch Variation der Brückenlänge kann die Kavität in dem Ring modifiziert werden, wodurch es möglich ist, Metallkationen in das Cyclophan zu komplexieren (Abb. 3.12).



**Abb. 3.12:** Von *Petry et al.* synthetisiertes Cyclophan 45.

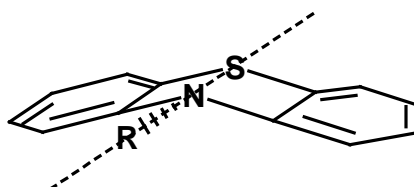
### 3.1.2 Struktur und Eigenschaften von Phenothiazin

Phenothiazin ist ein elektronenreicher dreigliedriger Heterocyclus, der vor allem auf Grund seiner Redox Eigenschaften intensiv untersucht wurde. Der Name Phenothiazin wird allgemein mit dem 10*H*-Phenothiazin (**20**) assoziiert. Daneben existiert auch noch eine isomere Struktur, das 3*H*-Phenothiazin (**46**) (Abb. 3.13).



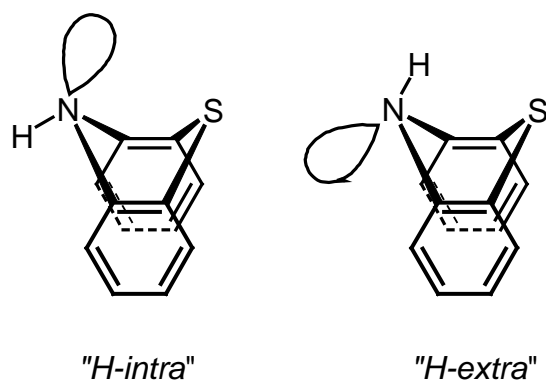
**Abb. 3.13:** Nummerierung des 10*H*-Phenothiazins (**20**) und 3*H*-Phenothiazins (**46**).

10*H*-Phenothiazin (**20**) ist ein gelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 180-181 °C.<sup>[34]</sup> Es ist in Wasser kaum löslich und es ist licht- und luftempfindlich. Kristallographische Untersuchungen zeigen, dass Phenothiazin in der neutralen Form eine gewinkelte („butterfly“) Struktur einnimmt (Abb. 3.14).<sup>[45]</sup> Dabei sind die beiden Ebenen, die die Benzol-Ringe enthalten, entlang der Achse, die durch das Schwefel- und Stickstoffatom führt, gefaltet.



**Abb. 3.14:** „Butterfly“-Struktur von Phenothiazin mit eingezeichneter Faltachse (----).

Durch die gewinkelte Struktur kann der Substituent am Stickstoffatom je nach Größe zwei unterschiedliche Konfigurationen einnehmen. Es wird zwischen der quasi-äquatorialen („*H-intra*“) und quasi-axialen („*H-extra*“-) Konfiguration unterschieden. In der quasi-äquatorialen Form zeigt der Substituent nach innen in Bezug zum Faltwinkel (Abb. 3.15).<sup>[46]</sup>



**Abb. 3.15:** Schematische Darstellung der beiden Konfigurationen im 10H-Phenothiazin (**20**).

Der Substituent am *N*-Atom beeinflusst die chemischen und elektronischen Eigenschaften des Phenothiazins. Dies kommt durch die unterschiedliche Stellung des freien Elektronenpaares am Stickstoff zustande. In der „*H-intra*“-Konfiguration zeigt das freie Elektronenpaar des Stickstoffs in Richtung der  $\pi$ -Orbitale der Benzolringe, wodurch es mit diesen in Konjugation treten kann. Dagegen ist dies in der „*H-extra*“-Konfiguration nicht mehr möglich, allerdings ist diese Stellung auf Grund der Größe des Substituenten sterisch begünstigt. *N*-Alkyl-Substituenten am Phenothiazin nehmen meistens eine „*extra*“-Konfiguration ein, dagegen ist das Wasserstoffatom des *N*-H-substituierten Phenothiazins „*intra*“-konfiguriert. Durch die fehlende Wechselwirkung des freien Elektronenpaares des Stickstoffs am delokalisierten Elektronensystem ist die Energie des HOMO von *N*-substituierten Phenothiazinen erniedrigt. Dadurch kann die Tatsache erklärt werden, dass das Oxidationspotential von *N*-alkylierten Phenothiazin-Verbindungen größer ist als vom unsubstituiertem 10H-Phenothiazin. Der Substituent am Stickstoffatom beeinflusst zudem die räumliche Struktur des Phenothiazins (Abb. 3.16).



<b>Faltwinkel [°]</b>	153.3	147.3
$E_{1/2}$ [mV]	547 <sup>a)</sup>	652 <sup>a)</sup>

**Abb. 3.16:** Faltwinkel und Redoxpotentiale von unsubstituiertem und *N*-Methyl-substituiertem Phenothiazin [a) 0.1 M NaClO<sub>4</sub>-Lsg. in CH<sub>3</sub>CN,  $\nu$  = 100 mV/s, Referenzelektrode nicht bekannt].

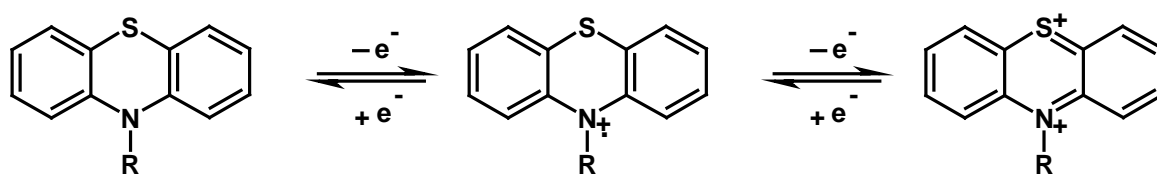


So besitzt das unsubstituierte Phenothiazin **20** einen Faltwinkel von  $153.3^\circ$  und das Wasserstoffatom am Stickstoff besitzt eine quasi-äquatoriale Konfiguration. Im 10-Methyl-10*H*-Phenothiazin (**47**) beträgt der Faltwinkel nur noch  $147.3^\circ$  und die Methyl-Gruppe steht quasi-axial zum Phenothiazin-Körper.<sup>[47]</sup>

*Brown* und *Aftergut* untersuchten die Halbleitereigenschaften von Phenothiazin.<sup>[48]</sup> Dazu beobachteten sie die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands im Festkörper von Phenothiazin. Es hat sich herausgestellt, dass zwischen 50 und 150 °C die Aktivierungsenergie 1.6 V beträgt. Ein weiteres Maß zur Charakterisierung von Halbleitern ist das Ionisierungspotential (IP). Das IP von Phenothiazin wurde direkt aus dem Absorptionsspektrum<sup>[49]</sup> und mittels Photoelektronenspektroskopie bestimmt.<sup>[50]</sup> Aus den Absorptionsspektren kann anhand der Charge-Transfer-Bande das IP bestimmt werden. In den letzten Jahrzehnten wurden die IPs verschiedener Phenothiazin-Derivate bestimmt, um so neue Erkenntnisse über die pharmakologische Wirkungsweise dieser Verbindungen herauszufinden. Durch Substitution am Stickstoffatom oder an den Benzol-Ringen variiert das IP um 0.1-0.2 eV. Für das unsubstituierte Phenothiazin wurde ein IP von 7.26 eV ermittelt.<sup>[51]</sup> Für das *N*-Methyl-10*H*-Phenothiazin findet man ein IP von 7.15 eV.<sup>[52]</sup> Mit Hilfe des Photoelektronenspektrums konnten anhand der Banden die einzelnen Oxidationsprozesse zugeordnet werden. So findet die erste Oxidation zum Radikalkation am freien Elektronenpaar des Stickstoffs statt. Dies geht mit einer Strukturänderung vom pyramidalen  $sp^3$ -hybridisierten *N*-Atom im Grundzustand zum planarisierten *N*-Atom im Radikalkation einher. Die zweite Bande bei 8.35 eV ist im Vergleich zu ersten relativ scharf und intensiv. Daraus kann man schließen, dass die zweite Oxidation am freien Elektronenpaar am Schwefelatom erfolgt. Alkylsubstitution am *N*-Atom hat kaum einen Einfluss auf das IP, jedoch auf das Erscheinungsbild des Photoelektronenspektrums. Durch *N*-Alkylierung verbreitert sich die erste Bande des Photoelektronenspektrums. Die zweite Bande ist dagegen schärfer. Dies unterstreicht, dass die erste Oxidation am Stickstoff- und die zweite am Schwefelatom erfolgt.

Die pharmakologischen Eigenschaften und das chemische Verhalten von Phenothiazin beruhen im Wesentlichen auf den elektronischen Eigenschaften des Phenothiazins und der Bildung oxidiertes stabiler Zwischenstufen. Zahlreiche Arbeiten beschäftigten sich mit der gezielten Synthese und Charakterisierung der Phenothiazin-Zwischenstufen, um einen


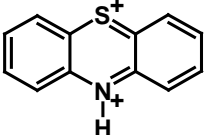
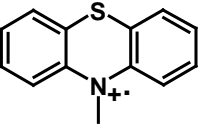
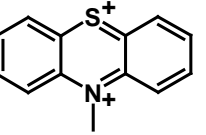
besseren Einblick in die Chemie des Phenothiazins zu bekommen.<sup>[53]</sup> Die Oxidation des Phenothiazins erfolgt stufenweise (Abb. 3.17).



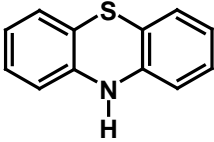
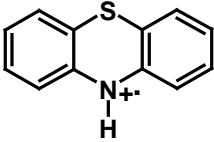
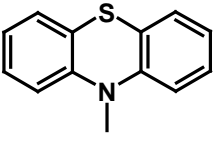
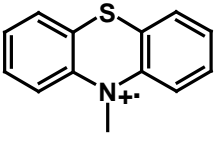
**Abb. 3.17:** Stufenweise Einelektronen-Oxidationen des Phenothiazins.

Zuerst kommt es zur Bildung des Monoradikal-Kations, das zum Dikation weiteroxidiert wird. Die Darstellung der oxidierten Phenothiazin-Spezies kann sowohl elektrochemisch als auch durch gezielte chemische Oxidation erfolgen. *Michaelis et al.* wiesen schon 1940 auf die Bildung einer stabilen Semichinon-Radikal-Zwischenstufe von Lauth's Violett in saurer Lösung hin.<sup>[54]</sup> *Craig et al.* untersuchten die antihelminthische Wirkung verschiedener Phenothiazin-Derivate.<sup>[55]</sup> Dabei stellten sie mittels Potentiometrie in saurem Medium fest, dass es zu zwei Einelektronen-Oxidationsprozessen kommt. Durch elektrochemische Oxidation zeigte auch *Billon*, dass es zu zwei separaten Einelektronen Oxidations-Prozessen kommt.<sup>[56]</sup> *Shine* und *Mach* untersuchten die Bildung der verschiedenen Zwischenstufen von Phenothiazin in saurem Medium mittels UV/Vis- und ESR-Spektroskopie.<sup>[57]</sup> Tabelle 3.1 zeigt die elektrochemischen Redoxpotentiale und UV/Vis-Daten der Zwischenstufen des unsubstituierten und *N*-methylierten Phenothiazins.<sup>[47,57,58]</sup>

**Tabelle 3.1:** Redoxpotentiale von 10*H*-Phenothiazin (**20**) und 10-Methyl-10*H*-Phenothiazin (**47**) und UV/Vis-Daten der oxidierten Zwischenstufen [a] in flüssigem SO<sub>2</sub>, b) in CH<sub>3</sub>CN, c) in 96 %iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>].

				
	<b>48</b>	<b>49</b>	<b>50</b>	<b>51</b>
$E_{1/2}^{0/+1}$ [mV]	-180 <sup>a)</sup>		400 <sup>b)</sup>	
$E_{1/2}^{+1/+2}$ [mV]		500 <sup>a)</sup>		1000 <sup>b)</sup>
UV/Vis [nm] <sup>c)</sup>	271, 437, 515	287, 455	265, 270, 513	282, 290, 464

Da Phenothiazin  $C_s$ -Symmetrie aufweist, kann auch mit Hilfe der Ramanspektroskopie die Bildung der radikalkationischen Zwischenstufen beobachtet werden.<sup>[59]</sup> Dabei nimmt beim Übergang zur radikalkationischen Phenothiazin-Spezies sowohl die Intensität als auch die Frequenz der Deformationsschwingung  $\delta_i$  (C-N-C) und  $\delta_i$  (C-S-C) stark zu. Auf Grund des größeren Faltwinkels im planarisierten radikalkationischen Phenothiazin kommt es zu einer stärkeren  $\pi$ -Überlappung zwischen den Orbitalen der Ring-Kohlenstoffatome und Orbitalen des Schwefel- bzw. Stickstoffatoms, was zu einer größeren aromatischen Resonanzstabilisierung führt. Einen Vergleich der Ramanbanden zeigt Abb. 3.18.

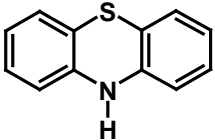
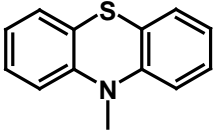
				
	<b>20</b>	<b>48</b>	<b>47</b>	<b>50</b>
$\delta_i$ (C-N-C) [cm <sup>-1</sup> ]	343 (s)	471 (ss)	331 (s)	459 (s)
$\delta_i$ (C-S-C) [cm <sup>-1</sup> ]	184 (s)	224 (m)	185 (s)	245 (m)
$\nu$ (C-N) [cm <sup>-1</sup> ]	1083 (s)	1103 (s)	1038 (ss)	1046 (s)

**Abb. 3.18:** Vergleich der Ramanbanden zwischen **21** und **50** und den jeweiligen Radikalkationen. Die Abkürzungen in Klammer stehen für (s) = stark, (ss) = sehr stark und (m) = mittel.

Vergleicht man die Werte der Absorptionsbanden zwischen neutraler und oxidiert Form des unsubstituierten und methyl-substituierten Phenothiazins, die durch die Deformationsschwingung  $\delta_i$ (C-N-C) verursacht werden, so verschieben sich beide in Richtung größerer Wellenzahlen. Allerdings nimmt die Intensität im Falle des methyl-substituierten Phenothiazins nicht so stark zu wie beim unsubstituierten Phenothiazin. Dies erklärt sich durch die geringere Planarisierung im methyl-substituierten Phenothiazin-Radikalkation. Ein weiterer Hinweis, dass das methyl-substituierte Phenothiazin-Radikalkation weniger planarisiert ist, ist die größere Veränderung in der C-N-Streckschwingung im Falle von (**20**). Grund dafür ist, dass der Methyl-Substituent eine Konjugation des freien Elektronenpaares des Stickstoffs mit den  $\pi$ -Orbitalen der Kohlenstoffatome verhindert.

Mittels ESR-Spektroskopie konnte durch verschiedene Arbeitsgruppen die radikalkationische Zwischenstufe nachgewiesen werden.<sup>[57,60]</sup> Anhand der Hyperfeinkopplungskonstante ( $a_{(N)}$ ) kann der Einfluss des Substituenten auf die Stabilität der radikalkationischen Zwischenstufe und deren Struktur verfolgt werden (Tabelle 3.2).

**Tabelle 3.2:** Ausgewählte Hyperfeinkopplungskonstanten des Stickstoffs von Verbindung (20) und (47).<sup>[61]</sup>

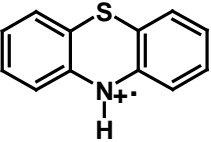
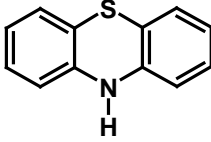
		$a_{(N)}$ [gauss]	$a_{(N-H)}$ <sup>a)</sup> $a_{(\beta-H)}$ <sup>b)</sup> [gauss]	$a_{(1-H)}$ [gauss]	$a_{(2-H)}$ [gauss]	$a_{(3-H)}$ [gauss]	$a_{(4-H)}$ [gauss]
20		6.34	7.29	1.13	0.50	2.49	0.50
47		7.49	7.24	0.98	0.73	2.12	0.24

a) Hyperfeinaufspaltung durch das Proton am Stickstoff für das unsubstituierte Phenothiazin (20)

b) Hyperfeinaufspaltung durch Kopplung mit dem  $\beta$ -H-Atom der Methylgruppe

Durch Reaktion mit Oxidationsmitteln konnten von Phenothiazinen gezielt Monoradikalkationen synthetisiert werden.<sup>[62]</sup> Mittels Kristallstrukturanalyse gelang es die Strukturen genauer zu bestimmen. Durch Oxidation des Phenothiazins kommt es zu einer Planarisierung des Moleküls, was man anhand des Faltwinkels erkennen kann (Tabelle 3.3). Durch Ausbildung eines Charge-Transfer-Komplexes mit TCNQ oder 1,3,5-Trinitrobenzol (TNB) kommt es ebenfalls zur Planarisierung des Phenothiazins im Kristall.<sup>[63]</sup>

**Tabelle 3.3:** Kristallographische Daten ausgewählter Phenothiazin-Radikalkation-Salze und Charge-transfer-Komplexe.<sup>[62,63]</sup>

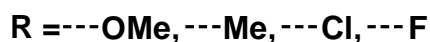
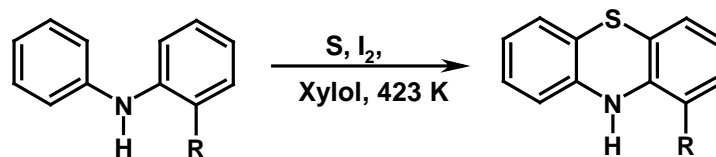
$PT^{+\cdot}$ = 	Faltwinkel [°]	C-S [Å]	C-N [Å]	C-S-C [°]	C-N-C [°]
$PT^{+\cdot}/SbCl_6^-$	175.8	1.71	1.38	104	127
$PT^{+\cdot}/Ni(tfd)_2^{-a)}$	172.2	1.73	1.41	102.8	121
$PT$ = 					
PT-TCNQ	planar <sup>b)</sup>	1.73	1.36	104	134
PT-TNB	planar	1.76	1.40	102	126

a) tfd = cis-Bis(trifluormethylenethylen)-1,2-dithiolat

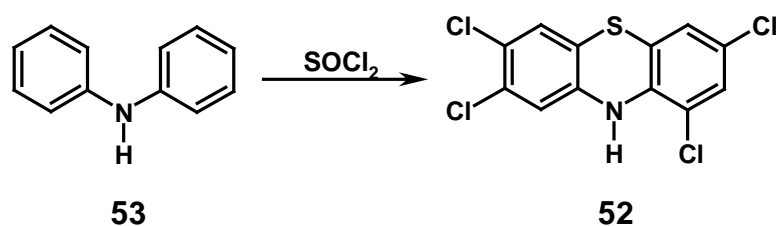
b) Die am häufigsten vorkommende Struktur im fehlgeordneten Kristall.

### 3.1.3 Synthese von Phenothiazin

In der Literatur werden zahlreiche Arbeiten zur Synthese des Phenothiazins beschrieben. Die erstmals von *Bernthsen* beschriebene Synthese geht von Diphenylamin aus, das zusammen mit Schwefel bei einer Temperatur von 250-260 °C erhitzt wird.<sup>[33]</sup> Durch Zusatz von 1 % Iod oder Aluminiumtrichlorid kann die Temperatur gesenkt und die Reaktionszeiten erniedrigt werden (Schema 3.1). Als Lösemittel eignen sich Xylol oder 1,2-Dichlorbenzol.<sup>[64]</sup> Im industriellen Maßstab wird Phenothiazin durch Thionierung von Diphenylamin mit Schwefel unter katalytischen Bedingungen synthetisiert.

**Schema 3.1:** Optimierte *Bernthsen*-Synthese von Phenothiazin-Derivaten.

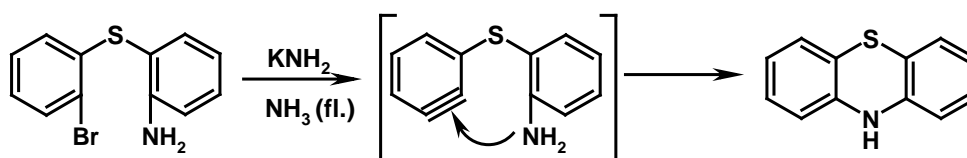
1,3,7,9-Tetrachlorphenothiazin **52** erhält man aus Diphenylamin (**53**) das mit Thionylchlorid umgesetzt wird (Schema 3.2).<sup>[65]</sup>



**Schema 3.2:** Darstellung chlorierter Phenothiazin-Verbindungen.

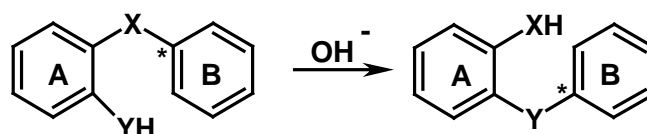
Auch elektronendonorsubstituierte (z. B. OH, OCH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>) Diarylamine können zu chlorierten Phenothiazin-Verbindungen umgesetzt werden, wobei die Chlorierung in *ortho*-Stellung zum vorhandenen Substituenten erfolgt.<sup>[66]</sup>

Ringschluss-Reaktionen stellen eine weitere Möglichkeit zur Darstellung substituierter Phenothiazine dar. Zum einen kann der Ringschluss über eine *Ullmann*-artige Cyclisierung verlaufen (Schema 3.3).<sup>[67]</sup> Die Reaktion verläuft dabei über ein Benzin-Intermediat.



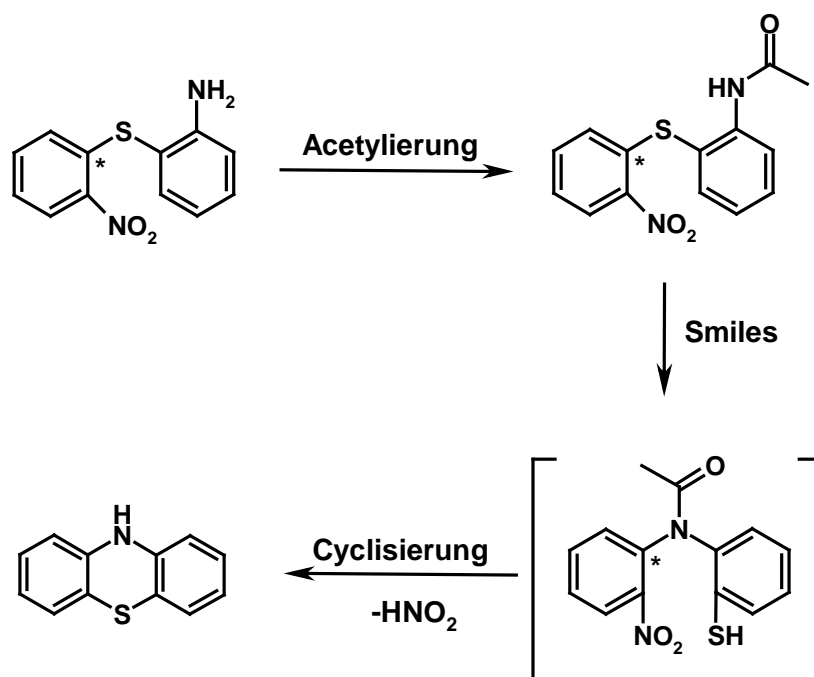
**Schema 3.3:** Nach *Hrutford* und *Bunnett* durchgeführte Phenothiazin-Synthese.

Zum anderen kann die Cyclisierung über eine *Smiles*-Umlagerung erfolgen.<sup>[68]</sup> Der Mechanismus der *Smiles*-Umlagerung kann als eine intramolekulare nukleophile aromatische Substitution betrachtet werden (Schema 3.4).



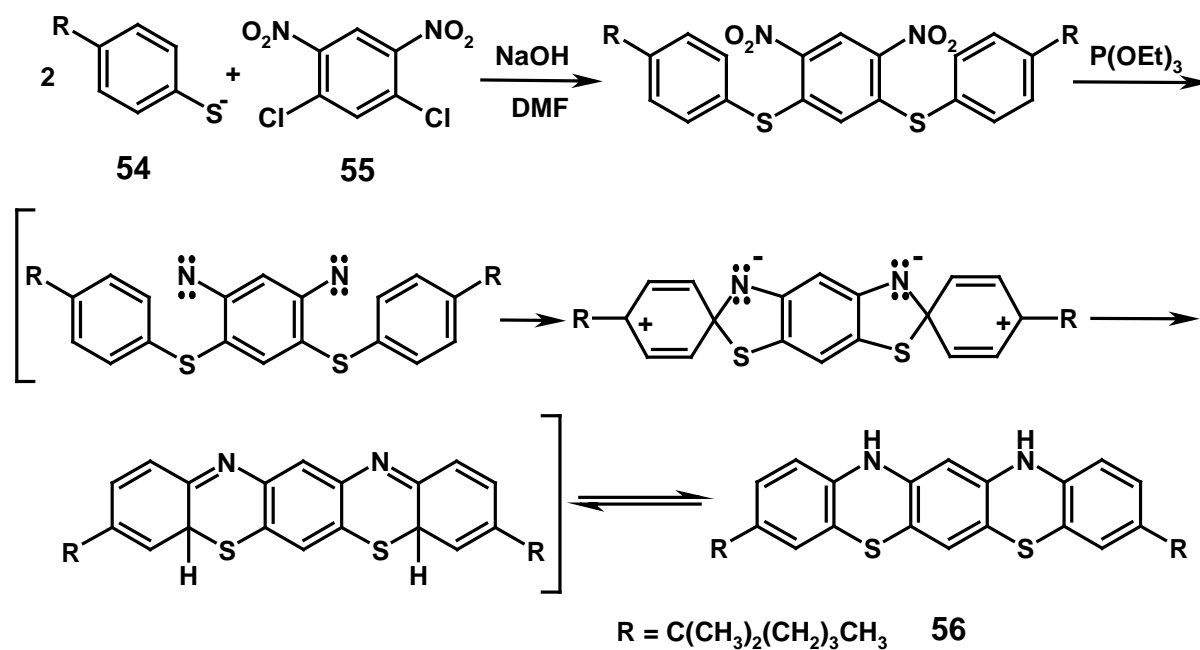
**Schema 3.4:** Edukt und Produkt der *Smiles*-Umlagerung.

Nach Generierung des Nukleophils (Y<sup>-</sup>) erfolgt der Angriff am Kohlenstoffatom (C<sup>\*</sup>). Der Angriff wird durch elektronenziehende Substituenten in *ortho*- und *para*-Position zum elektrophilen C<sup>\*</sup>-Atom erleichtert.<sup>[67,69]</sup> Nach Umlagerung erfolgt der Ringschluss (Schema 3.5). Dabei kommt es zur nukleophilen Substitution der Nitro-Gruppe durch ein Schwefel-Anion.



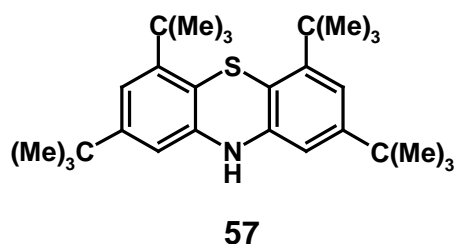
**Schema 3.5:** Synthese von Phenothiazin *via* Smiles-Umlagerung.

Neben substituierten 1,2-, 1,3- und 1,4-Dichlorphenothiazinen, Mono- und Trifluorphenothiazinen und Nitrophenothiazinen können z. B. auch substituierte, alkylierte und alkoxylierte Phenothiazine über eine *Smiles*-Umlagerung hergestellt werden.<sup>[67,70]</sup> Des Weiteren kann Phenothiazin auch durch reduktive Cyclisierung von Nitrophenylsulfiden dargestellt werden, was als *Cadogan*-Mechanismus bezeichnet wird. *Cadogan et al.* konnten Phenothiazine ausgehend von 2-Nitro-2'-diphenylsulfid durch Reduktion mit Triethylphosphit synthetisieren.<sup>[71]</sup> Dabei kommt es zuerst zur Bildung eines Nitrens, das anschließend den zweiten aromatischen Ring elektrophil angreift, wobei sich eine spirocyclische Zwischenverbindung bildet. Nach sigmatroper Umlagerung und Wanderung eines Protons erhält man das in 3-Position substituierte Phenothiazin. Nach diesem Mechanismus konnte ausgehend von 4-(1,1-Dimethylpentyl)thiophenol (**55**) Dialkyl-1,4-benzothiazino[2,3-*b*]thiophenol (**56**) hergestellt werden (Schema 3.6).<sup>[72]</sup>



**Schema 3.6:** Synthese von Dialkyl-1,4-benzothiazino[2,3-*b*]thiophenol (**56**) nach *Cadogan*.

Phenothiazine können auch unter Mikrowellenbedingungen synthetisiert werden. *Villemin* und *Vlieghe* synthetisierten Phenothiazin aus Diphenylamin, Schwefel und Iod als Katalysator bei 200 W in der Mikrowelle. Nach zwei Minuten erhielten sie Phenothiazin in einer Ausbeute von 87 %.<sup>[73]</sup> *Silberg et al.* gelang es das tetra-substituierte Phenothiazin **57** unter Mikrowellenbedingungen darzustellen (Abb. 3.19).<sup>[74]</sup>



**Abb. 3.19:** 2,4,6,8-Tetra-*tert*-butyl-10*H*-phenothiazin (**57**).

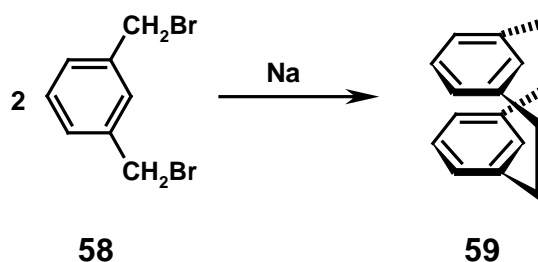


## 3.2 Cyclophane

### 3.2.1 Literaturübersicht

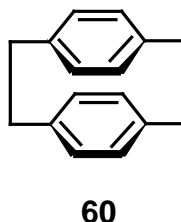
Phane kann man in zwei Klassen unterteilen. In Carbophane, deren  $\pi$ -System nur aus Kohlenstoffatomen besteht, und den Heterophanen, die ein heterocyclisches aromatisches System beinhalten. Das klassische Cyclophan besteht aus einem Benzolring, der mittels einer aliphatischen Brücke aus  $n$ -Atomen verbrückt ist. Der Name Cyclophan setzt sich folglich aus „Cyclophenyl-alkan“ zusammen. Des Weiteren können Cyclophane je nach Art des Aufbaus in verschiedene Klassen unterteilt werden.

Unter der Bezeichnung Phan versteht man im allgemeinen eine Verbindung, die aus einem aromatischen System und mindestens einer aliphatischen Brücke aufgebaut ist. Im Jahre 1899 synthetisierte *Pellegrin et al.* über eine *Wurtz*-Kupplung [2.2]Metacyclophan (**59**) (Abb. 3.20).<sup>[75]</sup>



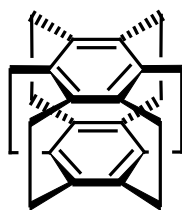
**Abb. 3.20:** Von *Pellegrin et al.* über eine *Wurtz*-Synthese dargestelltes [2.2]-Metacyclophan (**59**).

*Brown* und *Farthing* berichteten 1949 über die Synthese von „Di-*para*-Xylol“ **60**.<sup>[76]</sup> *Cram et al.* schlugen 1951 vor diese *para*-verbrückten Systeme als „Paracyclophane“ zu bezeichnen (Abb. 3.21).<sup>[77]</sup>



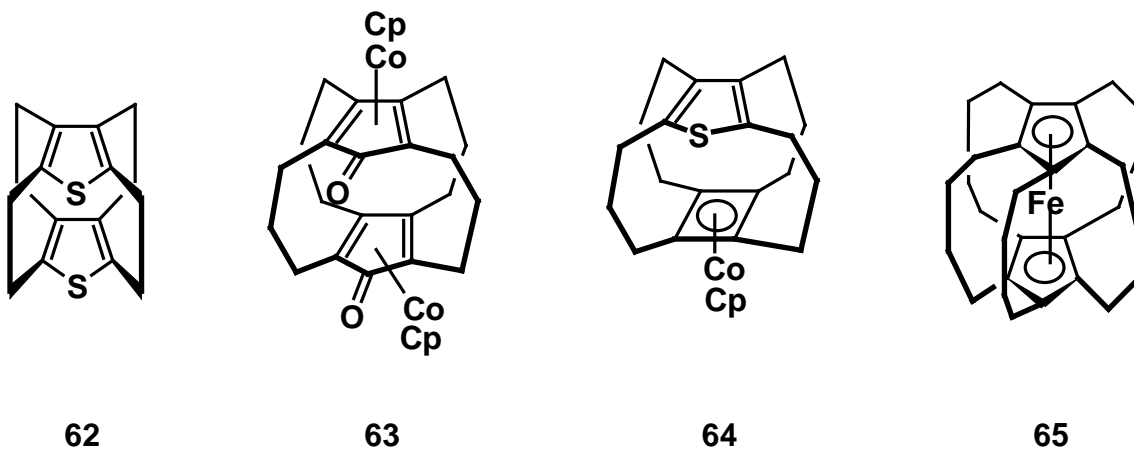
**Abb. 3.21:** Von *Cram et al.* untersuchtes „Paracyclophan“ **60**.

Unter Superphanen versteht man mehrfach verbrückte aromatische Systeme **61** (Abb. 3.22).

**61**

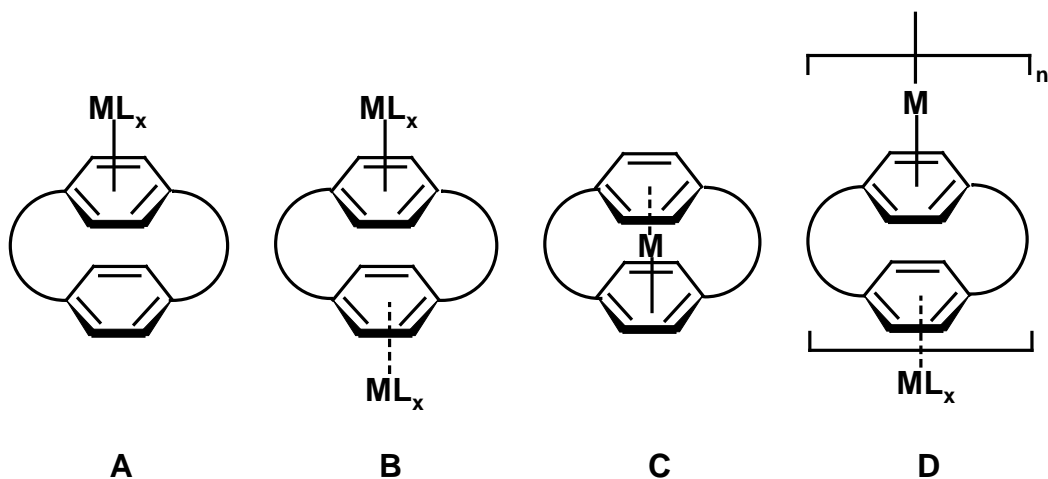
**Abb. 3.22:** Von *Boekelheide et al.* synthetisiertes  $[2_6]$ -Superphan (**61**).<sup>[78]</sup>

*Tashiro et al.* gelang erstmals die Synthese eines thiophen-haltigen Superphans **62**.<sup>[79]</sup> Von *Gleiter et al.* konnten symmetrische und unsymmetrische Superphane, die an eine Cyclopentadienyl-Cobalt-Einheit koordiniert sind, dargestellt werden (Abb. 3.23).<sup>[80]</sup>



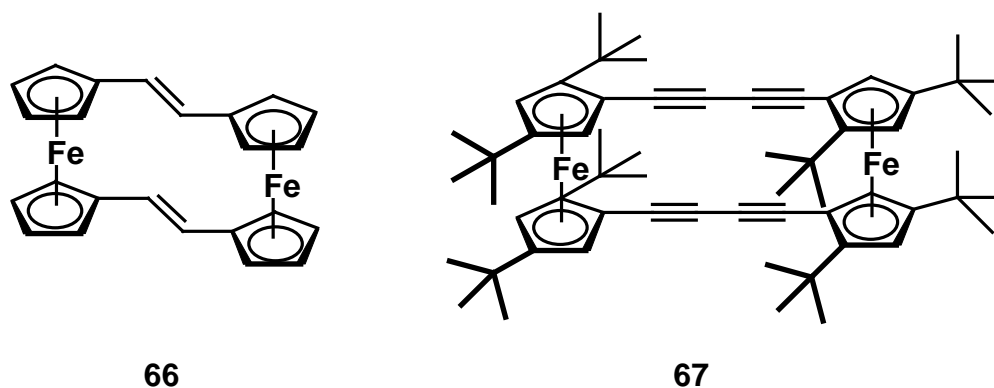
**Abb. 3.23:** Verschiedene Superphane.<sup>[81]</sup>

Das Superphan **65** kann auch als Metallocyclophan betrachtet werden. Metallocyclophane besitzen unterschiedliche Strukturen, je nach dem wo das Metall mit dem aromatischem System koordiniert ist (Abb. 3.24).<sup>[82]</sup>



**Abb. 3.24:** Unterschiedlicher struktureller Aufbau von Metallocenophanen.

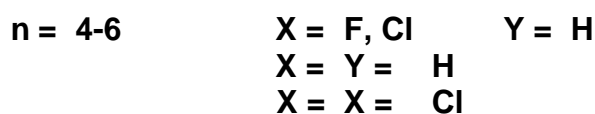
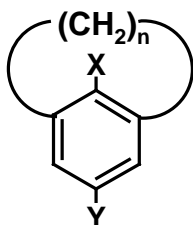
Mono(tricarbonylchrom)-Komplexe der Klasse **A** und **B** wurden von *Tobe et al.* erfolgreich dargestellt und charakterisiert.<sup>[83]</sup> Ein wichtiger Vertreter von Verbindung **C** ist das Ferrocenophan. Seit der Entdeckung des Ferrocens in den 50er Jahren wurden zahlreiche Beispiele dieser Verbindungsklasse synthetisiert (Abb. 3.25). In Ferrocenophanen sind die Cyclopentadienylringe über eine Brücke miteinander verbunden und dadurch nicht mehr frei rotierbar. Ferrocenophane mit mehreren Ferrocen-Einheiten haben in den letzten Jahren für die Materialwissenschaften an Bedeutung gewonnen. In diesen Systemen kann die elektronische Wechselwirkung sowohl inter- als auch intramolekular erfolgen.



**Abb. 3.25:** Verschieden verbrückte Ferrocenophane.<sup>[84]</sup>

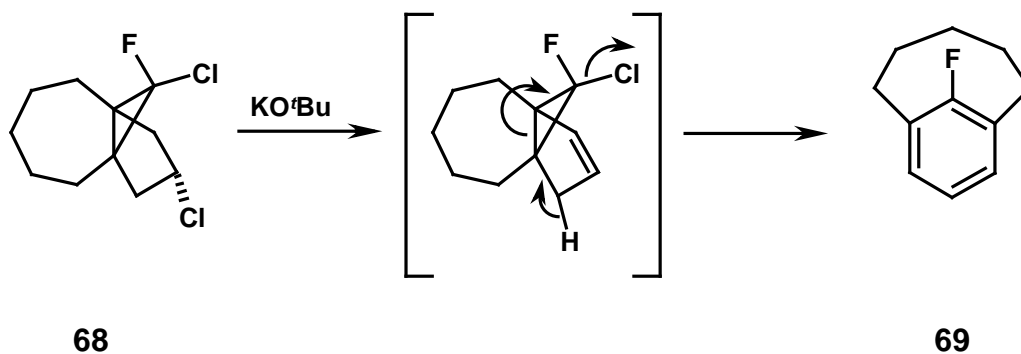
Im Ferrocenophan **66** deuten die UV/Vis-Spektren auf eine intramolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung hin. Auch im alkinverbrückten Derivat **67** wurden analoge Ergebnisse gefunden.

Gespannte Cyclophane sind eine synthetische Herausforderung. Das Interesse an diesen Verbindungen beruht vor allem in dem Bestreben nach einem besseren Verständnis der Aromatizität. Durch die gespannte Struktur des Systems kommt es zu einer Deformation des aromatischen  $\pi$ -Systems, was Auswirkungen auf die HOMO- und LUMO-Energien hat (Abb. 3.26).<sup>[85]</sup>



**Abb. 3.26:** Schematische Darstellung synthetisierter gespannter Cyclophane.

Auf Grund der sterischen Spannung in diesen Systemen sind [n]Cyclophane nur sehr schwer isolierbar. [4]Metacyclophan konnte bisher nur mittels Elektronenabsorptionsspektroskopie nachgewiesen werden.<sup>[86]</sup> Das bisher kleinste Metacyclophan konnte von *Jenneskens et al.* erfolgreich isoliert werden.<sup>[87]</sup> Die thermische Umlagerung von [5.3.1]Propellan (**68**) führt zur Bildung von fluor-substituiertem [5]Metacyclophan **69** (Abb. 3.27).



**Abb. 3.27:** Von *Jenneskens et al.* synthetisiertes [5]Metacyclophan **69**.<sup>[86]</sup>

Neben den [n]Metacyclophanen findet man in der Literatur weitere Beispiele gespannter Cyclophane. Von *Bodwell et al.* konnten erstmals Pyrenophane **70** hergestellt werden. *Tsuji et al.* gelang die Synthese von [1.1]Paracyclophan **71** (Abb. 3.28).<sup>[88]</sup>

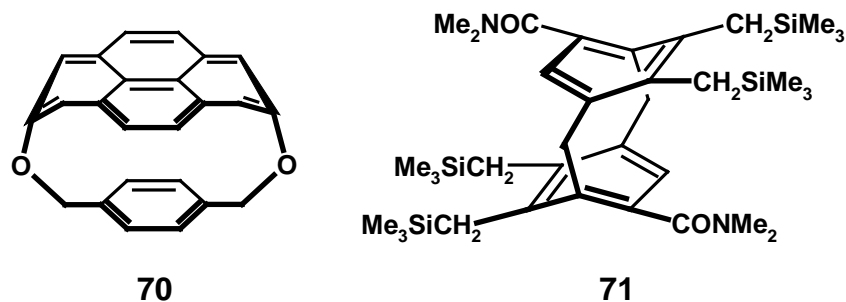


Abb. 3.28: Gespannte Cyclophane.

Durch stabilisierende Substituenten im [1.1]Paracyclophan **71** konnten von dieser Verbindung Kristalle erhalten werden.

Sind die aromatischen Systeme über eine Alkinbrücke verbunden, so spricht man von Cyclophinen. Cyclophine haben in jüngster Zeit an Interesse gewonnen, da sie als neue optoelektronische Materialien verwendet werden können.<sup>[89]</sup> Wichtige Vertreter dieser Klasse sind die Dehydrobenzoannulene (Abb. 3.28)

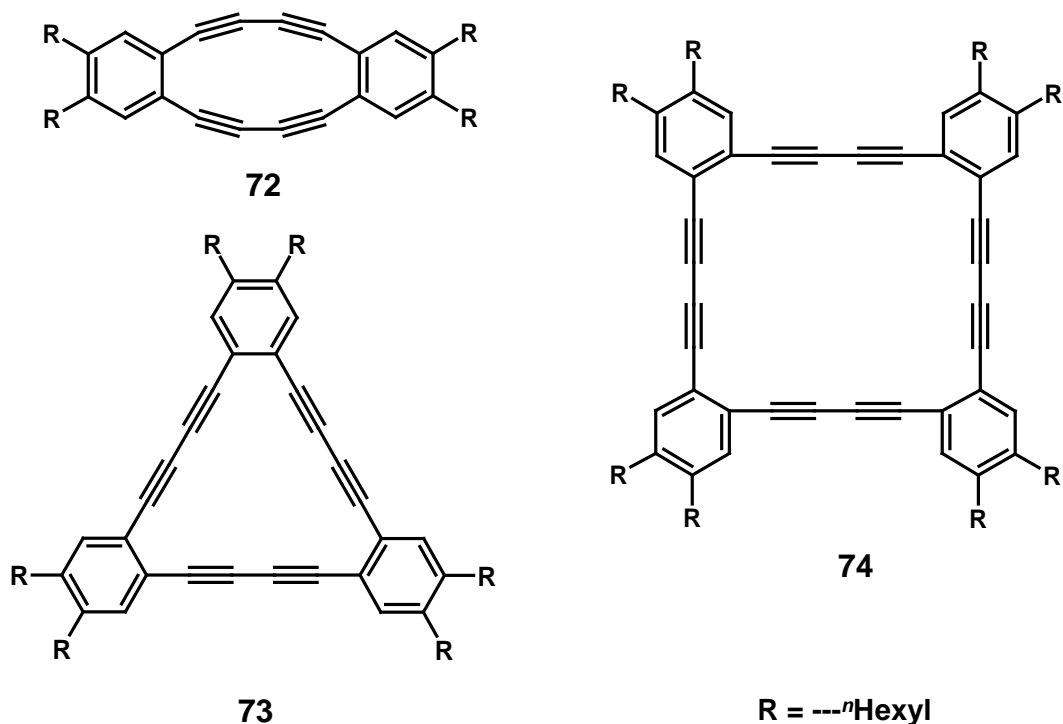
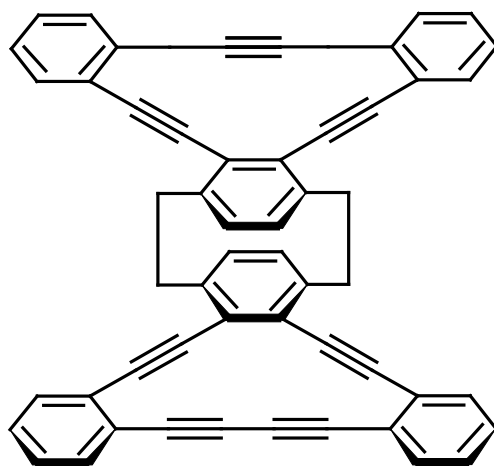


Abb. 3.28: Verschiedene Dehydrobenzoannulene.<sup>[90]</sup>

Von *Hinrichs et al.* wurde kürzlich über die Synthese neuer Hybridmaterialien aus [2.2]Paracyclophan und Dehydrobenzo[14]annulen berichtet (Abb. 3.29).<sup>[91]</sup>

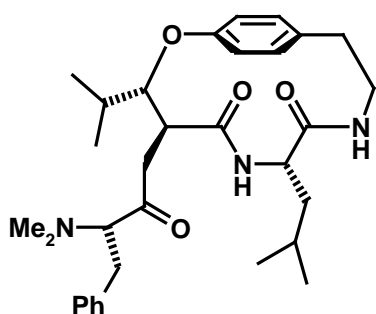


75

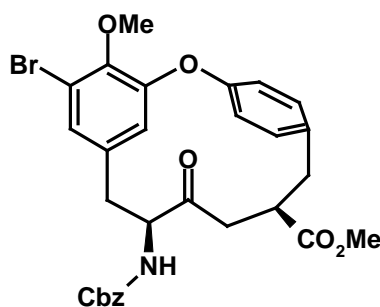
**Abb. 3.29:** Von *Hinrichs et al.* synthetisiertes Cyclophan **75**.

Solche Hybridverbindungen stellen neue Materialien für elektronische oder photoelektronische Anwendungen (Solarzellen) dar.

Neben den Phanen, die aus Kohlenstoffatomen aufgebaut sind, haben vor allem die Heteraphane an Interesse gewonnen. In Heteraphanen werden die aromatischen Systeme über eine Brücke verbunden, die mindestens ein Heteroatom beinhaltet.<sup>[92]</sup> Der Aufbau dieser Systeme erfolgt meistens über die Bildung einer neuen C-X-Bindung, wobei X für ein Heteroatom steht. Auf Grund der großen Bandbreite an Reaktionen, die dafür zur Verfügung stehen, sind solche Heteraphane gut zugänglich. Viele Naturstoffe sind aus heterocyclischen Systemen aufgebaut (Abb. 3.30).



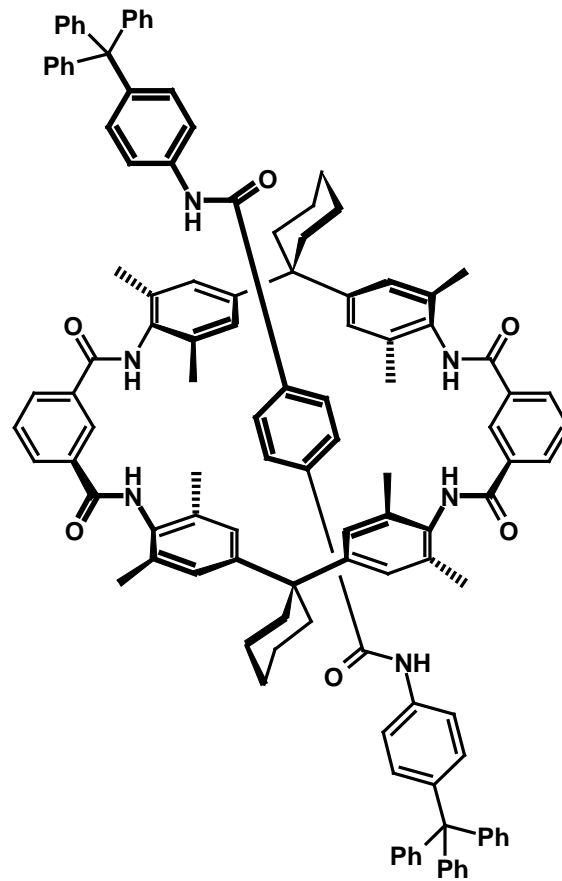
76



77

**Abb. 3.30:** Naturstoffe mit Heteraphan-Einheit.<sup>[93]</sup> Sanjoinine A **76** und RP 66453-Vorstufe **77**.

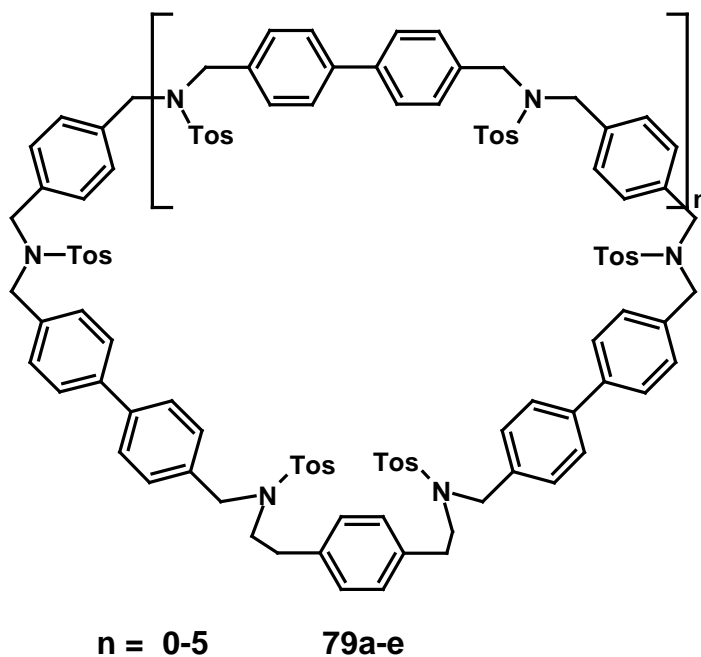
Macrocyclische Systeme, wie z. B. Rotaxane oder Catenane, sind auf Grund des Templat-Effekts durch die Heteroatome leichter zugänglich (Abb. 3.31).



78

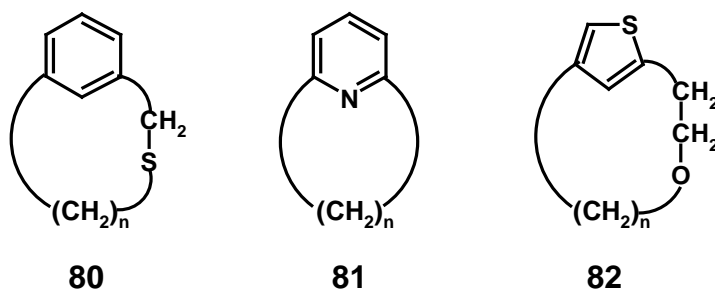
**Abb. 3.31:** Von *Schalley et al.* synthetisiertes Rotaxan **78**.<sup>[93]</sup>

Durch das Vorhandensein eines Heteroatoms ist die Synthese von „Nanocyclen“ oder „Gigantocyclen“ im Vergleich zu ihren carbocyclischen Vertretern vereinfacht (Abb. 3.32). Solche Systeme spielen eine wichtige Rolle in der supramolekularen Chemie.



**Abb. 3.32:** Von *Schwierz* und *Vögtle* synthetisierte „Giganto-Heteraphane“ **79a-e**.<sup>[94]</sup>

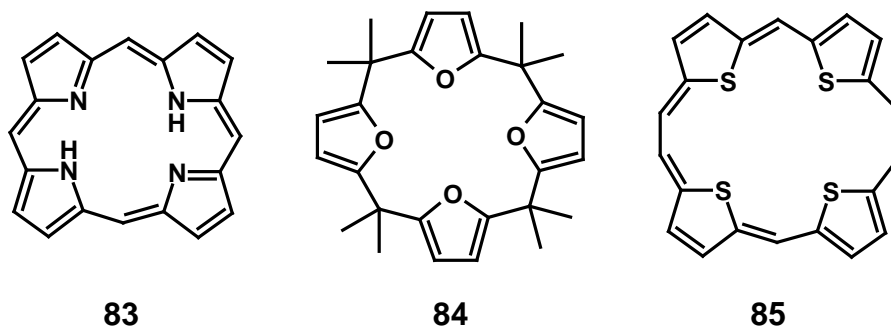
Neben den Heteraphanen kann man auch Heterophane unterscheiden, wobei sich das Heteroatom im aromatischen Ring befindet. Hetero-hetera-phanen beinhalten sowohl im aromatischen Ring als auch in der Brücke Heteroatome (Abb. 3.33).



**Abb. 3.33:** Schematische Darstellung von Hetera-phan **80**, Hetero-phan **81** und Hetero-hetera-phan **82**.

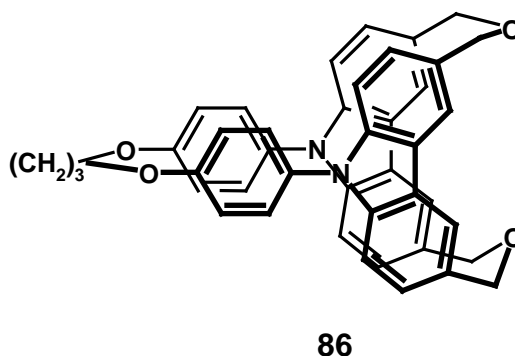
Ein klassischer Vertreter der Heterophane ist das Porphyrin, das aus vier Pyrroleinheiten aufgebaut ist **83**. Strukturanaloga sind zum Beispiel das Calixaren **84** oder das aus Thiophen-Einheiten aufgebaute Annulen **85** (Abb. 3.34). Alle drei Verbindungen können als Wirt verschiedene Gastverbindungen einlagern.





**Abb. 3.34:** Porphyrin **83**, Calixheteraren **84** und Thiophenannulen **85**.<sup>[95]</sup>

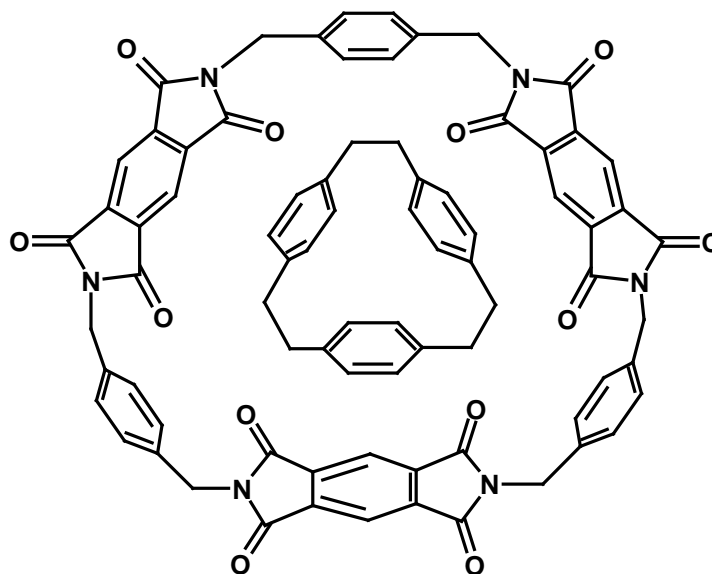
Ein weiteres Beispiel eines Heterophans ist das Carbazolophan **87**. Dieses wurde von *Nakamura et al.* synthetisiert (Abb. 3.35).<sup>[96]</sup>



**Abb. 3.35:** Carbazolophan **86**.

Die breite strukturlose Bande im Fluoreszenzspektrum von **86** deutet darauf hin, dass es zur Ausbildung eines Excimers kommt, was auf eine intramolekulare Wechselwirkung zwischen den beiden Carbazol-Hälften hindeutet.

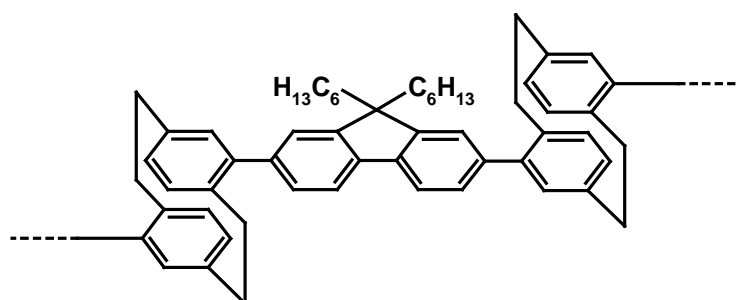
Komplexe Cyclophane können durch Kombination aus Hetera- und Heterophanen oder Metallophanen synthetisiert werden. Solche Systeme sind nützlich, um Vorgänge in biologischen Wirt/Gast-Systemen aufzuklären. Kürzlich wurden von *Iwanaga et al.* Cyclophane aus Pyromellit-Diimid-Einheiten synthetisiert.<sup>[97]</sup> Diese Cyclen sind in der Lage organische Moleküle einzulagern. Durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung kann in das elektronenarme Pyromellit-Diimid-Cyclophan das [2<sup>3</sup>]Paracyclophan als Gast aufgenommen werden (Abb. 3.36).



87

**Abb. 3.36:** Cyclophan im Cyclophan durch Wirt/Gast-Chemie.

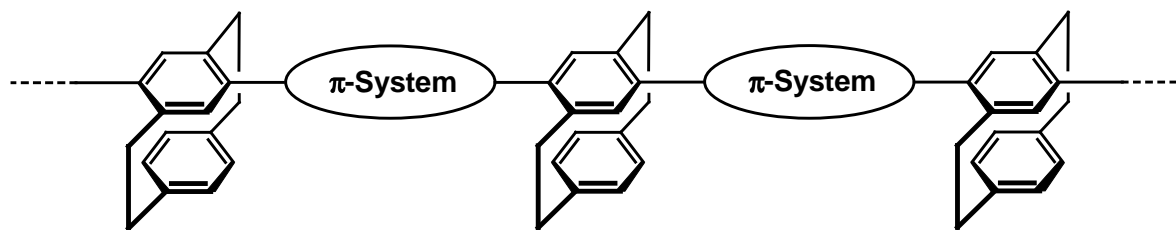
In jüngster Zeit wurden konjugierte Cyclophan-Polymere synthetisiert. Durch Kombination polymerer Einheiten mit Cyclophanen erhofft man sich neue elektronische Materialien zu entwickeln. Fluorenyl-[2.2]Paracyclophan-Polymere **88** wurden von *Morisaki* aufgebaut.<sup>[98]</sup> Mit dem Einbau von [2.2]Paracyclophanen ist es möglich die  $\pi$ -Konjugationslänge zu verlängern (Abb. 3.37). Fluoreszenzmessungen zeigen, dass das Emissionsmaximum bathochrom verschoben wird. Allerdings ist die Konjugation auf Grund „through-space“-Wechselwirkung weniger ausgeprägt als die Konjugation entlang der polymeren Einheit.



88

**Abb. 3.37:** Konjugiertes Cyclophan-Polymer **88**.

Eine weitere Möglichkeit für den Einbau von Cyclophanen zeigt Abb. 3.38. Dabei liegt der zweite Phenylring der Cyclophan-Einheit außerhalb der konjugierten Hauptkette.

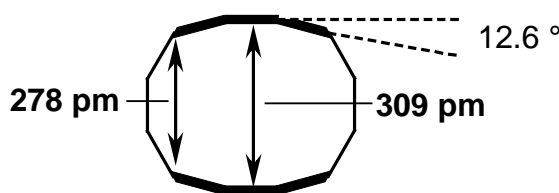


**Abb. 3.38:** Schematische Darstellung von Cyclophan-Polymeren.

Hierbei können die elektronischen und optischen Eigenschaften des Polymers über transannulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen mit dem externen Ring verändert werden.<sup>[99]</sup>

### 3.2.2 „Through-bond“ und „through-space“-Wechselwirkung in Cyclophanen

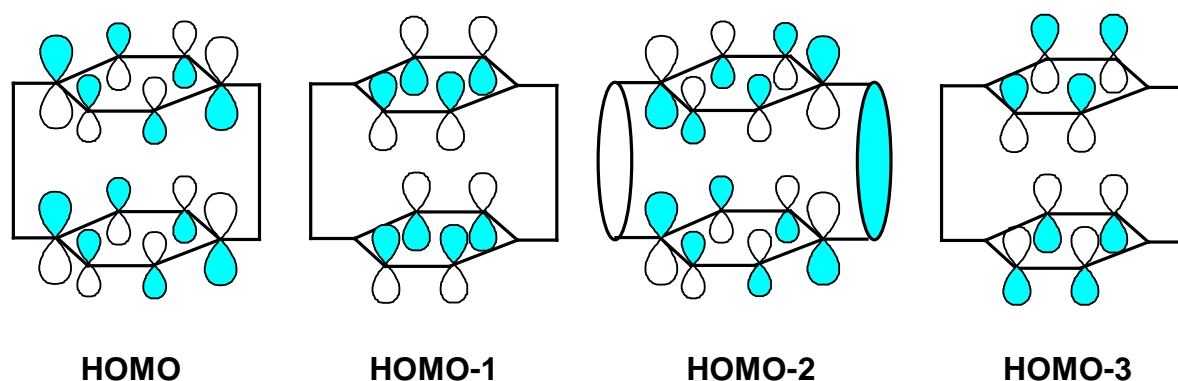
Das Interesse an Cyclophanen besteht darin herauszufinden, wie die chemischen und physikalischen Eigenschaften durch die erzwungene räumliche Nähe der beiden  $\pi$ -Systeme beeinflusst werden. Der durchschnittliche räumliche Abstand zwischen den  $\pi$ -Systemen im klassischen [2.2]Paracyclophan (**60**) beträgt 299 pm. Dieser Wert ist sogar kleiner als der durchschnittliche *van der Waals*-Abstand ( $\sim 340$  pm) zwischen den zueinander parallelisierten aromatischen  $\pi$ -Systemen des Benzols im Kristall. Selbst im Graphit beträgt der Abstand zwischen den einzelnen Schichten 335 pm und ist damit größer. Kristallographische Untersuchungen zeigen außerdem, dass die aromatischen Ringe nicht mehr planar, sondern um  $12.6^\circ$  aus der Ebene gebogen sind (Abb. 3.39).<sup>[100]</sup>



**Abb. 3.39:** Räumliche Struktur von [2.2]Paracyclophan (**60**) (Seitenansicht).

Mittels Photoelektronen- und UV/Vis-Spektroskopie, die mit theoretischen Berechnungen kombiniert werden, kann die Lage der Molekülorbitale bestimmt werden.<sup>[101]</sup> Das Photoelektronenspektrum von [2.2]Paracyclophan (**60**) wurde in den 70er Jahren von *Pignataro et al.* aufgenommen.<sup>[102]</sup> Wie von *R. Gleiter* durch theoretische Berechnungen der MO-Energien mit Hilfe der extended-Hückel-Methode vorausgesagt<sup>[103]</sup> und später durch *ab*

*initio* Studien von *Canuto* und *Zerner* bestätigt, können die ersten eng beieinander liegenden Banden im PES drei einzelnen Ionisationsprozessen zugeordnet werden.<sup>[104]</sup> Diese erfolgen aus den ersten drei  $\pi$ -Orbitalen, dem HOMO und HOMO-1 bei 8.1 eV und HOMO-2 bei 8.4 eV. Die darauffolgenden Ionisations-Prozesse erfolgen zum einen aus einem weiteren  $\pi$ -Orbital (HOMO-3) bei 9.7 eV und zum anderen aus einem  $\sigma$ -Orbital, das ein Signal bei 10.3 eV ergibt (Abb. 3.40).



**Abb. 3.40:** Die vier höchsten besetzten  $\pi$ -Orbitale in [2.2]Paracyclophan (**60**).<sup>[105]</sup>

Diese Zuordnung der Banden im PES wird durch Penning Ionisierungs (PI) Experimente mit [2.2]Paracyclophan (**60**) bestätigt. Von *Yamakita et al.* wurden PI-Experimente an **60** durchgeführt.<sup>[106]</sup> Im PI-Elektronen-Spektrum ist die Bande bei 10.4 eV schwächer als die Bande bei 9.7 eV. Auf Grund der Analogie von PI-Elektronen-Spektren zu UV/PE-Spektren können anhand der Intensität der Banden die  $\pi$ - bzw.  $\sigma$ -Orbitale zugeordnet werden.

Mit Hilfe des PESs und der Molekülorbitaltheorie kann der Einfluss von „through-bond“- und „through-space“-Wechselwirkung auf die Molekülorbitale bestimmt werden. Es hat sich herausgestellt, dass mit abnehmendem Abstand ( $D$ ) zwischen den beiden aromatischen Systemen im Cyclophan der „through-space“-Kopplungs-Parameter ( $\tau$ ) ansteigt. Dabei kann man für Cyclophane, deren innerer Abstand ( $D$ ) zwischen 260 pm und 350 pm beträgt, eine lineare Abhängigkeit zwischen  $D$  und  $\tau$  beobachten (Gl. 1).

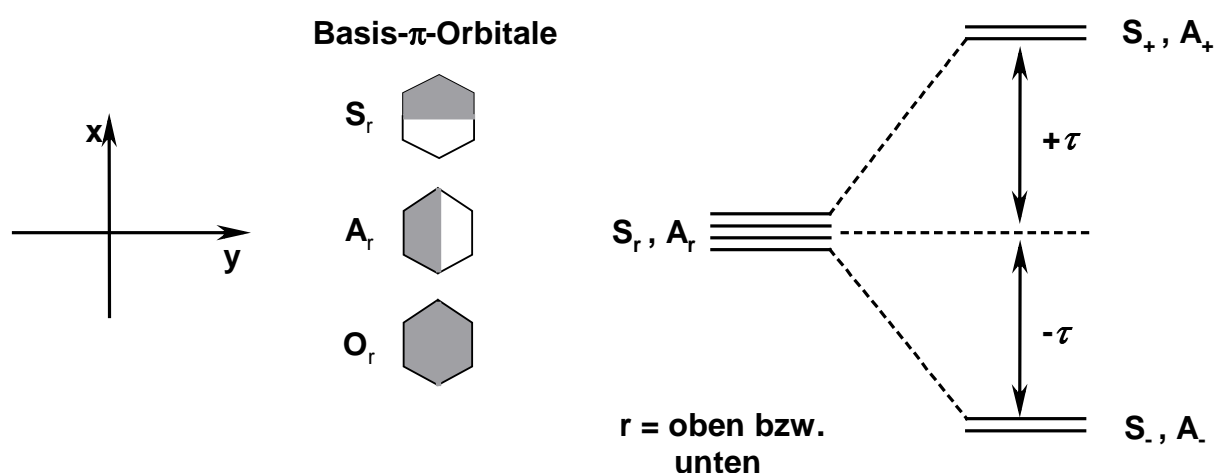
$$\tau [\text{eV}] = 4.9 - 0.0132 D [\text{pm}] \quad \text{Gl.1}$$

Dieser „through-space“-Kopplungs-Parameter  $\tau$  kann folglich direkt aus dem PES abgelesen werden. Durch Kombination von  $\tau$  mit dem Überlappungsintegral ( $S_{ii}$ ) zwischen den  $\pi$ -

Orbitalen des oberen und unteren aromatischen Systems ergibt sich folgende lineare Abhängigkeit (Gl. 2).

$$\tau[\text{eV}] = -(11.52 \pm 0.34) S_{ii} [\text{D}] \quad \text{Gl.2}$$

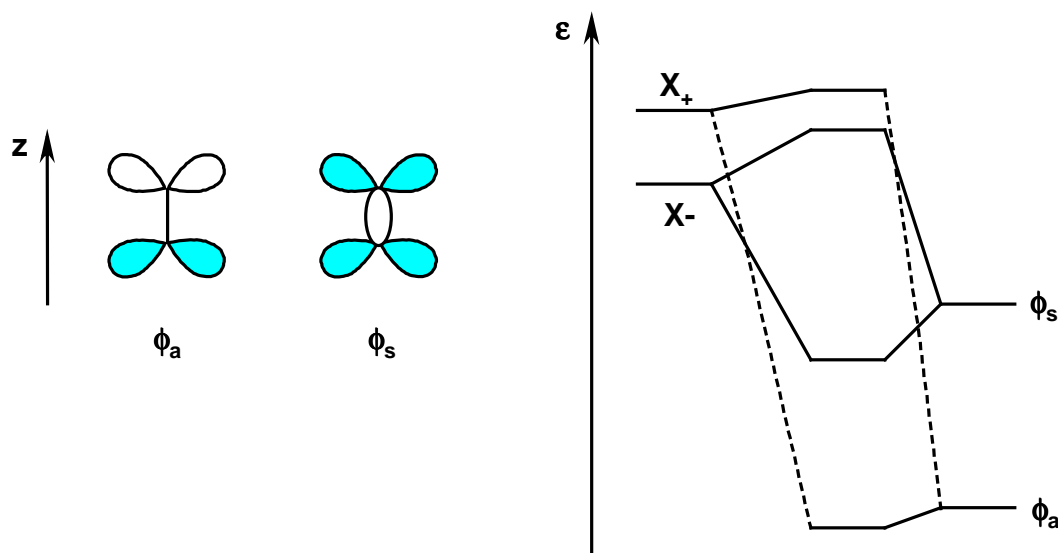
Betrachtet man nur die symmetrischen und antisymmetrischen Basis- $\pi$ -Orbitale des oberen und unteren Benzolrings ( $S_o$  und  $S_u$  bzw.  $A_o$  und  $A_u$ ), so ergibt die Linearkombination, die aus der reinen „through-space“-Wechselwirkung resultiert, folgende Aufspaltung (Abb. 3.41).<sup>[100]</sup>



**Abb. 3.41:** Symmetrie der Basismolekülorbitale A, S und O (links) und schematische Aufspaltung der Orbitale durch reine „through-space“-Wechselwirkung.

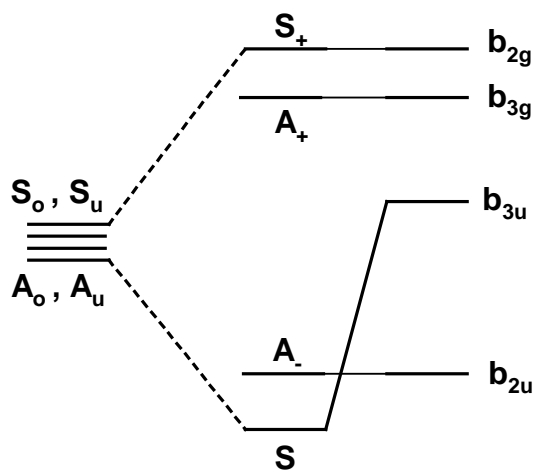
Wie sich zeigt, besitzen die „through-space“-Kopplungs-Parameter  $\tau_{AA}$  für die Überlappung der antisymmetrischen Orbitale bezüglich der  $x,y$ -Ebene und  $\tau_{SS}$  für die Überlappung der symmetrischen Molekülorbitale bezüglich der  $x,y$ -Ebene denselben Betrag.

Neben der „through-space“-Wechselwirkung findet zusätzlich eine „through-bond“-Wechselwirkung zwischen den Orbitalen der Brückenatome mit den Orbitalen der aromatischen Ringe statt. Allerdings können aus Symmetriegründen nicht alle fünf Basisorbitale der Brückenatome mit dem aromatischen System wechselwirken. Im Endeffekt sind nur zwei MO dazu in der Lage. Diese Wechselwirkung führt zu einer weiteren Aufspaltung der MO im Cyclophan (Abb. 3.42).<sup>[100]</sup>



**Abb. 3.42:** Orbitale die zur „through-bond“-Wechselwirkung beitragen (links) und Aufspaltung der MO durch zusätzliche „through-bond“-Wechselwirkung. ( $X_{\pm}$  steht für die MO der aromatischen Ringe  $S_{\pm}$  bzw.  $A_{\pm}$ ).

Allerdings sind diese Betrachtungen nur richtig, wenn man von davon ausgeht, dass die beiden Hälften im Cyclophan zueinander planar, parallel und ekliptisch angeordnet sind. In Wirklichkeit ist der Abstand  $D$  nicht äquivalent, so dass das Überlappungsintegral  $S_{ii}$  und damit auch  $\tau$  zwischen den unterschiedlichen Orbitalen S und A differiert. Daraus folgt, dass die Orbitale unterschiedlichen Auswirkungen der „through space“-Wechselwirkungen unterliegen. So ergibt sich folgendes MO-Diagramm (Abb. 3.43).<sup>[100]</sup>



**Abb. 3.43:** Orbitalaufspaltung auf Grund unterschiedlicher „through-space“-Wechselwirkungen.

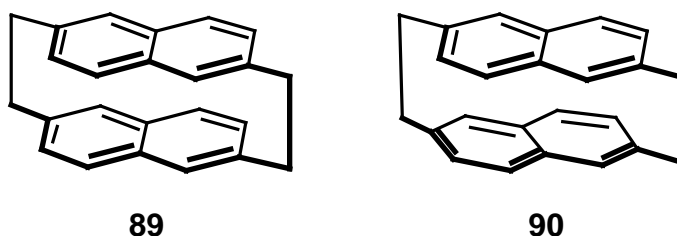
Aus den Orbitalaufspaltungen können die vier Ionisierungs-Prozesse den unterschiedlichen  $\pi$ -Orbitalen zugeordnet werden. Die fünfte Bande im PES entspricht der Ionisierung durch Entfernung eines Elektrons aus einem  $\sigma$ -Orbital.

### 3.2.3 Charakterisierung von „through-space“- und „through-bond“-Wechselwirkungen in Cyclophanen

Durch die optimale Fixierung der beiden  $\pi$ -Fragmente in cyclischen Systemen, wie den Cyclophanen, kann eine Wechselwirkung durch den Raum erfolgen. Wie oben erwähnt treten „through-space“- und „through-bond“-Wechselwirkung immer in Kombination auf. Das Ausmaß der „through-space“-Wechselwirkung hängt von der Orientierung der aromatischen Systeme zueinander ab. Dabei ist von Vorteil, wenn eine annähernd cofaciale Orientierungen zwischen beiden Systemen vorherrscht.

Die auftretende transannulare Wechselwirkung kann mittels UV/Vis-Spektroskopie oder Cyclovoltammetrie detektiert werden. Anhand von UV/Vis-Spektren kann man Aussagen über das Maß der transannularen Wechselwirkung treffen. Durch die räumliche Annäherung der beiden aromatischen Systeme und die dadurch resultierende „through-space“-Wechselwirkung ergeben sich charakteristische Banden im UV/Vis-Spektrum. Auf Grund der geometrischen Fixierung der beiden aromatischen Systeme zueinander und der daraus resultierenden elektronischen Wechselwirkung kommt es zur Bildung angeregter Zustände, sogenannter Excimere (*excited homodimers*). Vergleicht man das UV/Vis-Spektrum von [2.2]Paracyclophan (**60**) mit dem eines offenkettigen Benzol-Derivats, zeigen sich signifikante Unterschiede. Bei 302 nm erscheint eine zweite Bande, die im alkylierten Benzol-Derivat nicht erscheint. Diese Bande wird als charakteristische „Cyclophan-Bande“ bezeichnet.<sup>[107]</sup> In [2.2] und [3.3]Cyclophanen werden die Absorptionsbanden bathochrom verschoben und ein hypochromer Effekt beobachtet. Erklärt wird dies mit der Verzerrung der aromatischen  $\pi$ -Systeme im Cyclophan und der räumlichen Annäherung der beiden  $\pi$ -Systeme zueinander. [4.2]Paracyclophan, in dem keine räumliche Deformationsspannung der aromatischen Ringe vorhanden ist, zeigt ein analoges Verhalten im UV/Vis-Experiment. Dies ist ein Hinweis darauf, dass vor allem die transannulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung die Ursache für die ungewöhnlichen Absorptionsspektren ist.

Das Erscheinen zusätzlicher Banden kann durch Exciton- und Charge-Resonanz-Wechselwirkungen zwischen den beiden  $\pi$ -Systemen erklärt werden. *Haenel* und *Schweizer* haben die Abhängigkeit der transannularen Wechselwirkung von der räumlichen Orientierung der  $\pi$ -Elektronen zueinander anhand von [2.2]Naphthalenophan gezeigt (Abb. 3.44).<sup>[108]</sup>



**Abb. 3.44:** Achirales (**89**) und chirales Naphthalenophan (**90**).

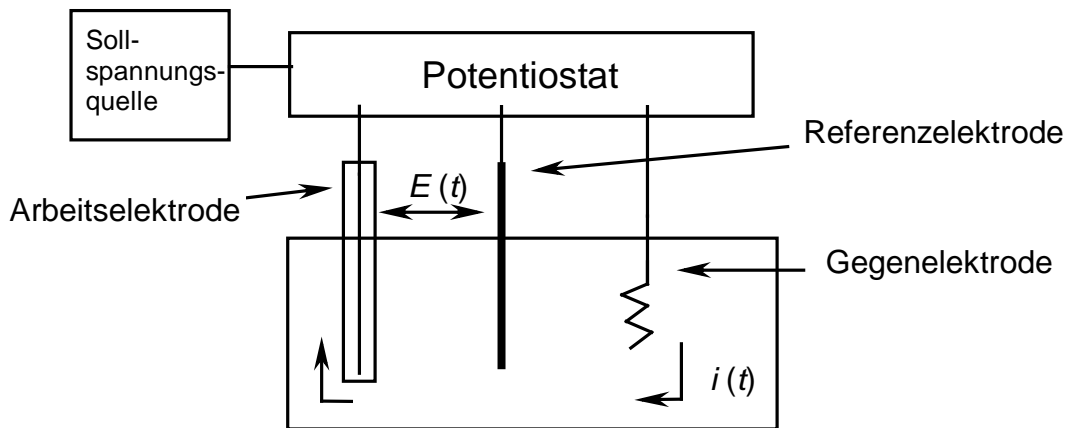
Durch Vergleich der UV/Vis-Spektren von **89** und **90** zeigt sich, dass im achiralen Naphthalenophan **90** eine stärkere  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung stattfinden muss, da die Banden bathochrom verschoben und die charakteristische Schwingungsstruktur abnimmt.

Um Informationen über die kinetischen und thermodynamischen Eigenschaften der Cyclophane zu erhalten, können cyclovoltammetrische Messungen durchgeführt werden. Des Weiteren liefern solche Messungen Informationen über Elektronentransferprozesse und chemische Folgereaktionen der generierten Zwischenstufen.

### 3.3 Cyclovoltammetrie

Eine wichtige Messmethode zur Charakterisierung elektronischer Eigenschaften stellt die Cyclovoltammetrie dar. Mit ihr ist es möglich Aussagen über die Thermodynamik von Redoxprozessen zu machen. Darüber hinaus liefert diese quasistationäre Messmethode Informationen über die Kinetik von Elektrodenreaktionen. Dabei kann es sich um homogene, oder heterogene Elektronentransferprozesse oder um direkt angeschlossene chemische Umsetzungen handeln. Kennzeichnend ist, dass es sich um eine dynamische Messmethode handelt.<sup>[109]</sup> Den Messaufbau zeigt Abb. 3.45.



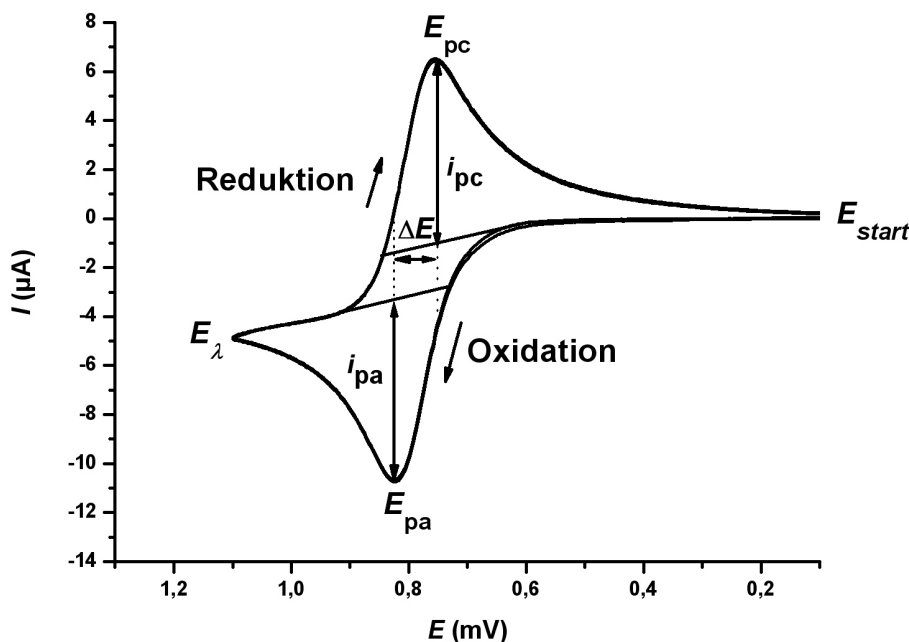


**Abb. 3.45:** Schematischer Aufbau der Messapparatur.

Zwischen Referenz- und Arbeitselektrode wird eine gewählte Ausgangsspannung  $E_{start}$  angelegt. Diese wird mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit  $v$  ( $v = dE/dt$  [V/s]) bis zu einer selbst bestimmten Endspannung  $E_\lambda$  verändert. Anschließend wird die Spannung mit analogem, inversem Zeitverlauf auf die Ausgangsspannung zurückgefahren. Der zick-zackförmige Verlauf des angelegten Potentials wird allgemein als „Dreiecksspannung“ bezeichnet. Zu jedem Zeitpunkt wird der Strom  $i$  zwischen Arbeits- und Gegenelektrode gemessen. Der Potentiostat dient dazu, das Potential zwischen Referenz- und Arbeitselektrode, auf dem Potential zu halten, das durch den Spannungsgenerator jeweils vorgegeben wird. Um den Spannungsabfall möglichst klein ausfallen zu lassen, werden Arbeits- und Referenzelektrode so nahe wie möglich zusammengebracht. Die erhaltene Strom-Spannungskurve liefert wertvolle Informationen zur Charakterisierung von elektronischen Eigenschaften verschiedener Verbindungen. Der Massentransport der elektroaktiven Spezies erfolgt in der Cyclovoltammetrie ausschließlich durch Diffusion. Zur Vermeidung von Migrationsströmen und um die Leitfähigkeit der Lösung zu gewährleisten, wird ein Grund- oder Leitelektrolyt zugesetzt (ca. 0.1 mol/l). Bewährt hat sich dabei das Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat-Salz ( $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ ), das hohe Zersetzungsspannungen aufweist und selbst in aprotischen Lösemitteln gut löslich ist. Die Konzentration der elektroaktiven Spezies liegt zwischen  $10^{-3}$  und  $10^{-4}$  mol/l. Als Lösemittel eignen sich Acetonitril oder Dichlormethan, die eine Reihe von Substanzen lösen und in einem breiten Potentialbereich redox-inert sind.

### 3.3.1 Einfacher Elektronentransfer: $E$ -Mechanismus

Die einfachste Elektrodenreaktion besteht aus einem heterogenen Ladungstransfer von einer elektroaktiven Spezies zur Elektrode oder umgekehrt. Dabei handelt es sich um einen einfachen Elektronentransfermechanismus (Abb. 3.46).



**Abb. 3.46:** Cyclovoltammogramm eines reversiblen Ladungstransfers.

Im Cyclovoltammogramm beobachtet man zuerst ein Ansteigen der Stromdichte bis zu einem Strommaximum  $E_{pc}$  und dann ein Abfallen der Stromdichte bis zum Umkehrpotential  $E_{\lambda}$ . Ursache dabei sind zwei konkurrierende Einflüsse. Zum einen wird durch Erhöhung des Elektrodenpotentials  $E$  der Ladungsdurchtritt erhöht, zum anderen stellt sich entsprechend der Nernst'schen Beziehung (Gl. 3) eine jeweils dem aktuellen Elektrodenpotential entsprechende Oberflächenkonzentration  $c_s$  ein.

$$E_{1/2} = E^o + \left( \frac{RT}{nF} \right) \ln \frac{f_{ox.} \sqrt{D_{ox.}}}{f_{red.} \sqrt{D_{red.}}} \quad \text{Gl. 3}$$

$E_{1/2}$  = Halbstufenpotential,  $E^o$  = thermodynamisches Redoxpotential (Standardpotential),  $R$  = Gaskonstante,  $T$  = absolute Temperatur,  $f_{ox/red.}$  = Aktivitätskoeffizient der oxidierten bzw. reduzierten Spezies,  $D_{ox./red.}$  = Diffusionskoeffizient der oxidierten bzw. reduzierten Spezies.

Das Halbstufenpotential  $E_{1/2}$  kann aus den anodischen und kathodischen Spitzenpotentialen ( $E_{pa}$  und  $E_{pc}$ ) berechnet werden (Gl. 4).

$$E_{1/2} = \frac{(E_{pa} + E_{pc})}{2} \quad \text{Gl. 4}$$

Beim anodischen Potentialverlauf nimmt die Konzentration der reduzierten Spezies  $c_{red.}$  solange ab, bis  $c_{red.} = 0$  ist. Gleichzeitig steigt die Konzentration der oxidierten Spezies  $c_{ox.}$  an. Umgekehrt verhält es sich beim kathodischen Potentialverlauf. Da der Stofftransport unter den quasistationären Bedingungen nur durch Diffusion erfolgt, bleibt der Konzentrationsausgleich in der Diffusionsschicht unvollständig, so dass der Konzentrationsgradient  $dc/dx$  abnimmt. Die Strom-Spannungskurve wird folglich durch zwei Faktoren bestimmt. Zum einen durch den Ladungstransport, zum anderen durch den diffusionsbedingten Massentransport. Beim Transport in der Grenzschicht gelten die Gesetze der Diffusion. Dabei beschreibt das 1. Fick'sche Gesetz (Gl. 5) den Zusammenhang zwischen dem zeitlichen Verlauf der Diffusion  $dN/dt$  und dem Konzentrationsgradienten  $dc/dx$ .

$$\frac{dN}{dt} = DA \frac{dc}{dx} \quad \text{Gl. 5}$$

$N$  = Stoffmenge,  $t$  = Zeit,  $D$  = Diffusionskoeffizient,  $A$  = Fläche senkrecht zu Diffusionsschicht,  $c$  = Konzentration,  $x$  = Entfernung zur Elektrodenoberfläche.

Da die Diffusionsschicht während der Durchtrittsreaktion größer wird, ist der Konzentrationsabfall auch noch von der Zeit abhängig. Diesen Zusammenhang beschreibt das 2. Fick'sche Gesetz (Gl. 6).

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{Gl. 6}$$

Der Strom  $i$ , der zur Zeit  $t$  der Durchtrittsreaktion durch die Arbeitselektrode fließt, unterliegt dem Faraday'schen Gesetz (Gl. 7).

$$i = n \cdot F \cdot \left( \frac{dN}{dt} \right) \quad \text{Gl. 7}$$

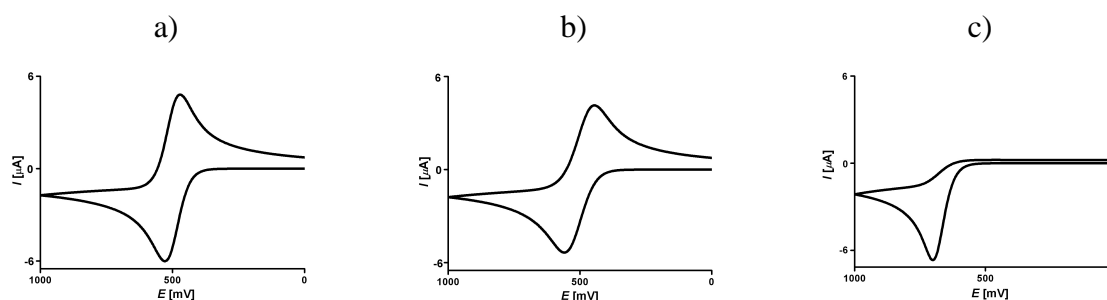
$i$  = Strom,  $n$  = Anzahl der pro Redoxzentrum übertragenen Elektronen,  $F$  = Faraday-Konstante,  $N$  = Stoffmenge,  $t$  = Zeit.

Das Wachsen der Diffusionsschicht während der Durchtrittsreaktion kann mit  $dx = \sqrt{\pi D t}$  beschrieben werden. Durch Kombination der Gleichungen 5 und 6 und der Definition für  $dx$  erhält man die *Cottrell*-Gleichung, die das Verhalten der Diffusionsstromstärke  $i_D$  nach Erreichen des Grenzwertes beschreibt (Gl. 8).

$$i_{(t)} = i_{D(t)} = D \cdot n \cdot F \cdot A \cdot \frac{c_a}{\sqrt{\pi D t}} \quad \text{Gl. 8}$$

$c_a$  = Konzentration der Substanz in Lösung

Das Voltammogramm zeigt für jedes Redoxsystem einen charakteristischen Kurvenverlauf. Anhand der aufgezeichneten Kurve kann man Aussagen über den Ladungstransfer treffen. Für einen einfachen Ladungstransfer lässt sich prinzipiell zwischen reversiblen, quasi-reversiblen oder irreversiblen Redoxvorgängen unterscheiden (Abb. 3.47).



**Abb. 3.47:** a) reversibler, b) quasi-reversibler, c) irreversibler Ladungstransfer.<sup>[110]</sup>

Ist der Ladungstransfer so groß, dass der Strom nur noch durch den Massentransport als langsamsten Schritt kontrolliert wird, spricht man von einem reversiblen Prozess. Heterogene kinetische Effekte spielen keine Rolle mehr. Mit zunehmendem Potential  $E_{(t)}$  nimmt die Oberflächenkonzentration des Edukts ab und die des Produkts zu. Dadurch wächst der Ladungstransfer an, bis nach Erreichen des Spitzenpotentials  $E_{pc}$  die Oberflächenkonzentration der reduzierten Spezies verschwindend klein wird. Der Strom erreicht sein Maximum ( $\rightarrow i_{pc}$ ). Das Wachsen der Diffusionsschicht macht sich nun

bemerkbar und führt dazu, dass die Behinderung des Stofftransports durch diese Schicht so stark wird, dass der Konzentrationsgradient an der Elektrodenoberfläche nahezu unabhängig vom Potential abnimmt und der Strom kleiner wird. Analoges zeigt sich bei Umkehr des Potentials.

Beim quasi-reversiblen Fall bestimmen sowohl Ladungs- als auch Massentransfer den Strom. Die Bedingungen der Nernst-Gleichung werden nur teilweise erfüllt.

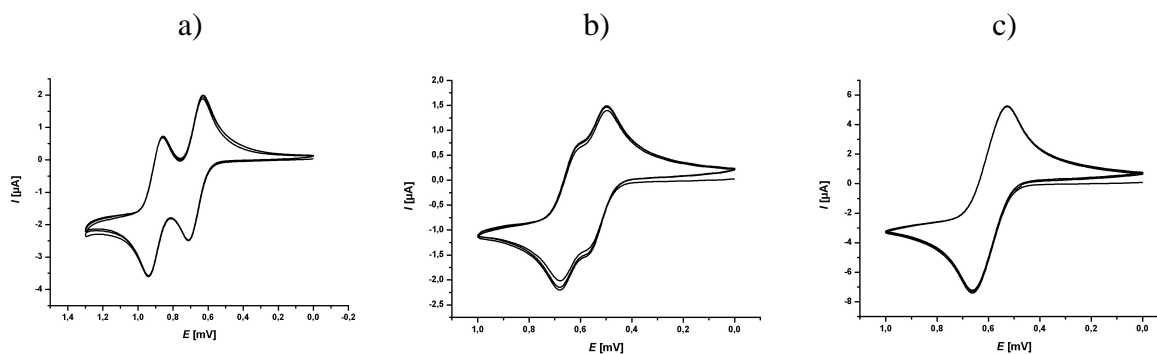
Beim irreversiblen Prozess ist der Ladungstransfer an der Elektrode extrem langsam. Der Strom wird größtenteils durch Ladungstransferprozesse kontrolliert. Die Nernst-Gleichung ist unter solchen Bedingungen nicht mehr anwendbar.

Um zu ermitteln, um welchen  $E$ -Mechanismus es sich handelt, können weitere charakteristische Werte, die man aus den cylovoltammetrischen Messungen erhält, herangezogen werden. Die Aufspaltung der Spitzenpotentiale  $\Delta E$ , die Abhängigkeit der Spitzenpotentiale  $E_{pc}$  und  $E_{pa}$  von  $v$  und die Auftragung des Spitzenstroms  $i_p$  gegen  $v^{1/2}$  stellen diagnostische Kriterien dar.

- Für einen reversiblen, reinen Elektronentransferprozess gilt, dass  $\Delta E$  für alle  $v$  einen Wert von  $\Delta E = 57/n$  [mV] annimmt.  $E_{pc}$  und  $E_{pa}$  sollten von  $v$  unabhängig sein, und die Auftragung von  $i_p$  gegen  $v^{1/2}$  sollte eine Gerade ergeben.
- Für einen quasi-reversiblen  $E$ -Mechanismus gilt, dass bei einer kleinen Vorschubgeschwindigkeit  $v$   $\Delta E = 57/n$  [mV] ist und bei einer hohen Vorschubgeschwindigkeit  $\Delta E > 57$  mV wird.  $E_{pc}$  und  $E_{pa}$  verschieben sich mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit  $v$  und für die Auftragung von  $i_p$  gegen  $v^{1/2}$  erhält man eine abnehmende Kurve in Richtung steigender  $v$ .
- Für einen irreversiblen Ladungstransfer kann  $\Delta E$  nicht ermittelt werden, da der Gegenpeak fehlt. Für  $E_{pc}$  und  $E_{pa}$  gilt, dass sie sich mit zunehmender  $v$  verschieben, und eine Auftragung von  $i_p$  gegen  $v^{1/2}$  eine Gerade ergibt.

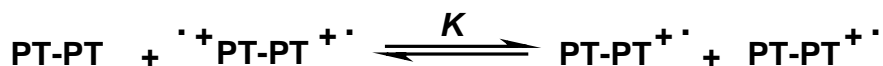
### 3.3.2 Mehrfacher Elektronentransfer: $EE$ - Mechanismus

Sind mehrere Redoxzentren in einem Molekül vorhanden, kann ein mehrfacher Elektronentransferprozess stattfinden. Dies ist der Fall in verknüpften Phenothiazinen. Dabei kann zwischen verschiedenen  $EE$ -Mechanismen unterschieden werden (Abb. 3.48).



**Abb. 3.48:** Verschiedene Cyclovoltammogramme des mehrfachen Elektronentransfers, mit a) großem, b) kleinem und c) gar keinem Potentialabstand zwischen den einzelnen Redoxstufen.

Tritt zwischen beiden Redoxpotentialen ein großer Potentialabstand ( $\Delta E^0 > 150 \text{ mV}$ ) auf, so zeigt das Cyclovoltammogramm zwei typische Einelektronentransferstufen (Abb. 3.48, Fall a)). Neben dem heterogenen Ladungstransfer kommt es an der Phasengrenze Elektrolyt/Elektrode zu homogenen Elektronentransferreaktionen. Dabei kann es zu Dis- oder Komproportionierung kommen. Im Falle direkt verknüpfter Phenothiazin-Diaden (PT-PT) kommt es zur Komproportionierung (Schema 3.7).



**Schema 3.7:** Komproportionierung von Phenothiazin-Diaden.

Für diesen Prozess kann eine Komproportionierungskonstante  $K$  aufgestellt werden (Gl. 9).

$$K = \frac{[\text{PT} - \text{PT}^{\cdot+}]^2}{[\text{PT} - \text{PT}] \cdot [\cdot^+ \text{PT} - \text{PT}^{\cdot+}]} \quad \text{Gl. 9}$$

Im Falle der Phenothiazine wird  $K$  als Komproportionierungskonstante  $K_{\text{sem}}$  bezeichnet, die nach Gleichung 10 ermittelt werden kann:

$$-RT \ln K_{\text{sem}} = nF(E_1^0 - E_2^0) \quad \text{Gl. 10}$$

Aus  $K_{\text{sem}}$  kann man Aussagen über die Stabilität des Phenothiazinradikalkations treffen.

Ein Sonderfall des *EE*-Mechanismus tritt dann auf, wenn der zweite Oxidationsprozess den ersten Prozess überlagert (Abb. 3.48, Fall b)). Dabei sind im CV keine klar separierten Stromwellen zu erkennen, sondern zwei überlagerte Signale. Die Standardpotentiale lassen sich durch mathematische Methoden (Dekonvolution) berechnen.

Werden beide Redoxzentren im Molekül gleichzeitig oxidiert, erscheint im Cyclovoltammogramm nur noch eine einzige Welle (Abb. 3.48, Fall c)). Sie hat die gleiche Form wie die des reversiblen *E*-Mechanismus, allerdings ist der Strom doppelt so hoch. Dabei findet keine elektronische Wechselwirkung zwischen den Redoxzentren statt.

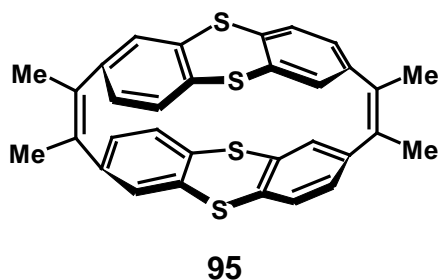
### 3.3.3 Cyclovoltammetrie von Cyclophanen

Cyclovoltammetrische Experimente mit Cyclophanen zeigen, dass es in unsubstituierten Cyclophanen, wie [2.2]Para- oder Metacyclophan (**60** und **59**), zu irreversiblen Oxidationsprozessen kommt. Das dabei entstehende Radikalkation reagiert sofort weiter.<sup>[111]</sup> Im [2.2]Paracyclophan (**60**) kommt es zu zwei Einelektronentransferprozessen. Die Ursache für die kathodische Verschiebung des Oxidationspotentials im Vergleich zu den unverbrückten aromatischen Verbindungen ist zum einen die transannulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen den beiden cofacialen aromatischen Systemen im [2.2]Paracyclophan (**60**). Zum anderen handelt es sich bei den Cyclophanen um sterisch gespannte Systeme. Durch Bildung von Radikalkationen kann diese Spannung vermindert werden. Im [2.2]Metacyclophan (**59**) ist das Potential weniger kathodisch verschoben, was einhergeht mit der schlechteren  $\pi$ -Orbital-Wechselwirkung in den *meta*-verbrückten Cyclophanen. Cyclovoltammetrische Untersuchungen an gestapelten Cyclophanen mit bis zu vier aromatischen  $\pi$ -Systemen übereinander zeigen, dass mit wachsender Anzahl an aromatischen Systemen das Oxidationspotential abnimmt, was auf eine stärkere Resonanzstabilisierung in mehrschichtigen Systemen hinweist. Berechnungen deuten darauf hin, dass die Spindichte sich in den inneren  $\pi$ -Systemen konzentriert.<sup>[112]</sup> Verknüpft man Paracyclophane mit Thiophenen **91**, so zeigt sich, dass die elektrochemisch gebildeten Radikalkationen und Dikationen stabilisiert werden (Abb. 3.49). Ursache dafür ist die Delokalisierung der positiven Ladung in die Cyclophan-Einheiten.<sup>[113]</sup>



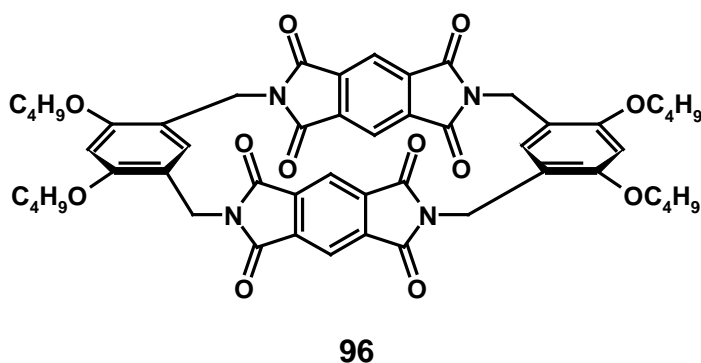


Von *Amthor et al.* wurden Cyclophane synthetisiert, die aus zwei Thianthren-Einheiten aufgebaut sind (Abb. 3.51). Cyclovoltammetrische Messungen zeigen, dass es bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten ( $v > 5000$  mV/s) zu zwei separierten reversiblen Ein-elektronentransferprozessen kommt. Bei niedrigeren Vorschubgeschwindigkeiten kommt es zu einem irreversiblen Oxidationsprozess. Ursache können entweder Folgereaktionen, die auf Grund der sterischen Spannung im Thianthrenophan **95** stattfinden, oder die Bildung von Sulfoxiden sein.<sup>[116]</sup>



**Abb. 3.51:** Von *Amthor et al.* synthetisiertes Thianthrenophan **95**.

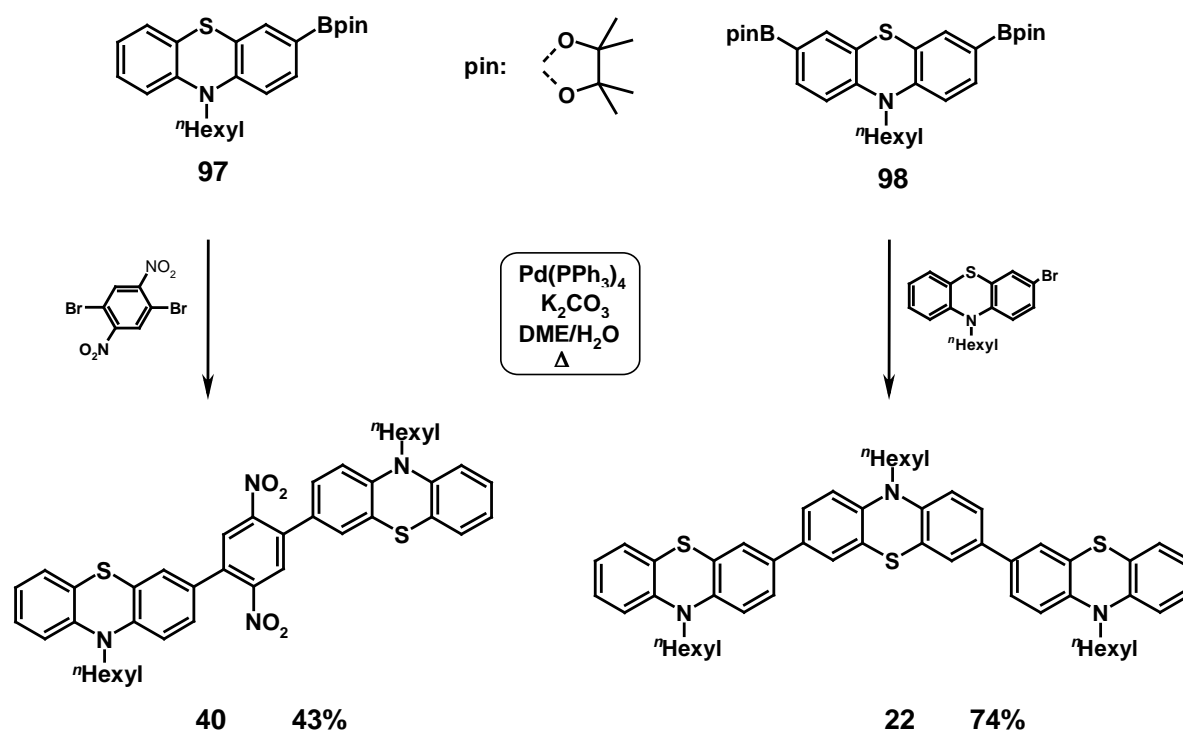
Cyclophane, die zwei Diimid-Einheiten beinhalten, wurden von *Kato et al.* synthetisiert und mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Wie sich zeigt, ist die Reduktion zum Radikalanion in der cyclischen Verbindung **96** in zwei Einelektronentransferprozesse separiert. Obwohl der Abstand zwischen beiden Diimid-Einheiten für eine  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zu groß ist, weist diese Tatsache auf eine schwache Wechselwirkung zwischen beiden Einheiten hin, so dass die Reduktion der ersten Diimid-Einheit die Elektronendichte in der zweiten Diimid-Einheit vergrößert, was zu einer kathodischen Verschiebung des Redoxpotentials führt.<sup>[117]</sup>



**Abb. 3.52:** Diimid-Cyclophan **96**.

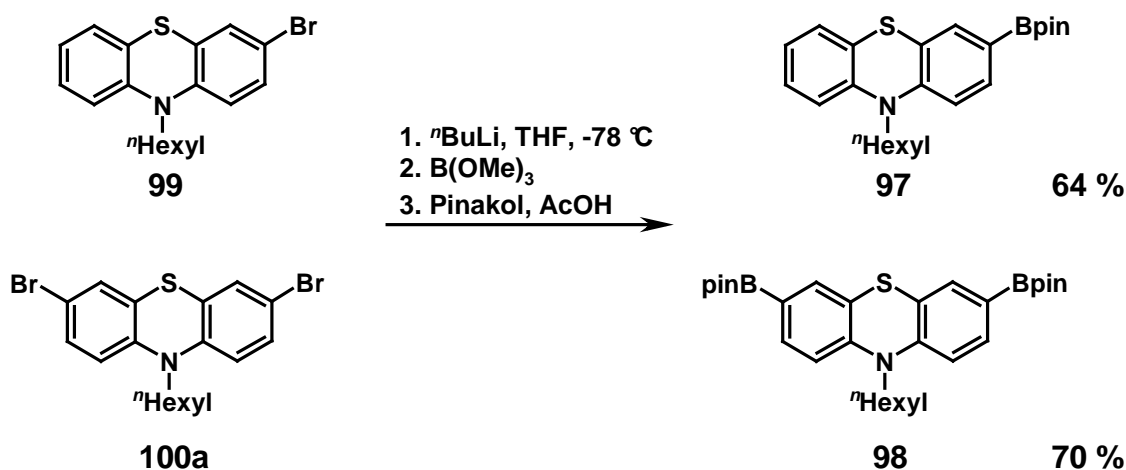
### 3.4 Synthesekonzept

Wie *C. Krämer* und *M. Sailer* zeigten, können  $\pi$ -system-verbrückte und substituierte Phenothiazin-Systeme durch *Suzuki*-Reaktion in guten bis sehr guten Ausbeuten synthetisiert werden.<sup>[28,40]</sup> Dabei werden Phenothiazinmonoboronsäure- oder Phenothiazin-bisboronsäureester **97** oder **98** zusammen mit den aromatischen Halogenverbindungen unter *Suzuki*-Kupplungs-Bedingungen umgesetzt (Schema 3.8)



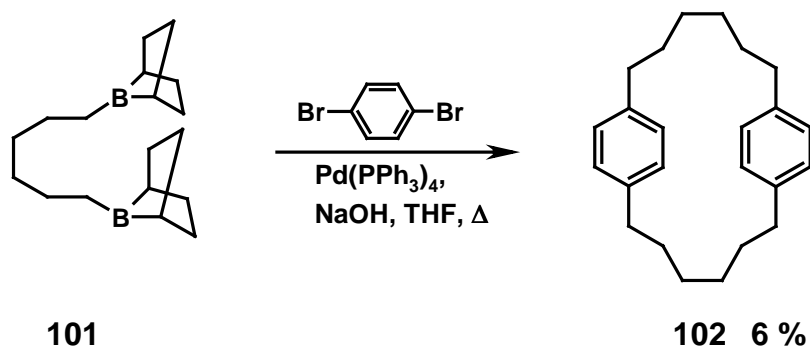
**Schema 3.8:** Von *C. Krämer* und *M. Sailer* synthetisierte Phenothiazin-Verbindungen.

Vorteile der Reaktion sind die milden Reaktionsbedingungen und die gute Zugänglichkeit der Ausgangsverbindungen. Die eingesetzten Boronsäureester können aus der jeweiligen bromierten Phenothiazin-Verbindung (**99** und **100a**) in guten Ausbeuten synthetisiert werden (Schema 3.9).<sup>[118]</sup>



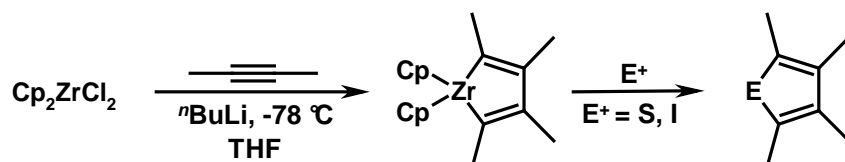
**Schema 3.9:** Synthese von Phenothiazinboronsäureestern.

Die *Suzuki*-Reaktion kann auch zum Aufbau von [*n.n*]Cyclophanen eingesetzt werden.<sup>[119]</sup> Auf Grund von Nebenreaktionen, wie z. B. Oligomerisierung, sind die Ausbeuten niedrig. Allerdings ist von Vorteil, dass in einem Schritt vier C-C-Bindungen geknüpft werden (Schema 3.10).



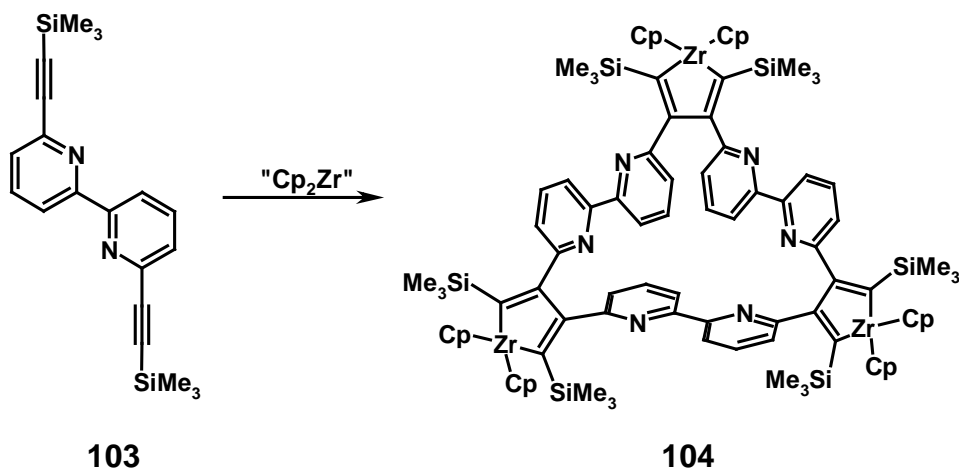
**Schema 3.10:** Aufbau von Cyclophanen mit Hilfe der *Suzuki*-Kupplung.

Werden Alkine mit Zirkonocenchlorid umgesetzt, so erhält man die entsprechenden Zirkonacyclopentadiene. Diese können mit Elektrophilen zu Dienen, Aromaten oder Heterocyclen umgesetzt werden (Schema 3.11).<sup>[120]</sup>



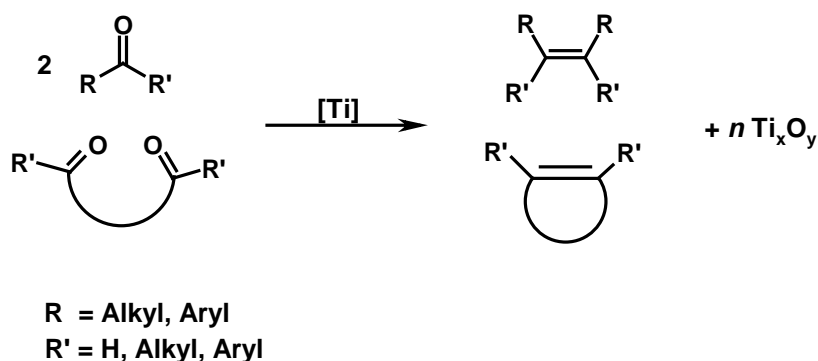
**Schema 3.11:** Reaktionsschema von Zirkonocenchlorid mit Alkinen.

Von *Mao et al.* wurde diese Reaktion zum Aufbau von Bipyridinophanen **104** verwendet (Schema 3.12).<sup>[121]</sup>



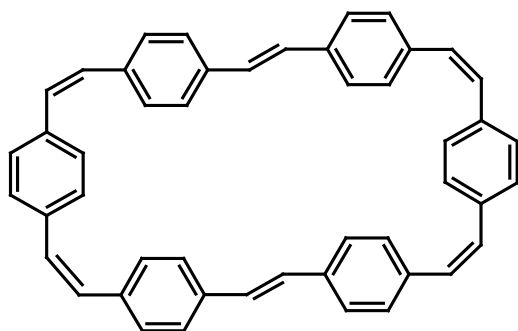
**Schema 3.12:** Darstellung eines zirconocenverbrückten Bipyridinophans **104**.

Die *McMurry*-Kupplung stellt eine weitere Synthesemöglichkeit dar, um cyclische Systeme aufzubauen. Dabei werden Carbonylverbindungen mit niedervalentem Titan zu den entsprechenden alkenylverbrückten Derivaten umgesetzt. Die Reaktion kann sowohl *intra-* als *intermolekular* verlaufen (Schema 3.13).<sup>[122]</sup>

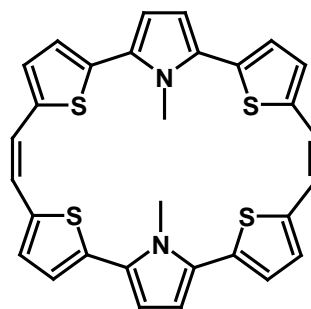


**Schema 3.13:** Prinzip der *McMurry*-Kupplung. [Ti] = niedervalentes Titan.

Mit Hilfe der *McMurry*-Reaktion können viele Cyclophan-Systeme dargestellt werden. Von *Oda et al.* konnte das makrocyclische [2.2]Paracyclophan **105** aufgebaut werden. Des Weiteren können auch verschiedene Heterophane **106** über *McMurry*-Kupplung synthetisiert werden.<sup>[123]</sup>



105

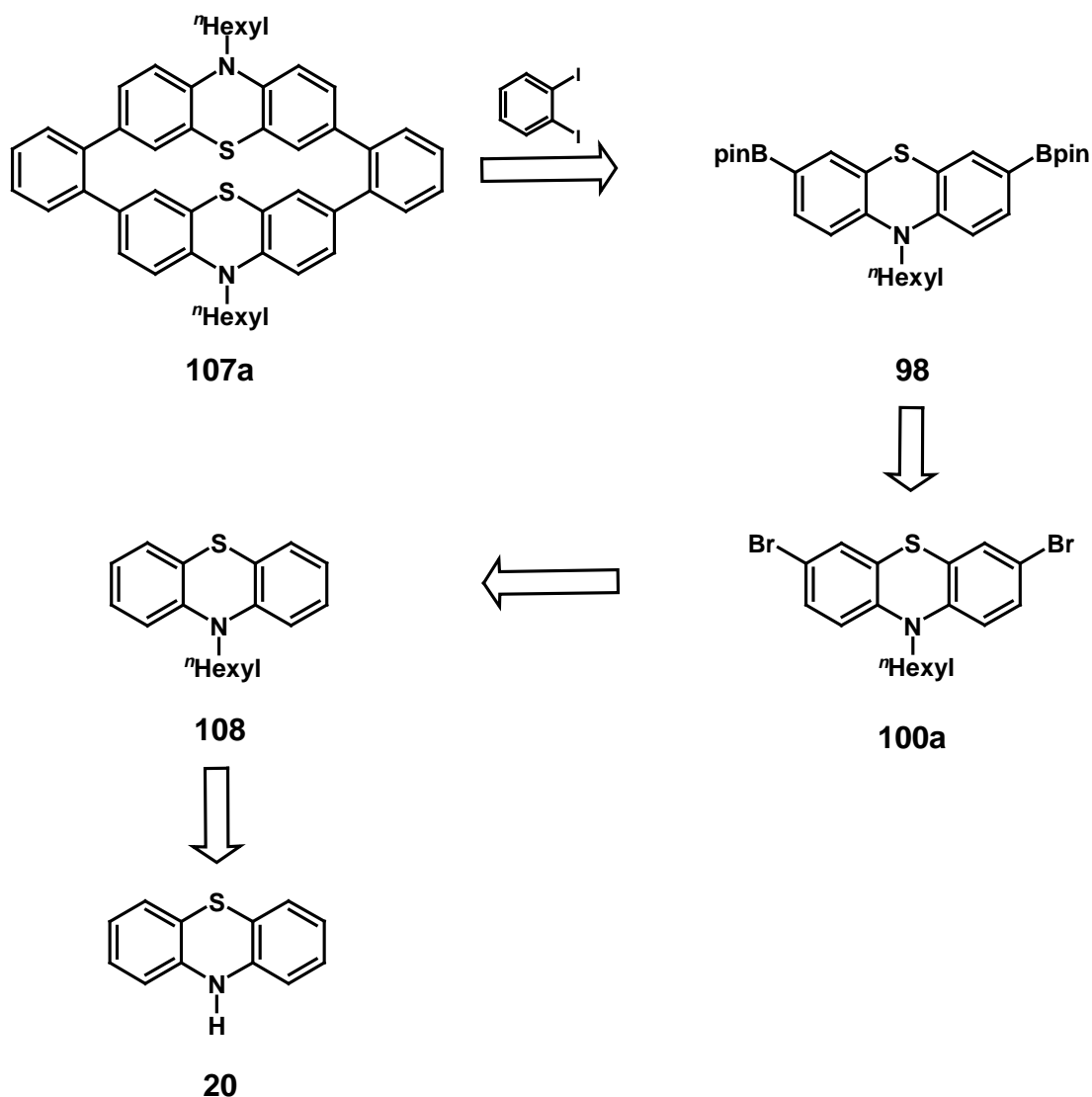


106

**Abb. 3.53:** Durch *McMurry*-Kupplung synthetisierte Cyclophane.

### 3.5 Synthesestrategie und Darstellung des phenylenverbrückten Phenothiazinophans

Das phenylenverbrückte Phenothiazinophan **107a** kann über eine *Suzuki*-Kupplung aufgebaut werden. Der Phenothiazinboronsäureester **98** lässt sich aus einfachen und kostengünstigen Edukten herstellen (Schema 3.14).

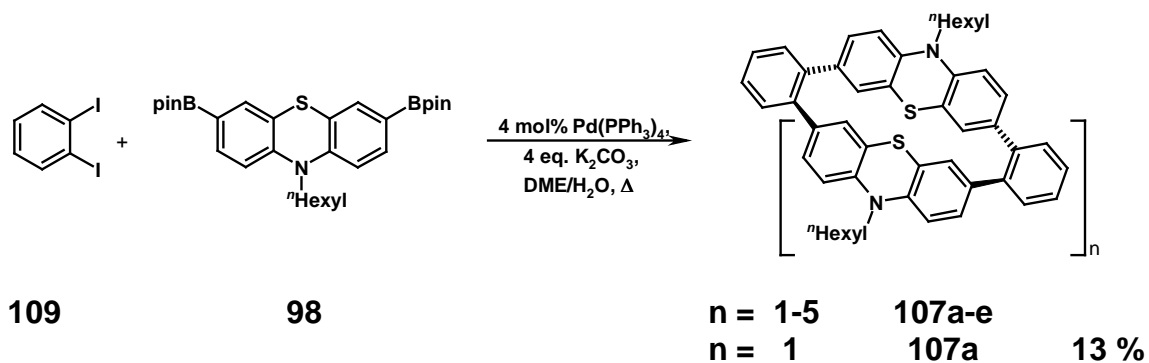


**Schema 3.14:** Retrosynthetische Analyse des phenylenverbrückten Phenothiazinophans **107a**.

3,7-Dibrom-10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin (**100a**) kann durch Bromierung in Eisessig aus 10-*n*-Hexyl-10*H*-phenothiazin (**108**) dargestellt werden, das sich wiederum aus dem kommerziell erhältlichen 10*H*-Phenothiazin (**20**) synthetisieren lässt. Sowohl die Hexylierung als auch Bromierung verlaufen in sehr guten Ausbeuten. Nach einer Methode

von C. Krämer und M. Sailer kann aus der dibromierten Phenothiazin-Spezies **100a** der Bispinakolyboronsäureester **98** durch Brom-Lithium-Austausch und anschließender Umsetzung mit Trimethylborat und Pinakol synthetisiert werden.<sup>[118]</sup>

Der Aufbau des *ortho*-phenylenverbrückten Phenothiazinophans **107a** erfolgt über eine *Suzuki*-Reaktion. Diese Kupplungs-Reaktion zur Synthese cyclischer oligomerer Phenothiazinophane wurde schon zuvor intensiv untersucht.<sup>[124]</sup> Der Cyclus **107a** wird ausgehend von 1,2-Diiodbenzol (**109**) und 10-*n*-Hexyl-3,7-bis-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-10*H*-phenothiazin (**98**) aufgebaut (Schema 3.15). Zusammen mit der Base und dem Katalysator wird die Halogenverbindung in DME/H<sub>2</sub>O vorgelegt und eine Lösung des Phenothiazin-Boronsäureesters **98** in DME innerhalb von 7.5 h langsam dazugetropft.



**Schema 3.15:** Synthese der cyclischen Phenothiazin-Derivate.

Mittels Säulenchromatographie und geeigneter Wahl des Eluenten gelingt die Trennung des dimeren phenylenverbrückten Phenothiazin-Cyclus **107a** von den größeren Cyclen und oligomeren Nebenprodukten. Der Cyclus konnte als farbloser kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 13 % isoliert werden. Die Auftrennung der cyclischen und oligomeren Nebenprodukte erwies sich allerdings als schwierig. Es war lediglich möglich, Gemische tri-, tetra- und pentamerer Cyclen mittels Massenspektrometrie qualitativ nachzuweisen.

Die Wahl der Konzentration der Reaktionsmischung spielt für die Bildung des Cyclus eine entscheidende Rolle. Es zeigt sich, dass bei einer Konzentration von 0.01 mol/l die besten Ausbeuten für das phenylenverbrückte Phenothiazinophan **107a** erzielt werden (Tabelle 3.4).

**Tabelle 3.4:** Konzentrationsabhängigkeit der Ausbeute von **107a**.

c [mol/l] der Reaktionslösung	Ausbeute von <b>107a</b> in [%]
0.004 <sup>[124]</sup>	-
0.002 <sup>[124]</sup>	-
0.001 <sup>[124]</sup>	-
<b>0.01</b>	<b>13</b>
0.0125	8
0.015	4
0.02	3
0.035	1
0.04	1

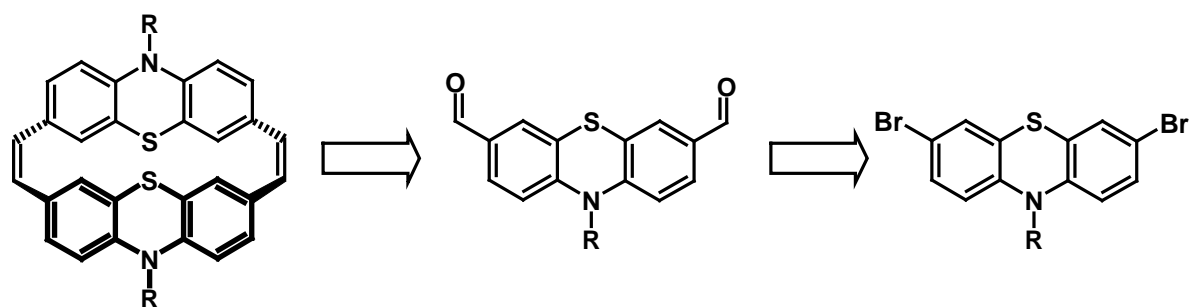
Unter konzentrierten Bedingungen sinken die Ausbeuten des dimeren Cyclus, und es kommt verstärkt zur Bildung oligomerer Einheiten. In Konzentrationsbereichen unterhalb  $c = 0.01$  mol/l zersetzt sich das 10-*n*-Hexyl-3,7-bis-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-10*H*-phenothiazin (**98**) rascher. Neben der optimalen Konzentration ist es wichtig, die Reaktion unter Pseudo-Hochverdünnung durchzuführen. Vorteilhaft ist, dass Lösemittel eingespart werden und keine aufwendigen Apparaturen erforderlich sind.<sup>[125]</sup> Von großer Bedeutung ist hier die Zeitspanne, in der mittels Spritzenpumpentechnik der Bispinakolyboronsäureester **98** zugetropft wird. Erfolgt die Zugabe zu schnell, kommt es zur verstärkten Bildung oligomerer Einheiten. Bei zu geringer Zutropfgeschwindigkeit kommt es zu unerwünschten Nebenreaktionen, wie etwa zur Hydrolyse des Boronsäureesters **98**.

### 3.6 Synthesestrategie und Darstellung ethylenverbrückter

#### Phenothiazinophane

Die ethylenverbrückten Phenothiazinophane **110a-d** können aus den entsprechenden Bisaldehydbausteinen **111a-d** über einer *McMurry*-Kupplung<sup>[122]</sup> synthetisiert werden (Schema 3.16). Die Bisaldehydbausteine können aus den 3,7-dibromierten Phenothiazin-Spezies erhalten werden.



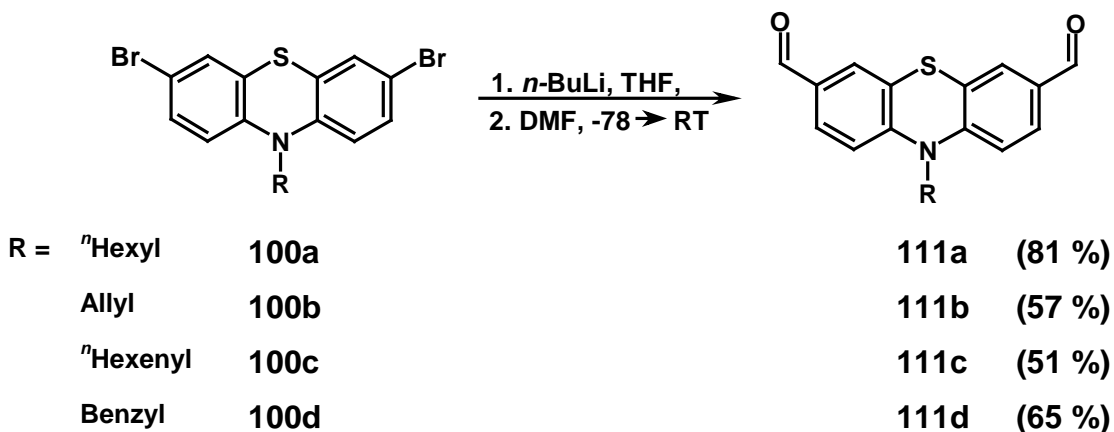


R = <sup>n</sup> Hexyl	<b>110a</b>	<b>111a</b>	<b>100a</b>
Allyl	<b>110b</b>	<b>111b</b>	<b>100b</b>
<sup>n</sup> Hexenyl	<b>110c</b>	<b>111c</b>	<b>100c</b>
Benzyl	<b>110d</b>	<b>111d</b>	<b>100d</b>

**Schema 3.16:** Syntheseprinzip ethylenenverbrückter Phenothiazinophane **110a-d**.

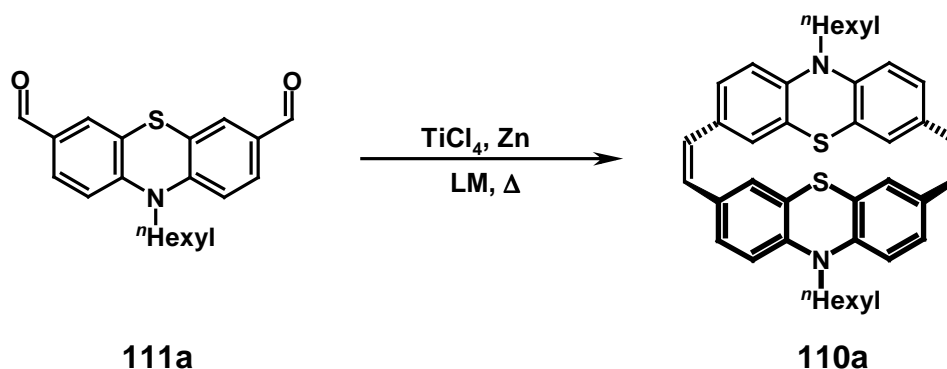
Die zur Synthese der Bisaldehyde benötigten 3,7-dibromierten Phenothiazin-Derivate **100a-d** müssen über zwei unterschiedliche Synthesewege aufgebaut werden. Das 3,7-Dibrom-*n*-hexyl-10*H*-Phenothiazin (**100a**) kann ausgehend von 10*H*-Phenothiazin (**20**) nach *N*-Hexylierung und anschließender Bromierung in Ausbeuten von 91 % erhalten werden. Zur Synthese der bromierten Phenothiazin-Derivate **100b-d** wird zuerst das 10*H*-Phenothiazin (**20**) bromiert und anschließend der Substituent am Stickstoffatom durch eine nukleophile Substitution eingeführt. Die dibromierten Phenothiazin-Derivate **100b-d** können in Ausbeuten von 78-92 % isoliert werden.

Die eingesetzten Bisaldehyde können durch Umsetzung der jeweiligen dibromierten Phenothiazin-Spezies **100a-d** in guten Ausbeuten erhalten werden. Nach Brom-Lithium-Austausch in THF und anschließender Reaktion mit DMF können die Aldehyde isoliert werden (Schema 3.17).



**Schema 3.17:** Synthese verschiedener Bisaldehyde **111a-d**.

Die *McMurry*-Kupplung wurde mit dem 10-*n*-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3,7-dicarbaldehyd (**111a**) optimiert (Schema 3.18).



**Schema 3.18:** Synthese des *N*-Hexylierten ethylenenverbrückten Phenothiazinophans **110a**.

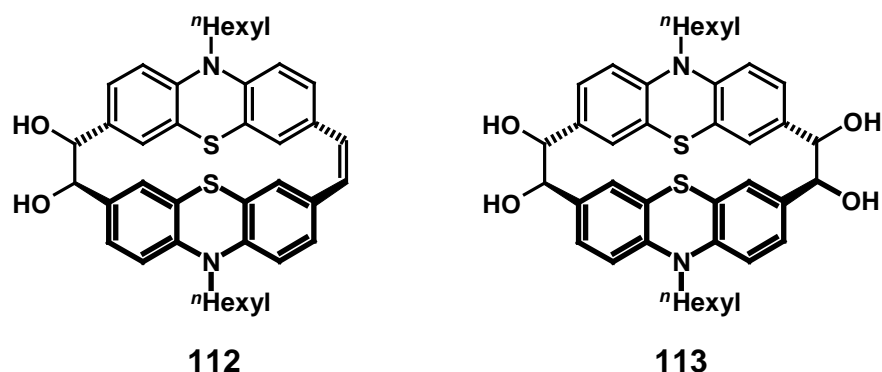
In der Literatur werden zahlreiche Synthese-Varianten der *McMurry*-Reaktion beschrieben und im Rahmen mehrerer Übersichtsartikel die Vor- und Nachteile unterschiedlich durchgeführter Reaktionen diskutiert.<sup>[123,126]</sup> Die Reagenzien Titan-tetrachlorid (TiCl<sub>4</sub>) und Zink sind kostengünstig und leicht zu handhaben.<sup>[127]</sup> Um die optimalen Reaktionsbedingungen der *intermolekularen McMurry*-Kupplung zu finden, wurden verschiedene Parameter wie Konzentration, Temperatur und Lösemittel variiert. Des Weiteren wurden unterschiedliche präparative Vorgehensweisen getestet. Tabelle 3.5 liefert einen Überblick zu den einzelnen Optimierungsexperimenten.

**Tabelle 3.5:** Optimierung der *McMurry*-Kupplung

Eintrag	c (Aldehyd) [mol/l]	Zn [eq.]	TiCl <sub>4</sub> [eq.]	Pyridin [ml]	LM	c (Rkts.-Lsg.) [mol/l]	t [h]	Ausbeute von <b>110a</b> [%]
1	0.030	20	10	2.68	THF	0.01	96	8
2	0.018	80	40	-	THF	0.007	24	27
3	0.046	4.5	2.2	0.18	THF	0.04	24	9
4	-	17	8.5	-	THF	0.02	72	-
5	-	4	2	-	THF	0.05	72	4
6	0.039	80	40	-	THF	0.013	24	17
7	0.027	20	10	-	THF	0.008	48	16
8	0.027	40	20	-	THF	0.01	48	4
9	0.029	20	10	-	THF	0.01	48	8
10	0.036	20	10	-	THF	0.013	96	36
11	0.041	20	10	-	DME	0.013	72	44

Eintrag	c (Aldehyd) [mol/l]	Zn [eq.]	TiCl <sub>4</sub> [eq.]	Pyridin [ml]	LM	c (Rkts.-Lsg.) [mol/l]	t [h]	Ausbeute von <b>110a</b> [%]
<b>12</b>	0.076	20	10	-	Toluol	0.025	72	-
<b>13</b>	0.066	20	10	-	DME	0.02	48	49
<b>14</b>	0.027	20	10	-	Dioxan	0.009	48	78

Häufig wird THF als Lösemittel in *McMurry*-Reaktionen verwendet. Da auch Phenothiazine in THF besonders gut löslich sind, fiel die Wahl zunächst auf THF als geeignetes Solvens. Nach mehreren Versuchen konnte eine maximale Ausbeute an **110a** von 36 % erzielt werden. Dabei wurden 20 Äquivalente Zink und 10 Äquivalente TiCl<sub>4</sub> im Verhältnis zum Aldehyd eingesetzt. Die Reaktionszeit betrug drei Tage. Um diese langen Reaktionszeiten zu umgehen, wurden die Menge an Zink und TiCl<sub>4</sub> variiert. Durch Verdreifachung der eingesetzten Menge und Verkürzung der Reaktionszeit auf 24 h konnte jedoch keine Steigerung der Ausbeute erzielt werden. Eine geringere Ausbeute (max. 27 %) und eine erschwerte Aufarbeitung der Reaktionsmischung kamen hinzu. Durch Erhöhung der Menge an TiCl<sub>4</sub> und Zink erhöhte sich die Bildung von Titanoxid-Derivaten, die sich nur sehr schwer abtrennen ließen. Auch durch Verdünnung der Reaktionsmischung um den Faktor 0.5 und erneute Verwendung von 80 Äquivalenten Zink bzw. 40 Äquivalenten TiCl<sub>4</sub> konnte die Effizienz der Reaktion nicht verbessert werden. Beim Einsatz von 40 Äquivalenten Zink und 20 Äquivalenten TiCl<sub>4</sub> und einer Reaktionszeit von 48 h konnten nur 4 % des dimeren Phenothiazinophans isoliert werden. Als Nebenprodukte konnten nicht vollständig eliminierte Produkte **112** und **113** isoliert werden (Abb. 3.54). So konnte in 5 %iger Ausbeute das Diol **112** und in 15 %iger Ausbeute der vierwertige Alkohol **113** isoliert werden.



**Abb. 3.54:** Nebenprodukte der *McMurry*-Kupplung.

Weitere Versuche zeigten, dass nach frühzeitigem wässrigem Aufarbeiten der Reaktionsmischung größere Mengen an Pinakol-Zwischenstufen isoliert werden, was die Ausbeute des Phenothiazinophans verringerte. So konnten bei Reaktionen des Aldehyds **111a** mit 20 Äquivalenten Zink und 10 Äquivalenten  $\text{TiCl}_4$  nach einer Reaktionszeit von 24 h neben 16 % des Cyclophans **110a** noch 18 % des Diols **112** und 11 % des Tetraols **113** isoliert werden. Dieses Ergebnis wurde von *Li et al.* zur gezielten Synthese von Pinakolen unter Verwendung von  $\text{TiCl}_4$ -Zn als Reagenz genutzt.<sup>[128]</sup> Die Zugabe von Pyridin, das zur Stabilisierung der aktiven Spezies eingesetzt wird, führte zu keiner Ausbeutesteigerung in Richtung des gewünschten ethylenverbrückten Cyclophans **110a**. Auch die Variante nach *Lenoir*,<sup>[129]</sup> bei der nur ein geringer Überschuss an Zink und  $\text{TiCl}_4$  verwendet wird, führte nur zu einer Ausbeute von 9 % an Phenothiazinophan **110a**. Eine weitere Variation der *McMurry*-Kupplung stellt die parallel zur ursprünglichen *McMurry*-Reaktion entdeckte Variante nach *Mukaiyama* dar.<sup>[130]</sup> Diese wurde später von *Fürstner et al.* als sogenannte „Instant-Variante“ wieder aufgegriffen und untersucht. Ein Vorteil dieser Methode ist, dass nur ein geringer Überschuss an Ti-Spezies und Zink eingesetzt werden. Außerdem wird bei dieser Technik die Reaktion in einem Schritt durchgeführt, so dass das Substrat zusammen mit den Reagenzien im Kolben vorgelegt und anschließend die Reaktionsmischung unter Rückfluss zum Sieden erhitzt wird. Entgegen der Vermutung, dass bei der *McMurry*-Reaktion zuerst eine aktive  $\text{Ti}(0)$ -Spezies *in situ* erzeugt werden müsse,<sup>[131]</sup> hat sich herausgestellt, dass es sich bei der aktiven Spezies um niedervalentes Titan in den Oxidationsstufen (I) oder (II) handelt.<sup>[132]</sup> Bei der „Instant-Variante“ geht man davon aus, dass die vorgelegte Carbonylverbindung mit zur Aktivierung der Ti-Spezies beiträgt.<sup>[133]</sup> Wie von *Fürstner* und *Bogdanovic* beschrieben ist eine Vorreduktion des Titans zur Darstellung von niedervalentem Titan ohne Gegenwart der Carbonylverbindung nicht möglich. Grund dafür ist, dass zuerst das Redoxpotential der Titanspezies durch Koordination an die Carbonylverbindung abgesenkt werden muss, damit anschließend das Zink als Reduktionsmittel wirken kann. Allerdings führte die „Instant“-Reaktion nur zur Bildung von 4% des Phenothiazinophans **110a**. Da diese Synthese-Variante nicht zu einer Verbesserung beitrug, wurde weiterhin die konsekutive Methode verfolgt. Zur Vermeidung der Bildung von Zwischenprodukten, wie der Pinakol-Spezies, wurde die Reaktionstemperatur erhöht. Dafür kamen verschiedene Lösemittel zum Einsatz. Bei gleichen Konzentrationen und Bedingungen konnte eine Ausbeutesteigerung unter Verwendung von DME auf 44 % erzielt werden. Zusätzlich verkürzte sich die Reaktionszeit auf 72 h. Durch Konzentrationserhöhung der Reaktionslösung und Reaktionsabbruch nach 48 h konnte man 49 % des dimeren

Phenothiazinophans **110a** isolieren. Um diesen Trend weiter positiv zu beeinflussen fiel die Wahl des Lösemittels auf noch höher siedende Lösemittel. Toluol als Lösemittel erwies sich als nicht sinnvoll, da in diesem Fall kein Produkt isoliert werden konnte. Dies scheint die Vermutung zu bestätigen, dass die koordinierende Natur des Lösemittels eine entscheidende Rolle im Reaktionsmechanismus einnimmt. Wie in der Literatur beschrieben, koordinieren THF und DME über ihr Sauerstoffatom an die Titan-Zwischenstufe und tragen so entscheidend zur Stabilisierung bei.<sup>[127,134]</sup> Als polares und zudem hoch siedendes Lösemittel kam aus diesem Grund Dioxan zum Einsatz. Bei Verwendung von 20 Äquivalenten Zink, 10 Äquivalenten TiCl<sub>4</sub> und 48 h erhitzen unter Rückfluss in Dioxan konnte das gewünschte Phenothiazinophan **110a** in einer Ausbeute von 78 % isoliert werden.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Aufarbeitung der Reaktionsmischung. Im Allgemeinen wurde nach vollendeter Reaktionszeit zu der auf Raumtemperatur abgekühlten Lösung eine 10%-ige K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung zugegeben. Die Auftrennung des Rohgemisches konnte mittels Säulenchromatographie an Kieselgel erfolgen. Dabei ließ sich der dimere Phenothiazin-Cyclus **110a** mit Toluol und *n*-Hexan als Eluenten-Gemisch erfolgreich abtrennen. Die Nebenprodukte **112** und **113** können anschließend mit dem Eluenten-Gemisch THF/*n*-Hexan isoliert werden. Um eine vereinfachte Aufarbeitung zu erzielen, wurde versucht den dimeren Cyclus **110a** mittels Soxhlet-Extraktion mit Toluol zu extrahieren. Allerdings führt diese Methode nicht zur erfolgreichen Isolierung des Phenothiazinophans **110a**.

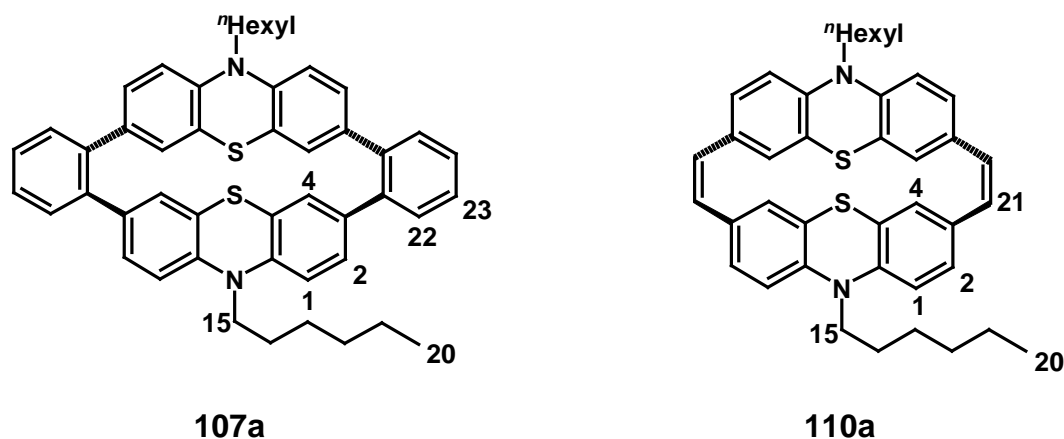
### 3.7 Struktur und elektronische Eigenschaften

#### 3.7.1 Strukturaufklärung des phenylen- und ethylenverbrückten Phenothiazinophans

Der phenylenverbrückte dimere Phenothiazin-Cyclus **107a** kann als farbloser, kristalliner Feststoff isoliert werden. Der ethylenverbrückte Cyclus **110a** erscheint dagegen als gelber, kristalliner Feststoff. Beide Verbindungen besitzen hohe Schmelzbereiche von 308-309 °C für **107a** und 270-272 °C für **110a**.

Die synthetisierten Phenothiazinophane können mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie eindeutig identifiziert werden.

**Tabelle 3.6:** Chemische Verschiebungen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (gemessen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 27 °C und 300 MHz).



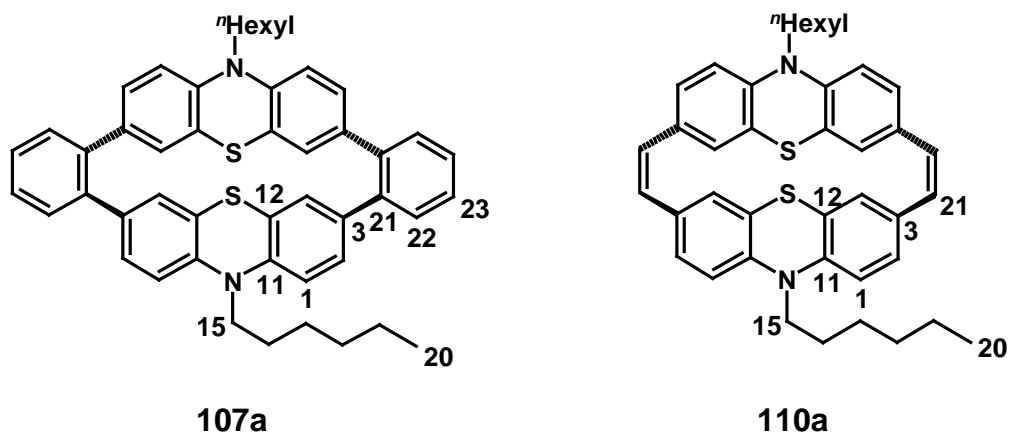
Nr.	107a	110a
<b>H<sub>1</sub></b>	7.08 (d, $J = 8.4$ Hz, 4 H)	6.90 (d, $J = 8.3$ Hz, 4 H)
<b>H<sub>2</sub></b>	-	7.06 (dd, $J = 8.3$ Hz, $J = 1.9$ , 4 H)
<b>H<sub>4</sub></b>	6.46 (d, $J = 2.0$ Hz, 4 H)	6.56 (d, $J = 1.8$ Hz, 4 H)
<b>H<sub>15</sub></b>	3.93 (t, $J = 7.0$ Hz, 4 H)	3.85 (t, $J = 7.0$ Hz, 4 H)
<b>H<sub>20</sub></b>	0.84 (m, 6 H)	0.86 (m, 6 H)
<b>H<sub>21</sub></b>	-	6.53 (s, 4 H)
<b>H<sub>22</sub>, H<sub>23</sub></b>	7.34-7.45*	-

\* überlagertes Signal

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum steht mit der  $\text{C}_{2\text{h}}$ -Symmetrie der cyclisierten Verbindungen im Einklang. Im phenylenverbrückten Phenothiazinophan **107a** erscheinen im Aromatenbereich drei Signalsätze. Das Dublett bei  $\delta$  6.46 kann eindeutig den Protonen **H<sub>4</sub>** zugeordnet werden. Die Protonen der Phenyl-Brückenatomen erscheinen zusammen mit den Protonen **H<sub>2</sub>** als überlagertes Signal zwischen  $\delta$  7.34-7.45. Für **H<sub>1</sub>** findet man bei  $\delta$  7.08 ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von  $^3J = 8.4$  Hz. Im aromatischen Bereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums des ethylenverbrückten Phenothiazinophans **110a** erscheinen vier klar separierte Signale. Dabei findet man für die Protonen **H<sub>21</sub>** der Ethenylenbrücke ein Singulett bei  $\delta$  6.53. Das Dublett bei  $\delta$  6.56 kann anhand der Kopplungskonstante von  $^4J = 1.8$  Hz eindeutig den Protonen **H<sub>4</sub>** zugeordnet werden. Für die Protonen **H<sub>1</sub>** findet man bei  $\delta$  6.90 ein Dublett mit  $^3J = 8.3$  Hz und für **H<sub>2</sub>** bei  $\delta$  7.06 ein Dublett von Dubletts. Die Signale der Hexylkette ergeben in beiden Phenothiazinophanen **107a** und **110a** charakteristische Aufspaltungen.<sup>[27]</sup> Durch den direkten Einfluss des Stickstoffatoms des Phenothiazins werden die *N*-Methylenprotonen **H<sub>15</sub>** stark tieffeldverschoben. So findet man für diese Protonen jeweils ein Triplet bei  $\delta$  3.93 bzw. 3.85 mit einer Kopplungskonstante von  $^3J = 7.0$  Hz. Die übrigen aliphatischen Protonen spalten in Multipletts in einem Bereich zwischen  $\delta$  0.86 und 1.81 im Fall von **107a** bzw. 0.84 und 1.76 im Fall von **110a** auf.

Die  $\text{C}_{2\text{h}}$ -Symmetrie von Verbindung **107a** und **110a** wird auch durch das Auftreten eines Signalsatzes im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bestätigt.

**Tabelle 3.7:** Chemische Verschiebungen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des phenylen- und ethylenverbrückten Phenothiazinophans **107a** und **110a** (gemessen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 27 °C und 300 MHz).



Nr.		107a	110a
C <sub>1</sub>	(CH)	116.3	115.4
C <sub>3</sub>	(C <sub>quart</sub> )	138.9	132.5
C <sub>11</sub>	(C <sub>quart</sub> )	145.0	144.6
C <sub>12</sub>	(C <sub>quart</sub> )	125.3	124.9
C <sub>21</sub>	107a (C <sub>quart</sub> ), 110a (CH)	135.4	130.2
C <sub>15</sub>	(CH <sub>2</sub> )	47.1	46.9
C <sub>20</sub>	(CH <sub>3</sub> )	14.2	14.0

Beiden Verbindungen gemeinsam ist das Aufspaltungsmuster der C-Atome der Hexylgruppe im aliphatischen Bereich zwischen  $\delta$  14.0 und 47.2. In diesem Bereich erscheinen sechs Signale, wobei die direkt am Stickstoffatom gebundene Methylengruppe charakteristisch tieffeldverschoben ist. Im Bereich zwischen  $\delta$  116.3 und 145.0 des <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums des phenylenverbrückten Phenothiazinophans **107a** findet man fünf Resonanzen der CH-Signale, die den Kohlenstoffatomen C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>22</sub> und C<sub>23</sub> zuzuordnen sind.<sup>[135]</sup> Für die quartären Kohlenstoffatome findet man auf Grund der C<sub>2h</sub>-Symmetrie vier Signale. Dabei sind die quartären Kohlenstoffatome C<sub>11</sub>, die sich in Nachbarschaft zum Stickstoffatom befinden am stärksten tieffeldverschoben. Das Signal bei  $\delta$  125.3 kann den Kohlenstoffatomen C<sub>12</sub> zugeordnet werden, die dem direkten Einfluss des schwächer elektronegativen Schwefelatoms unterliegen. Im ethylenverbrückten Cyclus **110a** erscheinen im Bereich von  $\delta$  115.4 bis 130.2 vier Resonanzsignale, die den CH-Kohlenstoffatomen zuzuordnen sind. Zusätzlich findet man vier weitere Signale, die durch die quartären C-Atome verursacht werden. Auch in diesem Fall weist das Spektrum die charakteristische Tieffeldverschiebung des Kohlenstoffatoms C<sub>11</sub> auf. Das Signal der Kohlenstoffatome C<sub>12</sub> erscheint dagegen bei  $\delta$  124.9.

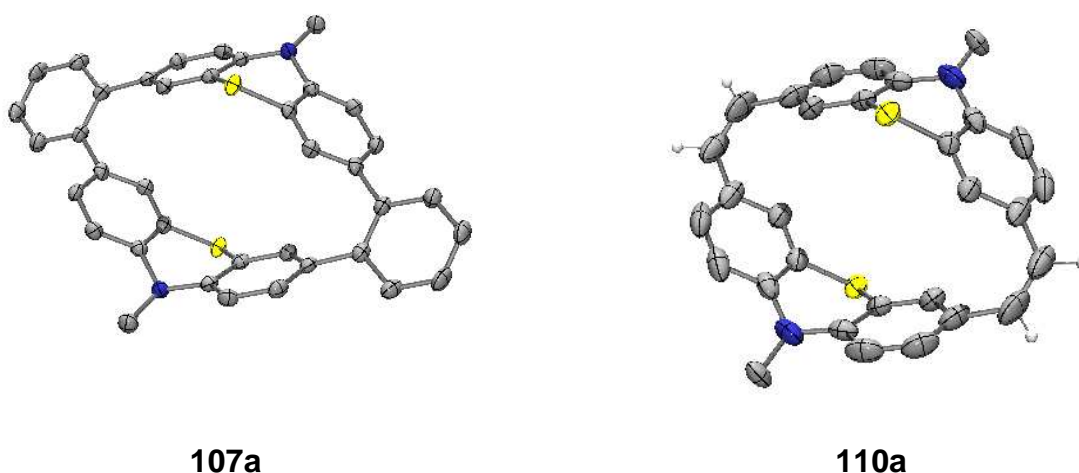
Die Massenspektren von Verbindung **107a** und **110a** zeigen im MALDI-TOF-Spektrum den jeweiligen Molekülionenpeak bei  $m/z = 714$  bzw.  $m/z = 614$ .

Im IR-Spektrum des phenylenverbrückten und ethylenverbrückten Phenothiazinophans **107a** und **110a** erscheinen die Absorptionsbanden der Hexylgruppe und des Phenothiazin-Grundgerüsts der beiden Phenothiazinophane bei nahezu denselben Wellenzahlen. Die (C-H)-Valenzschwingungen der Hexylgruppe erscheinen im Bereich zwischen  $\tilde{\nu}$  2800 und 3000 cm<sup>-1</sup>. Im Bereich von  $\tilde{\nu}$  1300 bis 1600 cm<sup>-1</sup> liegen die Absorptionsbanden, die den (C=C)-Valenzschwingungen des Phenothiazin-Grundkörpers zugeordnet werden können.<sup>[136]</sup>



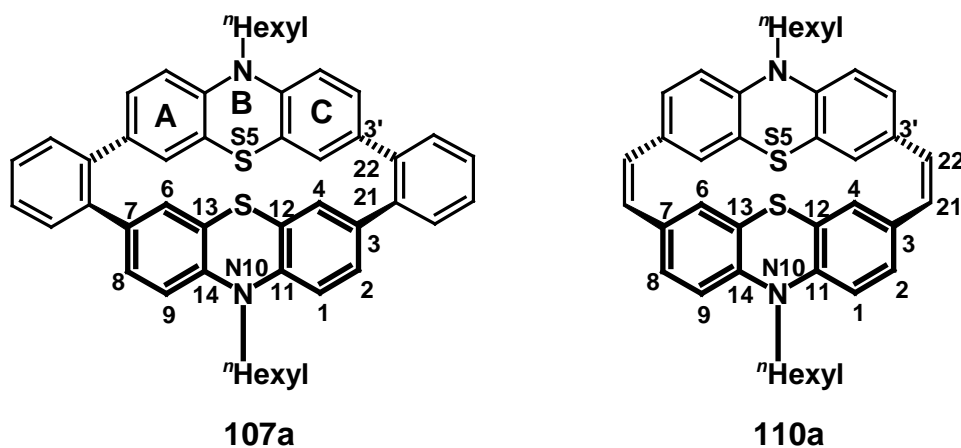
Im Fingerprint-Bereich des phenylenverbrückten Phenothiazinophans **107a** weisen die Banden zwischen  $\tilde{\nu}$  700 und  $760\text{ cm}^{-1}$  auf die *ortho*-Substitution der verbrückenden Aromaten hin. Im ethylenverbrückten Phenothiazinophan **110a** findet man dagegen zwischen  $\tilde{\nu}$  600 und  $750\text{ cm}^{-1}$  mehrere Absorptionsbanden, die den (C=C)-Valenzschwingungen der Ethylenbrücke zuzuordnen sind.<sup>[137]</sup>

Von beiden Verbindungen konnten Kristallstrukturanalysen durchgeführt werden (Abb. 3.55).



**Abb. 3.55:** ORTEP-Darstellung des phenylenverbrückten Phenothiazinophans **107a** (links) und des ethylenverbrückten Phenothiazinophans **110a** (rechts). Zur besseren Übersicht wurden die Hexylgruppen um fünf Kohlenstoffatome trunziert.

Einen Vergleich der kristallographischen Daten zeigt Tabelle 3.8. Zum besseren Vergleich wurden die Atome entsprechend Abb. 3.56 durchnummeriert.



**Abb. 3.56:** Nummerierung der Phenothiazinophane. (Die Bezeichnung der Arylringe mit A, B, C dient zur Festlegung der Zentroidabstände).

**Tabelle 3.9:** Zusammenfassung der charakteristischen Kristallstrukturdaten. (Winkel in °, Bindungslängen in Å, Interarylabstände in Å)

Nr.		107a	110a
Winkel	$\alpha_{(C-N-C)}$	115.06	116.17
	<b>C1-C11-N10-C14</b>	131.20	134.38
	<b>C9-C14-N10-C11</b>	130.97	133.07
	<b>C4-C12-S5-C13</b>	138.72	139.44
	<b>C6-C13-S5-C12</b>	140.99	138.76
	$\alpha_{C3-C21/C22-C3'}$	0.39	1.07
	$\alpha_{C7-C21'/C22'-C7'}$	0.39	0.97
Torsionswinkel	$\alpha_{C4-C3/C21-C22}$	50.88	43.15
	$\alpha_{C4'-C3'/C22-C21}$	42.98	47.24
Bindungslängen	<b>C3-C21</b>	1.503	1.490
	<b>C3'-C21'</b>	1.496	1.478
	<b>C21-C22</b>	1.410	1.308
Zentroidabstand	<b>A/A'</b>	4.632	4.712
	<b>B/B'</b>	5.939	6.524
	<b>C/C'</b>	4.666	4.710

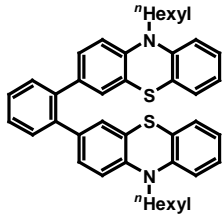
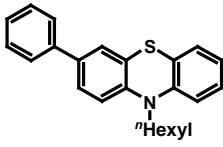
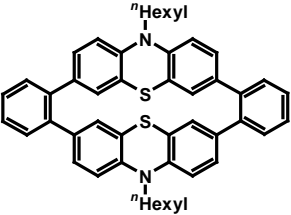
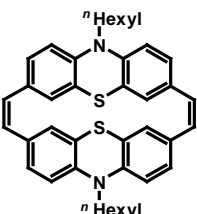
Beide Kristallstrukturen zeigen, dass die Phenothiazin-Körper eine *anti*-Position bezüglich der Orientierung des Schwefelatoms in den Phenothiazinophanen einnehmen. Beide Phenothiazin-Hälften sind zueinander parallel orientiert, so dass die Faltachsen durch S5-N10 bzw. S5'-N10' exakt aufeinander liegen. Die Faltwinkel (C1-C11-N10-C14) der Phenothiazine in den Cyclophanen mit 131.20° für **107a** und 134.38° für **110a** differieren nur geringfügig und entsprechen in etwa den Literaturwerten, die für *N*-hexyl-substituierte Phenothiazin-Derivate (zwischen 133 und 139°) gefunden werden.<sup>[27,138]</sup> Beiden Strukturen gemeinsam ist die Verdrillung der Brückeneinheit zum Phenothiazin-Gerüst. Der Diederwinkel zwischen (C4-C3/C21-C22) bzw. (C4'-C3'/C22-C21) im phenylenverbrückten Phenothiazinophan **107a** beträgt 50.81° bzw. 43.02°. Die entsprechenden Diederwinkel im ethylenverbrückten Phenothiazinophan **110a** besitzen annähernd die gleichen Werte. Im Vergleich zum Torsionswinkel des 3-Phenyl-10-methyl-10*H*-phenothiazins (**114a**), das einen Diederwinkel zwischen dem Phenylring und der Phenothiazinebene von 36.96° besitzt,<sup>[28]</sup> sind in beiden Verbindungen die Brückenatome zum Phenothiazin-Körper stärker verdreht.

Auf Grund dieser Verdrillung ist anzunehmen, dass eine  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen den  $\pi$ -Orbitalen des Phenothiazins und den  $\pi$ -Orbitalen der Brückenatome erschwert ist. Der Aryl-Aryl-Abstand zwischen beiden Phenothiazin-Körpern ist im kürzesten Fall (C3-C3') 3.08 Å groß. Der *van der Waals*-Abstand zwischen parallel orientierten  $\pi$ -Systemen wird in der Literatur mit ca. 3.40 Å angegeben.<sup>[100]</sup> Dies deutet darauf hin, dass der Abstand von 3.08 Å zwischen den Phenothiazin-Hälften eine „through-space“-Wechselwirkung prinzipiell ermöglicht. Die beiden Phenylringe im phenylenverbrückten Phenothiazinophan **107a** liegen in einer Ebene. Sowohl die Phenylbrücke als auch die Ethenylenbrücke spannen jeweils eine planare Ebene auf. Die entsprechenden Diederwinkel (C3-C21/C22-C3') besitzen im Fall des phenylenverbrückten Cyclus **107a** einen Wert von 0.39°, im Fall des ethenylenverbrückten Cyclus **110a** 0.96°. Die Doppelbindung im ethenylenverbrückten Phenothiazinophan **110a** ist mit 1.31 Å im Vergleich zu unsubstituierten Doppelbindungen mit 1.36 Å leicht verkürzt. Der intramolekulare Abstand zwischen den Schwerpunkten der beiden Phenothiazin-Hälften beträgt 5.81 Å im phenylenverbrückten Phenothiazinophan **107a** bzw. 5.70 Å im ethenylenverbrückten Phenothiazinophan **110a**. Zieht man die *van der Waals*-Radien von einem Stickstoff- und Schwefelatom ab (3.26 Å),<sup>[139]</sup> so beträgt der Abstand 2.55 Å bzw. 2.44 Å. *Amthor et al.* haben im Thianthrenophan **95** einen Abstand von 2.35 Å berechnet.<sup>[116]</sup> Dies zeigt, dass die Phenothiazinophane **107a** und **110a** ebenfalls als Wirt-Molekül für kleine Ionen oder Moleküle dienen könnten.

### 3.7.2 Untersuchung der elektronischen Eigenschaften

In den UV/Vis-Spektren von Verbindung **107a** und **110a** finden sich die charakteristischen Banden von Phenothiazin wieder. Beide Phenothiazinophane fluoreszieren kaum, da die Phenylen- bzw. Ethenylenbrücke relativ stark gegenüber dem Phenothiazin-Fragment verdrillt sind. Auf Grund der Verdrillung ist die  $\pi$ -Konjugation zwischen dem Phenothiazin und den Brücken deutlich eingeschränkt. Vergleicht man die Absorptionsmaxima des phenylenverbrückten Phenothiazinophans **107a** mit den Absorptionsmaxima der *o*-phenylenverbrückten Phenothiazin-Diade **115**, so fällt auf, dass die längstwelligen Absorptionsbanden sehr ähnlich im UV/Vis-Spektrum positioniert sind.<sup>[124]</sup> Im Vergleich dazu ist das längstwellige Absorptionsmaximum des ethenylenverbrückten Phenothiazinophans **110a** stärker bathochrom verschoben (Tabelle 3.10).

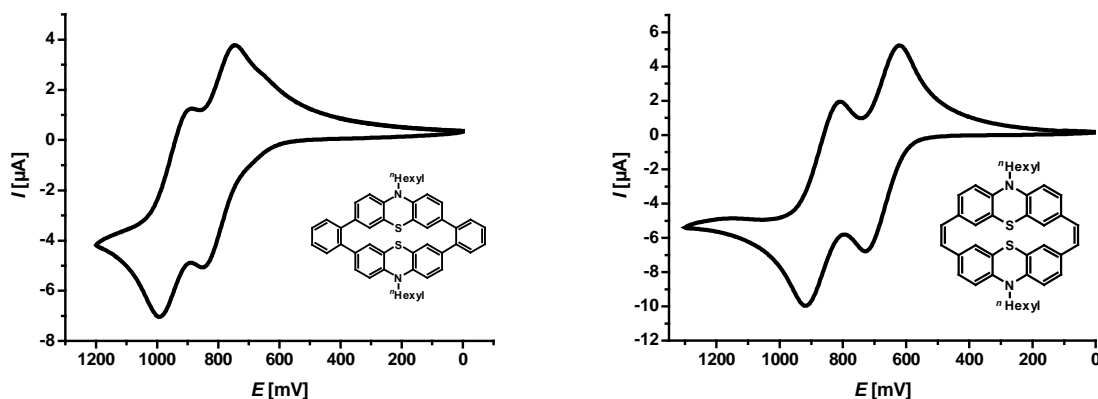
**Tabelle 3.10:** UV/Vis- und Fluoreszenzdaten (gemessen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 20 °C). Als Standard für die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute (QA) diente Perylen.

Nr.	Verbindung	Absorption $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ )	Emission $\lambda_{\max}$ [nm]	Stokes Shift <sup>[140]</sup> [cm <sup>-1</sup> ]	QA [%]
115		264 (71100), <b>320 (16300)</b>	<b>461</b>	9600	-
114b		236 (20400), 268 (37300), <b>335 (8100)</b>	<b>459</b>	9500	-
107a		240 (61500), 268 (66500), 304 (21600), <b>330 (12300)</b>	<b>466</b>	8800	7
110a		268 (59100), 316 (25000), <b>346 (11400)</b>	<b>522</b>	9700	-

Für den phenylenverbrückten Phenothiazin-Cyclus **107a** konnte eine absolute Quantenausbeute von 7 % ermittelt werden. Obwohl die große Stokes-Verschiebung der Cyclophane im Einklang mit den Vergleichssystemen **114b** und **115** steht, scheint die Ursache für die relativ niedrige Fluoreszenzeffizienz in der Ringspannung bei den Phenothiazinophanen und in einer signifikanten geometrischen Veränderung, wie z. B. einer Planarisierung beim Übergang in den angeregten Zustand, begründet zu sein.<sup>[141]</sup> Den Kristallstrukturanalysen zufolge sind die Substituenten und die Phenothiazin-Einheiten sowohl im einfach phenyl-substituierten Phenothiazin **114b** als auch im Phenothiazinophan **107a** im Grundzustand verdrillt. Im Fall des ethylenverbrückten Phenothiazinophans **110a** ist der Torsionswinkel zwischen der Ethenylenbrücke und dem Phenothiazin-Körper größer als beim 3-Phenyl-10-methyl-10*H*-Phenothiazin (**114a**), dennoch wird das längstwellige Absorptionsmaximum bathochrom verschoben. Diese bathochrome Verschiebung kann auf mehrere Ursachen zurückgeführt werden. Zum einen könnte in dem ethylenverbrückten

Phenothiazinophan **110a** eine stärkere Ringspannung auf Grund der verkürzten Brückenbindung (C21-C21') vorliegen. Zum anderen könnte die Rotverschiebung der Bande die Folge einer transannularen Wechselwirkung der  $\pi$ -Orbitale sein.

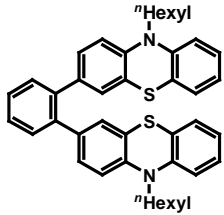
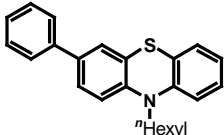
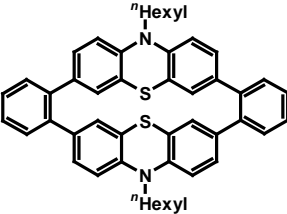
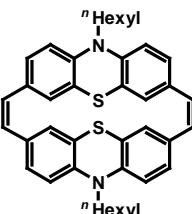
Die elektrochemischen Untersuchungen mittels Cyclovoltammetrie zeigen, dass es in beiden Phenothiazinophanen **107a** und **110a** zu zwei separierten, reversiblen Ein-Elektronenoxidationen kommt (Abb. 3.57).



**Abb. 3.57:** Cyclovoltammogramme von **107a** und **110a** in einer 0.1 M Lösung von  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, vs. Ag/AgCl, bei  $\nu = 100$  mV und 20 °C.

Im phenylenverbrückten Phenothiazinophan **107a** findet der erste Ladungstransfer bei einem Potential von  $E_{1/2}^{0/+1} = 782$  mV statt. Dabei ist der Wert des Oxidationspotentials unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit  $\nu$ . Während dieses reversiblen Ein-Elektronentransfers kommt es zur Bildung des Radikalkations. Die anschließende reversible Folgeoxidation zum Dikation erfolgt bei einem Potential von  $E_{1/2}^{+1/+2} = 913$  mV. Analog ist das Oxidationsverhalten des ethylenverbrückten Phenothiazins **110a**. Allerdings kommt es zu einer kathodischen Verschiebung des ersten Oxidationspotentials von 50 mV, so dass die Bildung des Radikalkations schon bei einem Potential von  $E_{1/2}^{0/+1} = 733$  mV erfolgt. Die anschließende Oxidation zum Dikation findet bei demselben Halbstufenpotential wie in der phenylenverbrückten Verbindung **107a** ( $E_{1/2}^{+1/+2} = 911$  mV) statt (Tabelle 3.11).

**Tabelle 3.11:** Elektrochemische Daten der Verbindungen **107a** und **110a** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C,  $\nu$  = 100 mV/s, Leitsalz: *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode).

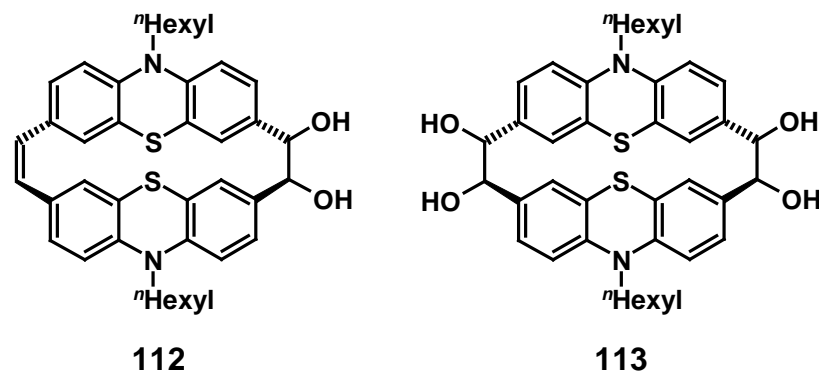
Nr.	Verbindung	$E_{1/2}^{0/+1}$ [mV]	$E_{1/2}^{+1/+2}$ [mV]	$E_{1/2}^{0/+2}$ [mV]	$K_{sem}$
115		-	-	697 <sup>[124]</sup>	-
114b		701 <sup>[142]</sup>	-	-	-
107a		782	913	-	180
110a		733	911	-	1149

Im Fall der *o*-phenylenverbrückten Phenothiazin-Diade **115** kommt es zur simultanen Oxidation beider Phenothiazin-Einheiten bei einem Potential von  $E_{1/2}^{0/+2} = 697$  mV.<sup>[124]</sup> Vermutlich ist die elektronische Kopplung über die Brücke relativ gering. Der sukzessive Ladungstransfer in den Phenothiazinophanen **107a** und **110a** deutet auf eine ausgeprägte elektronische Kommunikation zwischen den Phenothiazin-Einheiten hin. Das im Vergleich zur *o*-phenylenverbrückten Phenothiazin-Diade **115** stark anodisch verschobene Redoxpotential zeigt außerdem, dass in den Phenothiazinophanen ein elektronischer Substituenteneffekt im Spiel ist. Wie von *M. Sailer* gezeigt, findet man in 3-(hetero)aryl-substituierten Phenothiazinen einen deutlichen Substituenteneffekt auf die Erstoxidation im Phenothiazin.<sup>[40]</sup> Das Redoxpotential des phenylenverbrückten Phenothiazinophans **107a** ist im Vergleich zum Redoxpotential des 3-Phenyl-10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazins (**114b**) um

80 mV anodisch verschoben. Dies deutet darauf hin, dass hier ein elektronenziehender Effekt zugrunde liegt. Phenylgruppen weisen einen +M- und -I-Effekt auf, wobei bei optimaler Überlappung (koplanarer Orientierung) stets der mesomere Effekt dominiert.<sup>[143]</sup> Kommt es jedoch zu einer signifikanten Verdrillung, so übernimmt der negative induktive Substituenteneffekt und die Phenylgruppe übt ihren elektronenziehenden Einfluss dominierend aus, was sich in einer anodischen Verschiebung des Oxidationspotentials manifestieren kann. Anhand der Komproportionierungskonstante  $K_{\text{sem}}$  kann man Aussagen über die Stabilität des zuerst gebildeten Radikalkations machen. In beiden cyclischen Verbindungen zeigt der große Wert von  $K_{\text{sem}}$ , dass die Radikalkation-Stufen relativ stabil sind. Sowohl im phenylen- als auch im ethenyleneverbrückten Phenothiazinophan **107a** bzw. **110a** kann diese Stabilisierung durch die Wechselwirkung der beiden Phenothiazin-Einheiten begünstigt werden. Neben elektrostatischen Wechselwirkungen, die durch den Raum erfolgen können, sind auch Wechselwirkungen auf Basis der elektronischen Struktur durch das  $\sigma$ - und/oder  $\pi$ -Bindungssystem („through-bond“-Wechselwirkung) oder im Sinne eines Superaustauschs („through-space“-Wechselwirkung) möglich. Wie kristallographische Untersuchungen zeigen, sind im Fall des phenyleneverbrückten Phenothiazinophans **107a** beide Phenothiazin-Hälften bezüglich der Phenylenbrücken verdreht. Die Überlappung der  $\pi$ -Orbitale der Brücke mit den  $\pi$ -Orbitalen der Phenothiazin-Körper ist somit erschwert. Ebenso stellt sich der Sachverhalt im ethenyleneverbrückten Phenothiazinophan **110a** dar. Somit ist eine  $\pi$ - $\pi$ -„through-bond“-Wechselwirkung erschwert, jedoch ist sie nicht auszuschließen. Ein Hinweis darauf, dass eine „through-space“-Wechselwirkung oder elektrostatische Wechselwirkungen stattfinden können, ist der geringe Abstand (geringste Zentroidabstände 4.6 bzw. 4.7 Å) zwischen beiden Phenothiazin-Hälften in den Cyclophanen. Wie schon durch die bathochrome Verschiebung des längstwelligsten UV-Maximums gezeigt, liegt im ethenyleneverbrückten Phenothiazinophan **110a** eine stärkere Wechselwirkung zwischen beiden Phenothiazin-Grundkörpern vor. Ein weiteres Indiz ist die Differenz der Halbstufenpotentiale  $\Delta E$ . Für das phenyleneverbrückte Phenothiazinophan **107a** findet man für  $\Delta E = 131$  mV und für das ethenyleneverbrückte Phenothiazinophan **110a** beträgt  $\Delta E = 178$  mV. Die Differenz der Halbstufenpotentiale und daraus resultierenden Komproportionierungskonstanten zeigen, dass beide Phenothiazinophane lokalisierte Elektronentransfersysteme (Robin-Day-Klasse II) darstellen.<sup>[144]</sup> Der größere Wert von  $\Delta E = 178$  mV für Verbindung **110a** zeigt an, dass das zuerst gebildete Monoradikalkation besser stabilisiert wird.

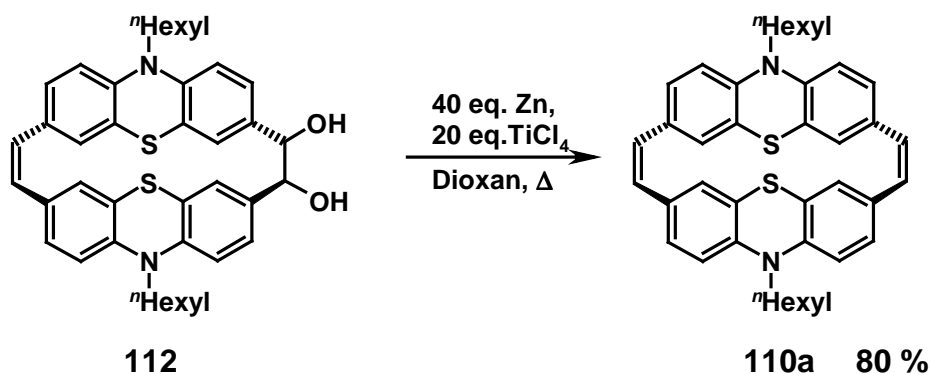
### 3.8 Nebenprodukte der *McMurry*-Reaktion

Neben dem *N*-hexylierten ethylenverbrückten Phenothiazinophan **110a** konnten bei *McMurry*-Kupplungen, die verfrüht oder unter nicht-optimierten Bedingungen durchgeführt wurden, als Nebenprodukte die Pinakolspezies **112** und **113** isoliert werden (Abb. 3.58).



**Abb. 3.58:** Isolierte Nebenprodukte der *McMurry*-Reaktion.

Setzt man Verbindung **112** erneut mit  $\text{TiCl}_4$  und Zink in Dioxan um, so erfolgt die vollständige Eliminierung beider OH-Gruppen (Schema 3.19). Dies zeigt, dass die Bildung der Pinakol-Zwischenstufe durch längere Reaktionszeiten und hohe Temperaturen in Richtung des vollständig eliminierten Phenothiazinophans **110a** gelenkt werden kann.



**Schema 3.19:** Vollständige Eliminierung der OH-Gruppen zum Phenothiazinophan **110a**.

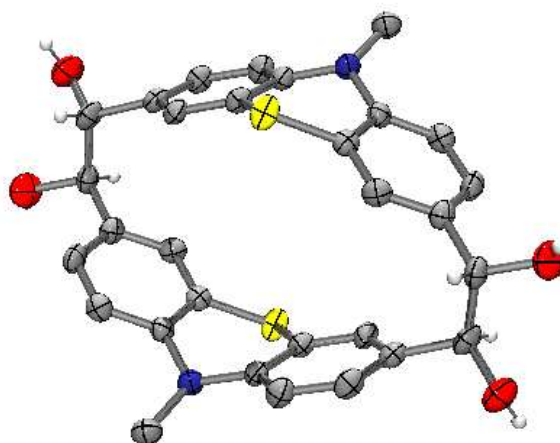
Dadurch ist ersichtlich, dass die Pinakol-Zwischenstufen lediglich Zwischenprodukte während der *McMurry*-Reaktion und keine unerwünschten Nebenprodukte sind.



### 3.8.1 Strukturaufklärung des Pinakols

Verbindung **112** kann als flockiger, farbloser Feststoff isoliert werden. Beide Pinakol-Derivate sind in gängigen Lösemitteln, wie Aceton, Diethylether und Chloroform schlecht löslich.

Von Verbindung **113** konnte eine Kristallstruktur aufgenommen werden (Abb. 3.59).

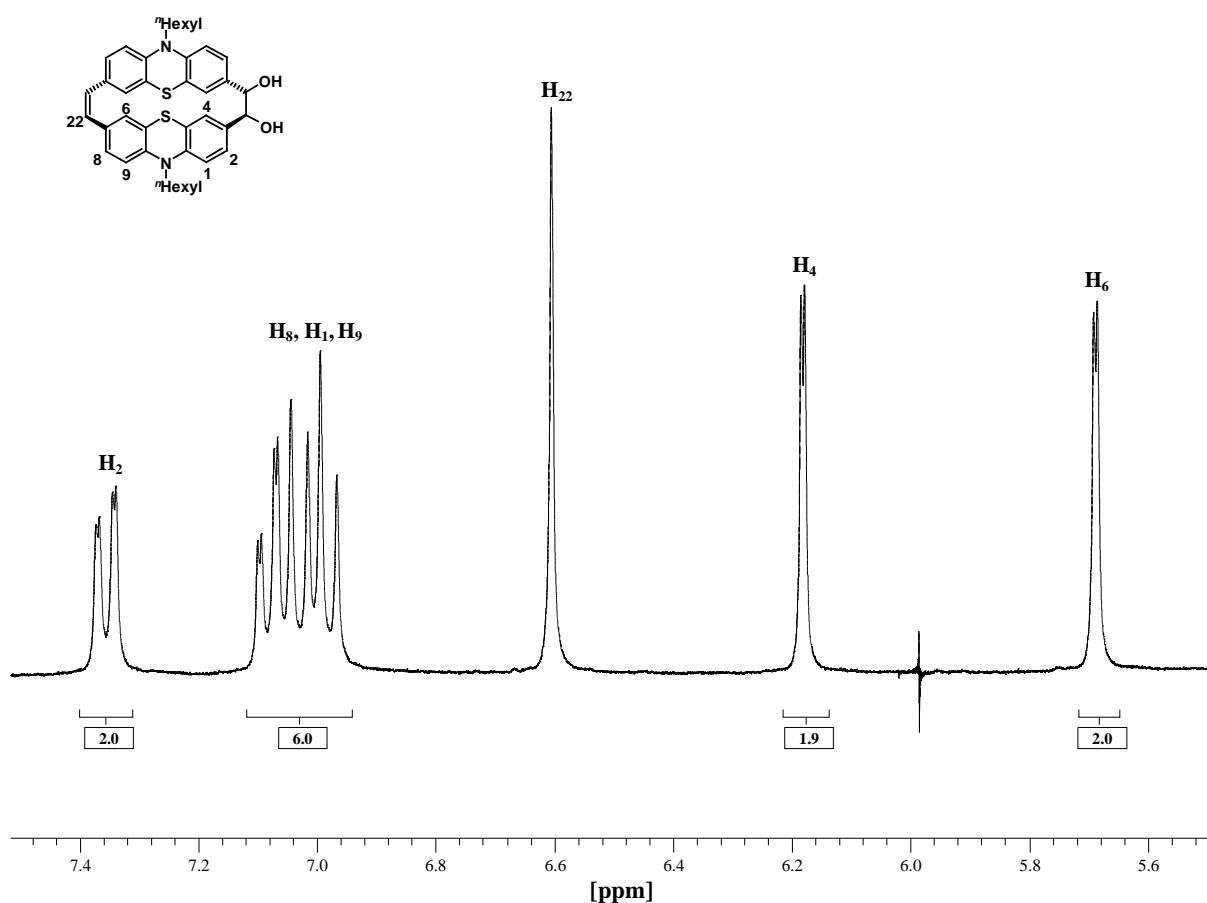


**Abb. 3.59:** ORTEP-Darstellung des pinakolverbrückten Phenothiazinophans **113**. Zur vereinfachten Darstellung wurden die Hexylreste um fünf Kohlenstoffatome trunziert.

Der Faltwinkel (C1-C11-N10-C14) entspricht mit  $134.70^\circ$  den Werten, die man im ethylen- oder phenylenverbrückten Phenothiazinophan **107a** und **110a** findet. Der Faltwinkel am Schwefelatom (C4-C12-S5-C13) ist mit  $145.25^\circ$  um drei bzw. fünf Grad größer als im ethylenverbrückten Phenothiazinophan. Der Winkel am Stickstoffatom ( $\alpha_{\text{C14-N10-C11}}$ ) entspricht mit  $116.61^\circ$  dem Winkel, den man in den Phenothiazinophanen **107a** und **110a** findet. Die Einführung einer gesättigten Brücke ohne  $\pi$ -Charakter hat somit keinen Einfluss auf die Struktur des Phenothiazin-Systems. Die Hydroxylgruppen des Pinakols stehen auf beiden Seiten in einer *gauche*-Konformation zueinander. Der Diederwinkel von  $58.86^\circ$  entspricht annähernd dem, der zwischen den *gauche*-Wasserstoffatomen im Ethan vorliegt. Des Weiteren schließen die *anti*-periplanaren Wasserstoffatome in der Brücke einen Winkel von  $176.98^\circ$  ein, so dass diese um ca.  $3^\circ$  von der Planarität abweicht. Der Diederwinkel zwischen dem Phenothiazin-Körpern und den Brückenatomen beträgt  $56.36^\circ$ .

Diese Verzerrung kann durch die Einbindung der Brückenatome in den Cyclus erklärt werden. Die *gauche*-Stellung der OH-Gruppen zueinander bestätigt den von *Mukaiyama* postulierten Mechanismus, bei dem es zur Ausbildung von Metallpinakol-Zwischenstufen kommt.<sup>[130]</sup>

Von der Pinakol-Spezies **112** konnte eine vollständige Charakterisierung durchgeführt werden. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erkennt man eindeutig die Bildung des pinakolverbrückten Phenothiazinophans **112**. Bei  $\delta$  6.61 findet man ein gemeinsames Singulett für die zwei Protonen der Ethenylenbrücke. Im aliphatischen Bereich erscheint bei  $\delta$  3.36 ein breites Signal, das den Protonen der OH-Gruppen der Pinakol-Brücke zugeordnet werden kann. Des Weiteren spalten die Protonen der Pinakol-Brücke zu einem Singulett bei  $\delta$  4.41 auf. Auf Grund der unsymmetrischen Brücke ergeben die restlichen Protonen der Phenothiazin-Körper im aromatischen Bereich von  $\delta$  5.69 bis 7.36 mehrere Resonanzen, die in Dubletts oder Dublett von Dubletts aufspalten (Abb. 3.60).



**Abb. 3.60:** Auszug aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **112** (gemessen in DMSO-d<sub>6</sub> bei 27 °C und 300 MHz).

Auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erkennt man deutlich die Bildung der Pinakol-Spezies. Im Vergleich zum Phenothiazinophan **110a** erscheint bei einer Verschiebung von  $\delta$  79.1 ein zusätzliches Signal, das durch die CH-Kohlenstoffatome der Pinakol-Brücke hervorgerufen wird. Durch die unsymmetrische Brücke erhält man für die Kohlenstoffatome der Phenothiazin-Einheit den doppelten Signalsatz im Vergleich zum symmetrisch verbrückten Phenothiazinophan **110a** (Tabelle 3.7). So findet man insgesamt sechs Signale für die quartären Kohlenstoffatome und sechs Signale für die aromatischen CH-Kohlenstoffatome im Bereich von  $\delta$  114.6 und 144.4. Das Signal bei  $\delta$  115.3 kann analog zum ethylenverbrückten Phenothiazinophan **110a** den CH-Atomen der Ethylenbrücke zugeordnet werden.

MALDI-TOF-Analysen zeigen ein Signal bei  $m/z = 648$ , was dem Molekülionenpeak von **112** entspricht. Neben den charakteristischen Absorptionsbanden des Phenothiazin-Körpers findet man bei  $\tilde{\nu}$  1533 und 1549  $\text{cm}^{-1}$  zusätzliche Banden, die den (O-H)-Deformationsschwingungen zugeordnet werden können. Des Weiteren findet man bei  $\tilde{\nu}$  3009  $\text{cm}^{-1}$  eine zusätzliche Bande, die als (O-H)-Valenzschwingung der Pinakolgruppen identifiziert werden kann.

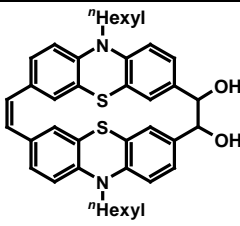
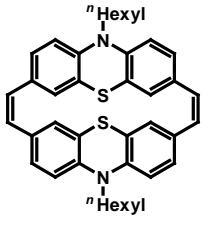
Im Gegensatz zu den phenylen- und ethylenverbrückten Phenothiazinophanen **107a** und **110a** besitzt der pinakolverbrückte Phenothiazin-Cyclus **112** einen Zersetzungsbereich zwischen 209-278 °C. Dabei kommt es zur langsamen Zersetzung der Verbindung **112**.

### 3.8.2 Elektronische Eigenschaften des pinakolverbrückten Phenothiazinophans

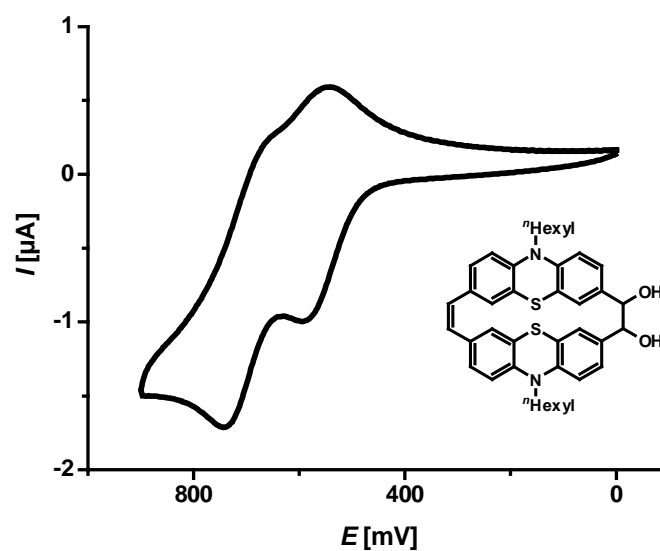
Anhand der UV/Vis-Daten erkennt man, dass die Einführung einer Pinakol-Brücke im Phenothiazinophan zu einer hypsochromen Verschiebung des längstwelligsten Absorptionsmaximums führt. Im ethylenverbrückten Phenothiazinophan **110a** findet man das Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\text{max}} = 346$  nm. Für das pinakolverbrückte Phenothiazinophan **112** liegt das Absorptionsmaximum dagegen bei  $\lambda_{\text{max}} = 300$  nm. Dies deutet darauf hin, dass im pinakolverbrückten Phenothiazinophan **112** eine schwächere  $\pi$ -Delokalisierung vorliegt. Im pinakolverbrückten Phenothiazinophan **112** liegt einerseits ein kürzeres konjugiertes  $\pi$ -System vor und andererseits ändert sich die Symmetrie des Cyclus' signifikant. Auffällig ist unter anderem die große Stokes-Verschiebung von 12800  $\text{cm}^{-1}$  (Tabelle 3.12).

Möglicherweise kommt es im angeregten Zustand zu einer stark planarisierenden Verzerrung.

**Tabelle 3.12:** UV/Vis- und Fluoreszenzdaten (gemessen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 20 °C).

Nr.	Verbindung	Absorption $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ )	Emission $\lambda_{\max}$ [nm]	Stokes Shift <sup>[140]</sup> [cm <sup>-1</sup> ]
112		262 (56500), <b>300 (11600)</b>	<b>488</b>	12800
110a		268 (59100), 316 (25000), <b>346 (11400)</b>	<b>522</b>	9700

Elektrochemische Untersuchungen zeigen erneut, dass es zu einem sukzessiven Oxidationsprozess kommt (Abb. 3.61).



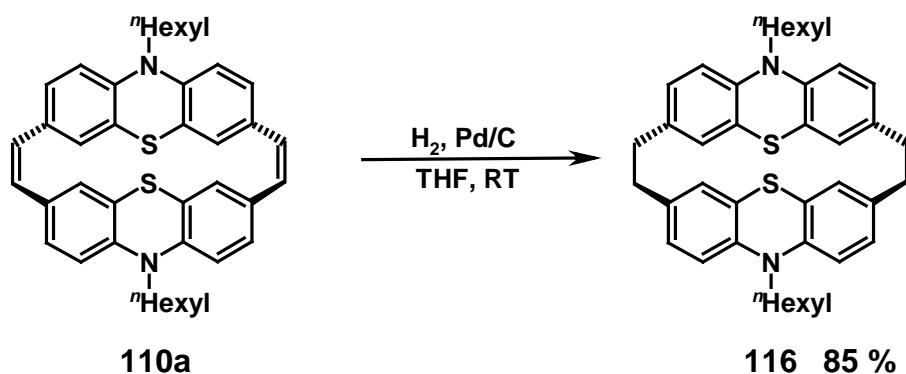
**Abb. 3.61:** Cyclovoltammogramm von **112** in einer 0.1 M Lösung von NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, vs. Ag/AgCl, bei  $v = 100$  mV und 20 °C.

Der erste Ladungstransfer findet bei einem Potential von  $E_{1/2}^{0/+1} = 760$  mV statt. Nach der reversiblen Bildung des Radikalkations erfolgt die Oxidation zum Dikation bei einem Oxidationspotential von  $E_{1/2}^{+1/+2} = 894$  mV, das quasireversibel ist. Im Vergleich zum ethylenverbrückten Phenothiazinophan **110a** ist das erste Halbstufenpotential um 30 mV anodisch, das zweite Halbstufenpotential um 20 mV kathodisch verschoben. Auch hier deuten die separaten Ein-Elektronentransferprozesse auf eine elektronische Kopplung zwischen beiden Phenothiazin-Einheiten hin. Das Cyclovoltammogramm zeigt, dass die beiden Oxidationsprozesse stärker separiert sind, als die Reduktionsprozesse. Die Reduktion des Dikations zum Monoradikalkation ist erschwert.

### 3.9 Synthese des ethylenverbrückten Phenothiazinophans

Wie im vorigen Kapitel gezeigt werden konnte, sind die Phenothiazin-Einheiten in den Phenothiazinophanen elektronisch gekoppelt. Die Einführung einer modifizierten Brückeneinheit ohne  $\pi$ -Bindungscharakter und die Untersuchung des resultierenden elektronischen Einflusses sollten weiter Aufschluss über die vorliegenden elektronischen Verhältnisse geben.

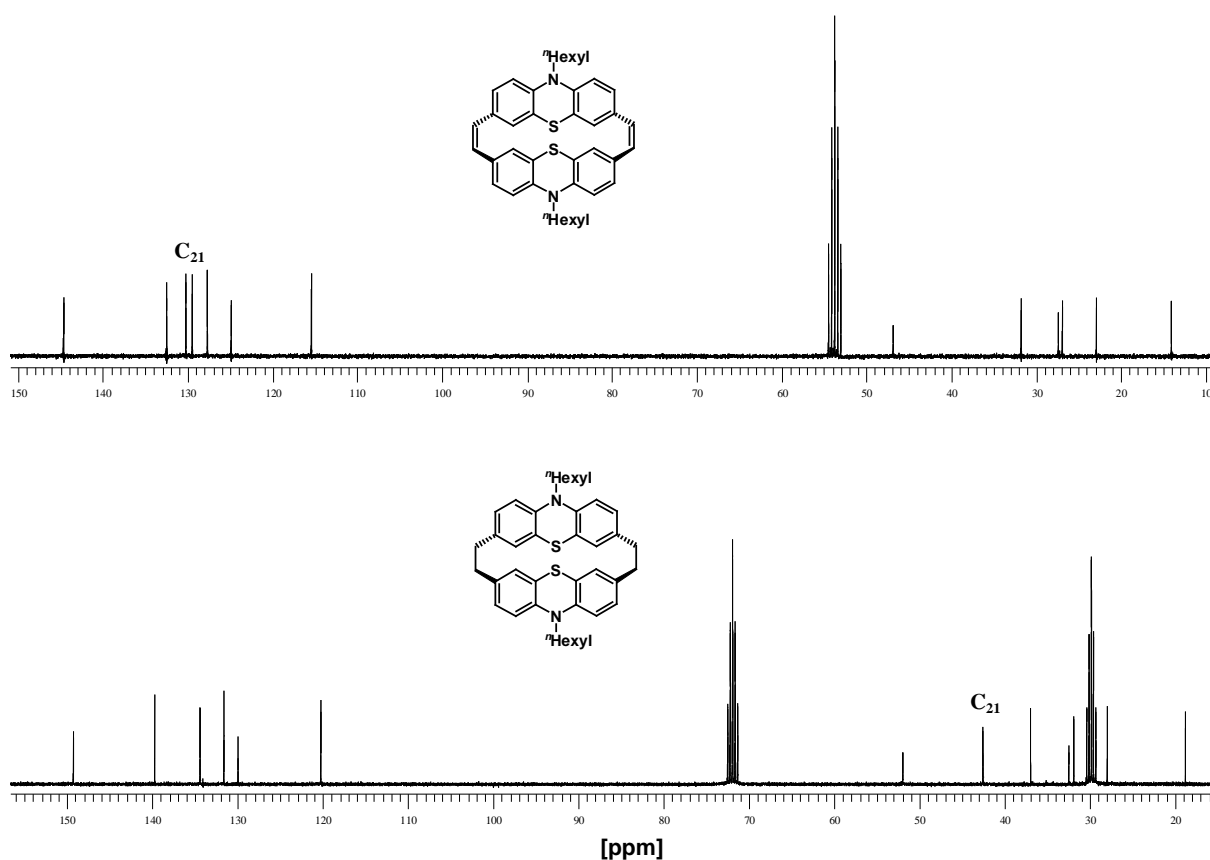
Die Synthese des ethylenverbrückten Phenothiazinophans **116** kann durch Hydrierung des ethylenverbrückten Phenothiazinophans **110a** in guten Ausbeuten durchgeführt werden (Schema 3.20). Dabei wird der ethylenverbrückte Cyclus **110a** in THF gelöst und mit Palladium auf Aktivkohle (10 % Pd) versetzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung einer Wasserstoffatmosphäre von 1 bar ausgesetzt.



**Schema 3.20:** Synthese des ethylenverbrückten Phenothiazinophans **116**.

### 3.9.1 Strukturaufklärung des ethylenverbrückten Phenothiazinophans

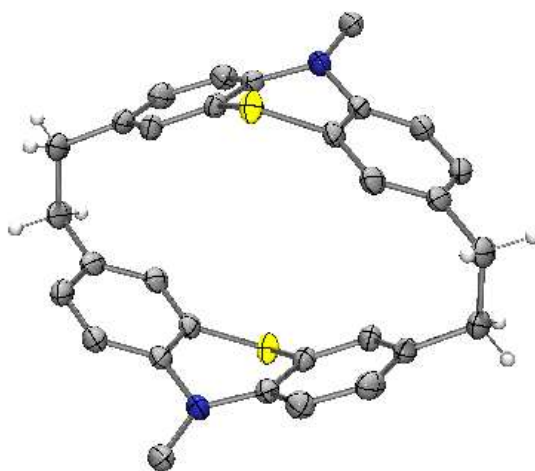
Der ethylenverbrückte Phenothiazin-Cyclus **116** kann als farbloser kristalliner Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 217 °C isoliert werden. Sowohl das  $^1\text{H}$ -NMR- als auch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum weisen eindeutig auf die Bildung des symmetrischen Phenothiazinophans **116** hin. Im Vergleich zum  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des ethylenverbrückten Phenothiazinophans **110a** erscheinen bei  $\delta$  2.39 und 2.95 zwei Dubletts, die den Methylenprotonen der Ethylenbrücke zugeordnet werden können. Das Singulett im Spektrum des ethylenverbrückten Phenothiazin-Cyclus **110a** bei  $\delta$  6.53 erscheint dagegen nicht mehr. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des ethylenverbrückten Phenothiazinophans **116** findet man ein zusätzliches Signal bei  $\delta$  37.8, das den Kohlenstoffatomen  $\text{C}_{21}$  der Ethylenbrücke zugeordnet werden kann. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Edukts erscheint bei  $\delta$  130.2 ein Signal, das durch die Resonanzen der CH-Brücken-Kohlenstoffatome verursacht wird. Dieses tritt im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des ethylenverbrückten Phenothiazin-Cyclus **116** nicht mehr auf (Abb. 3.62).



**Abb. 3.62:** Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des ethylen- und ethylenverbrückten Phenothiazinophans **110a** und **116** (gemessen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bzw.  $\text{THF-d}_8$  bei 27 °C und 300 MHz).

Auch die massenspektrometrische Untersuchung zeigt eindeutig die Bildung des ethylenverbrückten Phenothiazinophans **116** mit einem Signal im MALDI-TOF-Spektrum bei  $m/z = 618$ . Im IR-Spektrum sind die charakteristischen Signale des Phenothiazin-Körpers zu erkennen. Die Valenzschwingungen der (C=C)-Doppelbindung der Brückenatome im Bereich von  $1200$  bis  $1600\text{ cm}^{-1}$  sind nicht mehr zu sehen.

Vom ethylenverbrückten Phenothiazinophan **116** konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden (Abb. 3.63).



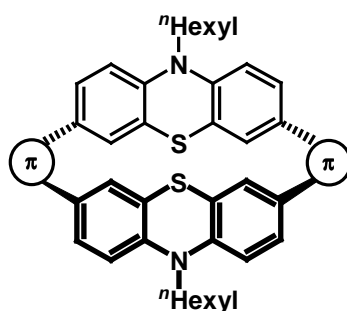
**Abb. 3.63:** ORTEP-Darstellung des ethylenverbrückten Phenothiazinophans **116**. Zur vereinfachten Darstellung wurden die Hexylreste um fünf Kohlenstoffatome trunziert.

Der Faltwinkel am Stickstoffatom (C1-C11-N10-C14) besitzt einen Wert von  $135.35^\circ$  bzw. (C9-C14-N10-C11)  $136.36^\circ$ . Der Faltwinkel am Schwefelatom (C4-C12-S5-C13) ist  $140.59^\circ$  bzw. (C6-C13-S5-C12)  $142.96^\circ$  groß. Dies entspricht den Werten, die für die anderen Phenothiazinophane **107a** und **110a** gefunden worden sind. Auch der Winkel am Stickstoffatom mit  $\alpha_{\text{C11-N10-C14}} = 116.57^\circ$  stimmt mit den Werten von **107a** und **110a** überein. Analog zum pinakolverbrückten Phenothiazinophan **113** kommt es durch die Eingliederung der Ethylenbrücke in das Phenothiazinophan zu einer Abweichung der Diederwinkel von  $60^\circ$ . Für den Diederwinkel (C3-C21-C21'-C3') findet man einen Wert von  $56.23^\circ$ . Die Einfachbindungslänge der Ethylenbrücke entspricht mit  $1.53\text{ \AA}$  dem charakteristischen Wert für Einfachbindungen von  $1.54\text{ \AA}$ .

### 3.9.2 Elektronische Eigenschaften des ethylenverbrückten Phenothiazinophans

Die UV/Vis-Daten zeigen, dass im Vergleich zum ethylen- (**110a**) und phenylenverbrückten Phenothiazinophan (**107a**) das Absorptionsmaximum des ethylenverbrückten Phenothiazinophan **116**, wie auch im pinakolverbrückten Phenothiazinophan **112** hypsochrom verschoben ist (Tabelle 3.13). Die Stokes-Verschiebungen hingegen ändern sich bei den hochsymmetrischen Cyclophanen kaum.

**Tabelle 3.13:** UV/Vis- und Fluoreszenzdaten (gemessen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 20 °C).



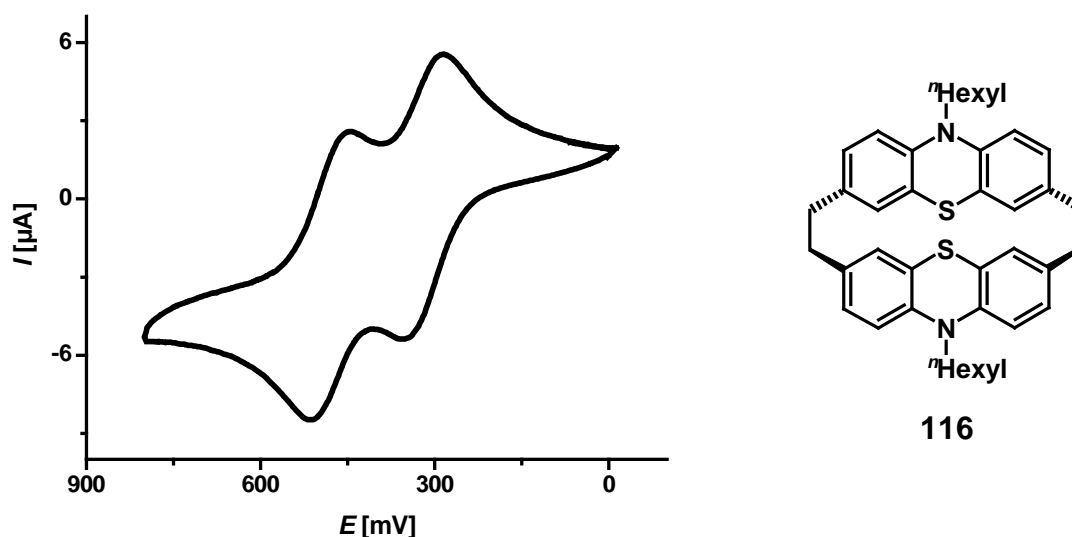
Nr.	$\pi$	Absorption $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ )	Emission $\lambda_{\max}$ [nm]	Stokes Shift <sup>[140]</sup> [cm <sup>-1</sup> ]
<b>110a</b>		268 (59100), 316 (25000), <b>346 (11400)</b>	<b>522</b>	9700
<b>107a</b>		240 (61500), 268 (66500), 304 (21600), <b>330 (12300)</b>	<b>461</b>	9600
<b>116</b>		256 (47300), <b>310 (9100)</b>	<b>440</b>	9500

Im ethylenverbrückten Phenothiazinophan **116** kann eine Wechselwirkung über die  $\pi$ -Orbitale der Brücke ausgeschlossen werden. Stattdessen könnte erneut eine  $\sigma$ - $\pi$ -„through-bond“-Wechselwirkung oder eine „through-space“-Wechselwirkung (als Superaustausch oder elektrostatisch) zwischen den Phenothiazin-Einheiten stattfinden. Im UV/Vis-Spektrum des ethylenverbrückten Phenothiazinophans **116** beobachtet man eine Intensitätsabnahme der längstwelligen Absorptionsbanden, im Vergleich zum UV/Vis-Spektrum des ethylenverbrückten Phenothiazinophans **110a**, da hier die  $\pi$ -Konjugation verringert ist. Im ethylenverbrückten Phenothiazinophan **116** wäre auch eine Wechselwirkung der  $\pi$ -Orbitale der Phenothiazinteile durch den Raum denkbar. Die verringerte Wechselwirkung im



Vergleich zum Cyclophan **110a** ließe sich auch mit dem vergrößerten Aryl-Aryl-Abstand zwischen den Phenothiazin-Einheiten erklären.

Cyclovoltammetrische Messungen zeigen, dass auch im Fall des ethylenverbrückten Phenothiazinophans **116** beide Phenothiazin-Einheiten separat oxidiert werden (Abb. 3.64).



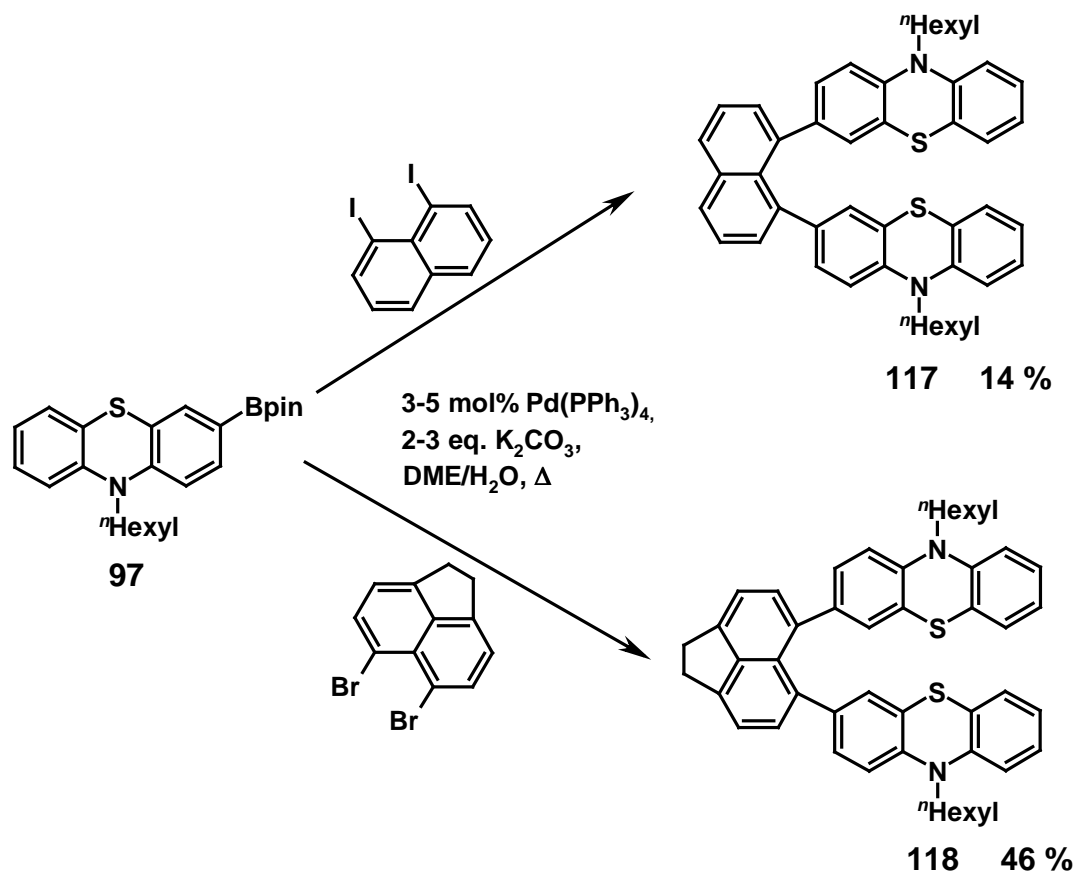
**Abb. 3.64:** Cyclovoltammogramm von **116** in einer 0.1  $M$  Lösung von  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , bei  $v = 100 \text{ mV}$  und  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Die Erstoxidation erfolgt bei einem Potential von  $E_{1/2}^{0/+1} = 611 \text{ mV}$ , was im Vergleich zum ethylenverbrückten Phenothiazin **110a** einer kathodischen Verschiebung von 120  $\text{mV}$  entspricht. Die Zweitoxidation zum Dikation erfolgt bei einem Potential von  $E_{1/2}^{+1/+2} = 753 \text{ mV}$ . Die zweistufige Oxidation zeigt, dass auch hier eine elektronische Wechselwirkung zwischen den Phenothiazin-Einheiten stattfindet. Die Komproportionierungskonstante mit  $K_{\text{sem}} = 258$  verdeutlicht, dass das zuerst gebildete Radikalkation gut stabilisiert wird. Diese Stabilisierung ist vermutlich wegen der geringen Potentialseparation von  $\Delta E = 142 \text{ mV}$  auf transannulare Coulomb-Wechselwirkung der Phenothiazinfragmente zurückzuführen.

### 3.10 Synthese naphthalinverbrückter Phenothiazin-Derivate

In naphthalinverbrückten Phenothiazin-Derivaten sind beide Phenothiazin-Einheiten zu der verbrückenden Einheit orthogonal orientiert, so dass eine Wechselwirkung über die  $\pi$ -Orbitale stark eingeschränkt oder sogar ausgeschlossen ist. Allerdings können immer noch  $\sigma$ - $\pi$ -Wechselwirkungen über die Brücke erfolgen. Durch die räumliche Nähe beider konformativ fixierter Phenothiazin-Einheiten könnten aber auch transannulare Wechselwirkungen begünstigt werden.<sup>[145]</sup>

Die Synthese kann mit Hilfe der *Suzuki*-Kupplung erfolgen. Durch Umsetzung von 1,8-Diodnaphthalin mit zwei Äquivalenten 10-*n*-Hexyl-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-10*H*-phenothiazin (**97**) kann das naphthalinverbrückte Derivat **117** synthetisiert werden. Analog dazu erhält man die acenaphthalinverbrückte Phenothiazin-Diade **118** in einer Ausbeute von 46 % (Schema 3.21).

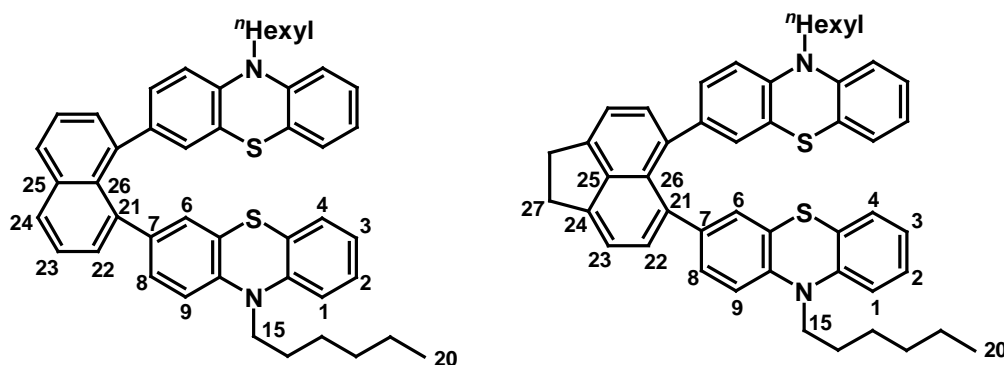


**Schema 3.21:** Synthese der naphthalin- und acenaphthalinverbrückten Phenothiazin-Diaden **117** und **118**.

### 3.10.1 Strukturaufklärung der naphthalin- und acenaphthalinverbrückten Phenothiazin-Diaden

Die naphthalinverbrückte Phenothiazin-Diade **117** ist ein gelber kristalliner Feststoff mit einem Schmelzbereich zwischen 87 und 90 °C. Die acenaphthalinverbrückte Diade **118** besitzt einen Schmelzbereich von 67-75 °C. Beide Verbindungen können mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie eindeutig identifiziert werden (Tabelle 3.14).

**Tabelle 3.14:** Chemische Verschiebungen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der naphthalin- und acenaphthalinverbrückten Phenothiazin-Diaden **117** und **118** (gemessen in Aceton- $\text{d}_6$  bei 27 °C und 300 MHz).



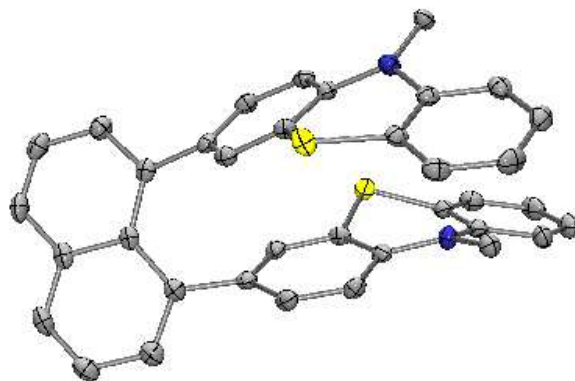
Nr.	117	118
<b>H</b> <sub>15</sub>	3.62 (m, 4 H)	3.67 (m, 4 H)
<b>H</b> <sub>6</sub>	7.04 (m, 2 H)	7.06 (m, 4 H)
<b>H</b> <sub>8</sub>	7.16 (m, 2 H)	7.13 (m, 4 H)
<b>H</b> <sub>22</sub>	7.56 (m, 2 H)	7.31-7.37 (m, 4 H)
<b>H</b> <sub>23</sub>	7.39 (dd, $J = 7.0$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 2 H)	7.31-7.37 (m, 4 H)
<b>H</b> <sub>24</sub>	7.98 (dd, $J = 8.2$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 2 H)	-
<b>H</b> <sub>27</sub>	-	3.45 (s, 4 H)

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erscheinen die Resonanzen der aromatischen Protonen der Naphthalin- bzw. Acenaphthalinbrücke stark tieffeldverschoben. So findet man für die Protonen **H**<sub>23</sub> und **H**<sub>24</sub> der Verbindung **117** zwei Dublett von Dubletts bei  $\delta$  7.39 bzw. 7.98. Die Resonanz des Protons **H**<sub>22</sub> tritt als Multipllett bei  $\delta$  7.56 auf. Im acenaphthalinverbrückten Derivat **118** beobachtet man dagegen für **H**<sub>22</sub> und **H**<sub>23</sub> ein Multipllett im Bereich von  $\delta$  7.31 – 7.37. Die Protonen der Methylengruppe **H**<sub>27</sub> im Acenaphthalin spalten in ein Singulett bei  $\delta$

3.45 auf. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum findet man für das naphthalinverbrückte Derivat **117** neben den charakteristischen Signalen der Hexylgruppe zehn Signale, die den aromatischen CH-Kohlenwasserstoffatomen und acht Signale, die den quartären Kohlenstoffatomen zugeordnet werden können. Dabei können die Signale bei  $\delta$  123.64 bzw. 123.65 den quartären Kohlenstoffatomen, die sich in Nachbarstellung zum Schwefelatom des Phenothiazins befinden, zugeordnet werden. In der acenaphthalinverbrückten Phenothiazin-Diade **118** taucht im aliphatischen Bereich neben den Signalen der Hexylgruppe ein zusätzliches Signal auf, welches durch die Resonanzen der Kohlenstoffatome der Methylengruppe der Acenaphthalinbrücke verursacht wird. Daneben treten neun Signale auf, die den aromatischen CH-Atomen und sieben Signale, die den quartären Kohlenstoffatomen zugeordnet werden können.

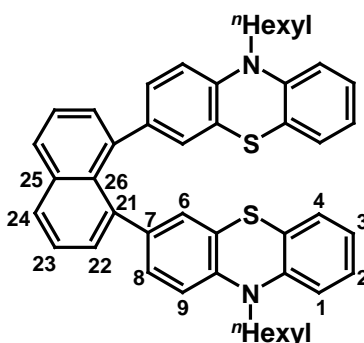
Auch die massenspektrometrische Untersuchung zeigt eindeutig die Bildung der naphthalin- und acenaphthalinverbrückten Phenothiazin-Diaden **117** und **118**. Im  $\text{FAB}^+$ -Massenspektrum von Verbindung **117** erscheinen neben dem charakteristischen Molekülionenpeak zwei weitere Signale, die durch Fragmentierung der Hexylgruppen zu Stande kommen. Im MALDI-TOF-Massenspektrum von **118** findet man eindeutig den Molekülionenpeak. Die IR-Spektren der naphthalin- bzw. acenaphthalinverbrückten Diaden **117** und **118** sind fast identisch. Neben den charakteristischen (C=C)-Valenzschwingungen des Phenothiazin-Körpers erscheinen zusätzlich (C=C)-Valenzschwingungsbanden, die den aromatischen Brücken-Systemen zugeordnet werden können.

Von der naphthalinverbrückten Phenothiazin-Diade **117** ist es gelungen eine Kristallstrukturanalyse durchzuführen (Abb. 3.65).



**Abb. 3.65:** ORTEP-Darstellung der naphthalinverbrückten Phenothiazin-Diade **117**. Zur vereinfachten Darstellung wurden die Hexylreste um fünf Kohlenstoffatome trunziert.

Die sterische Wechselwirkung der Phenothiazine verzerrt auch das Naphthalin-Gerüst. Dabei kommt es neben einer Auslenkung der Bindungen in der Ebene des Naphthalins (*in-plane*) auch zu einer Deformation des Naphthalin-Gerüsts aus der Ebene (*out-of-plane*) heraus. Die *in-plane*-Deformation kann durch die Aufweitung der Bindungswinkel (C7-C21-C26) bzw. (C7'-C21'-C26), den verlängerten Bindungslängen C21-C26 bzw. C21'-C26 und den verkürzten Bindungslängen C24-C25 bzw. C24'-C25 im Vergleich zum unsubstituierten Naphthalin charakterisiert werden.<sup>[145,146]</sup> Die *out-of-plane*-Deformation wird durch die Diederwinkel (C21-C26-C25-C24) bzw. (C21'-C26-C25-C24') charakterisiert (Tabelle 3.15).



**Abb. 3.66:** Nummerierung des 1,8-Bis[10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl]-naphthalin (117)

**Tabelle 3.15:** Zusammenfassung charakteristischer Kristallstrukturdaten des Naphthalin-Gerüsts (Bindungslängen Å, Winkel in °) der Phenothiazin-Diade 117.

$\alpha$ (C7-C21-C26)	$\alpha$ (C7'-C21'-C26')	C <sub>21</sub> -C <sub>26</sub>	C <sub>21'</sub> -C <sub>26</sub>	C <sub>24</sub> -C <sub>25</sub>	C <sub>24'</sub> -C <sub>25</sub>	$\alpha$ (C21-C26- C25-C24)	$\alpha$ (C21'-C26- C25-C24')
122.5	123.8	1.45 <sup>a</sup>	1.44 <sup>a</sup>	1.41 <sup>a</sup>	1.41 <sup>a</sup>	7.7	7.6

<sup>a</sup> Die entsprechende Bindungslänge im unsubstituierten Naphthalin beträgt 1.42 Å.<sup>[146]</sup>

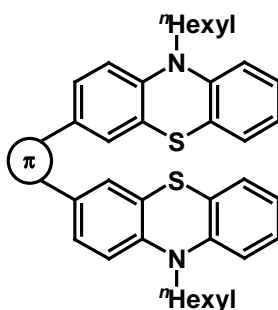
Der Diederwinkel (C21-C26-C25-C24) bzw. (C21'-C26-C25-C24') beträgt über 7°, so dass die sterische Spannung vor allem durch eine *out-of-plane*-Deformation abgebaut wird. Dagegen weichen die Bindungslängen des Naphthalin-Gerüsts nur geringfügig von den Bindungslängen im unsubstituierten Naphthalin ab. Die Interarylabbstände zwischen den direkt an das Naphthalingerüst gebundenen Benzolringen der Phenothiazin-Körper betragen zwischen C7-C7' 2.96 Å bzw. zwischen C14-C14' 3.84 Å. Dies bedeutet, dass der Abstand erheblich kleiner ist als der *van der Waals*-Abstand aromatischer Systeme im Kristall. Allgemein stimmt dieser Wert mit dem, den man für 1,8-bis-aryl-substituierte Naphthaline

findet.<sup>[145]</sup> Die beiden Phenothiazin-Einheiten sind zueinander verdreht, so dass nur die beiden inneren Benzolringe des Phenothiazin-Systems die Möglichkeit einer „through-space“-Wechselwirkung haben. Sowohl der Winkel am Stickstoffatom (C11-N10-C14) mit  $121.8^\circ$ , als auch die Faltwinkel am Stickstoffatom mit (C1-C11-N10-C14)  $154.6^\circ$  bzw. (C9-C14-N10-C11)  $155.7^\circ$  zeigen, dass es zu einer Planarisierung der Phenothiazine, im Vergleich zu den Phenothiazinen in den Cyclen, kommt. Dies könnte ein Hinweis auf eine starke  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen beiden Phenothiazin-Einheiten in der naphthalinverbrückten Diade **117** sein.

### 3.10.2 Elektronische Eigenschaften naphthalin- und acenaphthalinverbrückter Phenothiazin-Diaden

Ein Vergleich der UV/Vis-Daten der naphthalin- und acenaphthalinverbrückten Diade **117** und **118** zeigt Tabelle 3.16.

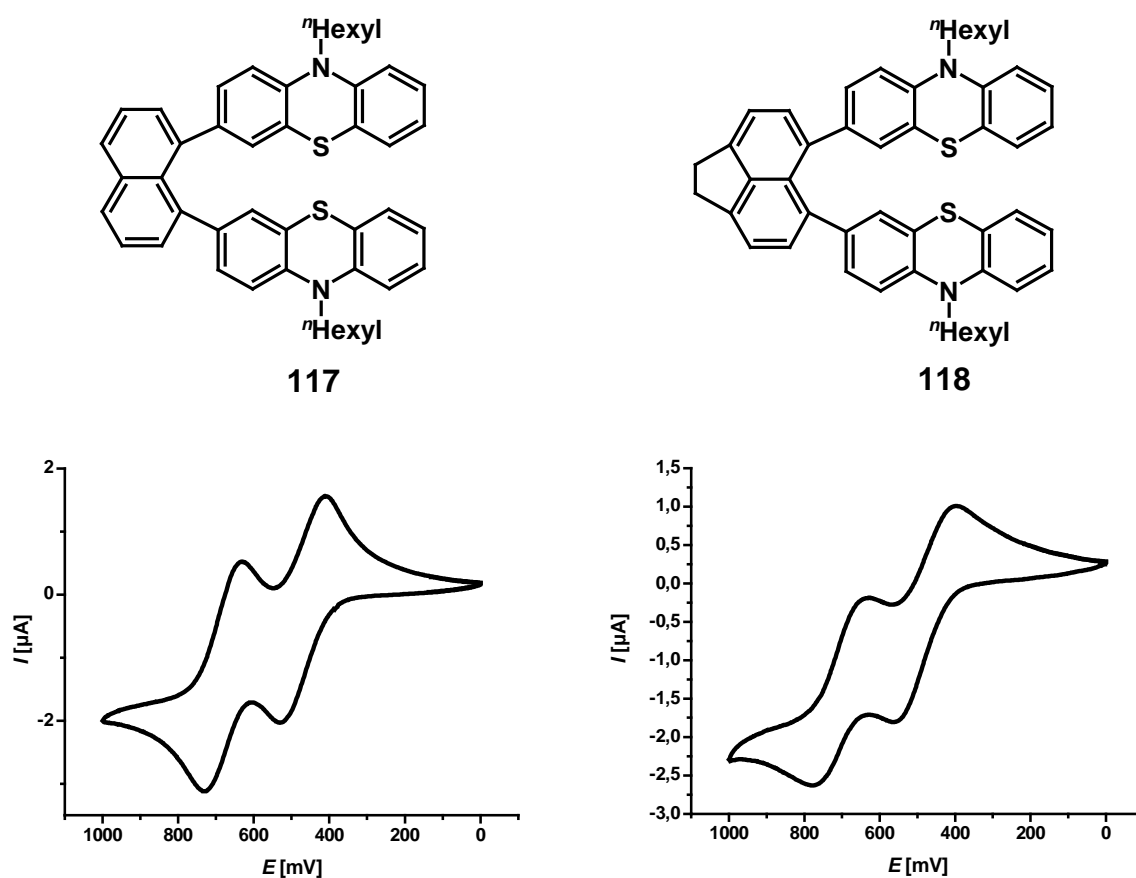
**Tabelle 3.16:** UV/Vis- und Fluoreszenzdaten der naphthalin- und acenaphthalinverbrückten Phenothiazin-Diade **117** und **118** (gemessen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $20^\circ\text{C}$ ).



Nr.	$\pi$	Absorption $\lambda_{\text{max}}$ [nm] ( $\epsilon$ )	Emission $\lambda_{\text{max}}$ [nm]	Stokes Shift <sup>[140]</sup> [ $\text{cm}^{-1}$ ]
<b>115</b>		264 (71100), <b>320 (16300)</b>	<b>461</b>	9600
<b>117</b>		258 (6070), 296 (33500), <b>324 (23000)</b>	<b>512</b>	11300
<b>118</b>		236 (25700), 262 (21900), <b>336 (8400)</b>	<b>473</b>	7400

Ein Vergleich mit dem UV/Vis-Spektrum der *o*-phenylenverbrückten Phenothiazin-Diade **115** zeigt, dass es nur zu einer geringfügigen bathochromen Verschiebung des längstwelligsten Absorptionsmaximums kommt. Dies zeigt, dass über die Brückenatome keine Aufweitung des konjugierten Systems erfolgt. Im naphthalinverbrückten System **117** kommt es dagegen zu einer starken bathochromen Verschiebung des längstwelligsten Emissionsmaximums. Dies ist ein Hinweis darauf, dass in der naphthalinverbrückten Phenothiazin-Diade **117** eine intramolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung stattfinden könnte.

Cyclovoltammetrische Untersuchungen zeigen deutlich, dass eine Wechselwirkung zwischen den Phenothiazin-Einheiten besteht (Abb. 3.67).



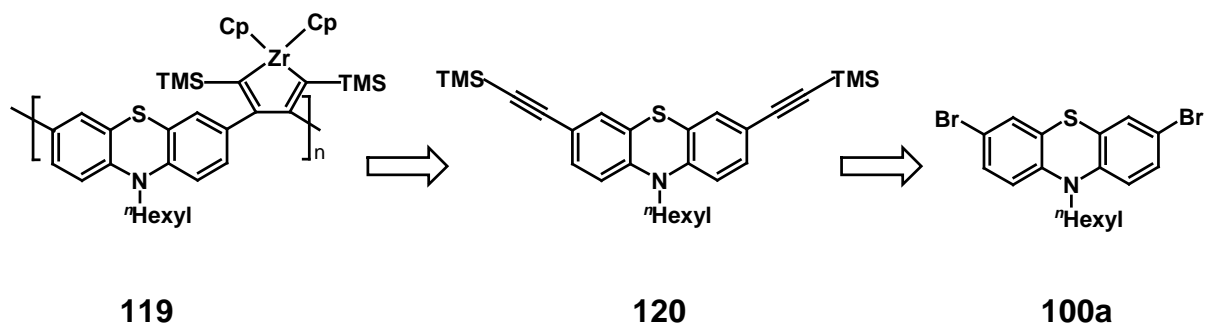
**Abb. 3.67:** Cyclovoltammogramm der Verbindungen **117** und **118** in einer 0.1 M Lösung von  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, vs. Ag/AgCl, bei  $\nu = 100$  mV und 20 °C.

In beiden Fällen finden separierte Ein-Elektronen-Transfer-Prozesse statt. Die Erstoxidation der naphthalinverbrückten Phenothiazin-Diade **117** erfolgt bei einem Potential von  $E_{1/2}^{0/+1} = 571$  mV und die Bildung des Dikations von Verbindung **117** bei  $E_{1/2}^{+1/+2} = 782$  mV. In

der acenaphthalinverbrückten Verbindung **118** findet die Erstoxidation bei  $E_{1/2}^{0/+1} = 590$  mV und die Zweitoxidation bei  $E_{1/2}^{+1/+2} = 817$  mV statt. Der große  $\Delta E$ -Wert von 227 mV im CV von Verbindung **118** deutet auf ein quasi-reversibles Verhalten hin. In beiden Verbindungen sind die Erstoxidationspotentiale im Vergleich zu den Phenothiazinophanen stark kathodisch verschoben. Dies zeigt, dass zwischen den beiden Phenothiazin-Einheiten in der naphthalin- oder acenaphthalinverbrückten Phenothiazin-Diade **117** und **118** eine starke elektronische Wechselwirkung stattfinden muss. Die räumliche Nähe der beiden Phenothiazin-Einheiten und mögliche  $\sigma$ - $\pi$ -Wechselwirkungen in den Diaden **117** bzw. **118** führt zu einer Erhöhung der Elektronendichte im Molekül, was die leichte Erstoxidation schlüssig erklärt. Die Differenzen der Halbstufenpotentiale weisen aber darauf hin, dass für die Stabilisierung des resultierenden Radikalkations eine  $\pi$ - $\pi$ -„through-space“-Wechselwirkung eher unwahrscheinlich ist. Dennoch kann die größere Separation der Halbstufenpotentiale im Vergleich zu den Cyclophanen neben einer stärkeren elektrostatischen Wechselwirkung auf Grund der räumlichen Nähe der beiden Phenothiazin-Einheiten auch durch den allmählichen Übergang in Richtung eines Robin-Day-Klasse III-Systems erklärt werden.<sup>[144]</sup>

### 3.11 Synthese des thiophenverbrückten Phenothiazinophans

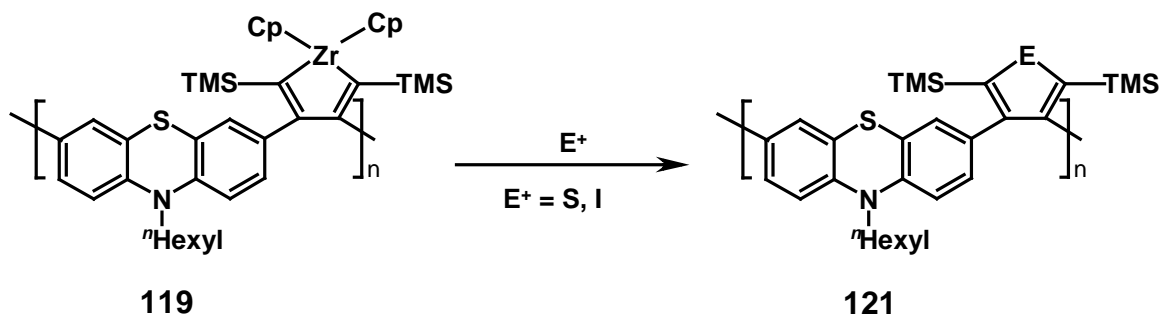
Neben cyclischen Phenothiazinen, die über reine kohlenwasserstoffhaltige Brücken verknüpft sind, ist es von Interesse zu wissen, welche Auswirkungen Heteroatome, die in der Brücke eingebaut sind, auf die strukturellen und elektronischen Eigenschaften von Phenothiazinophanen haben. Dazu wurden Versuche unternommen zirkonocenverbrückte Phenothiazinophane zu synthetisieren (Schema 3.22).



**Schema 3.22:** Retrosynthetische Betrachtung zirkonocenverbrückter Phenothiazin-Derivate.



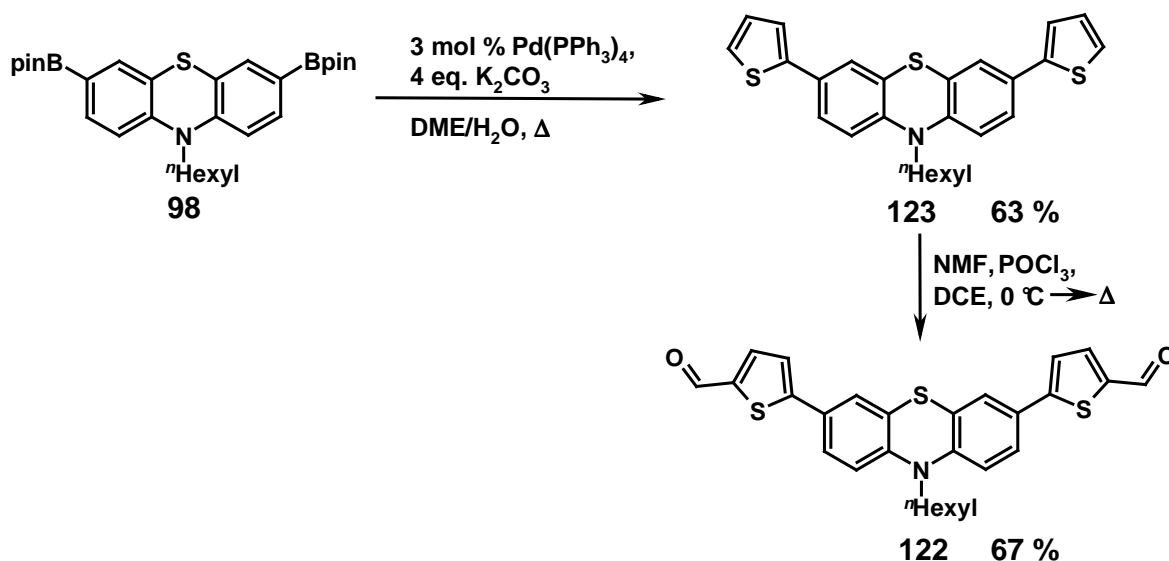
Ausgehend von 3,7-trimethylsilylethynyl-substituierten Phenothiazinen **120**, die mittels *Sonogashira*-Kupplung aus den 3,7-dibromierten Phenothiazinen **100a** synthetisiert werden können,<sup>[27]</sup> sollten zirkonocenverbrückte Phenothiazinophane **119** hergestellt werden. Nach erfolgreicher Synthese sollten diese durch Reaktion mit verschiedenen Elektrophilen zu unterschiedlich verbrückten Phenothiazinophanen umgesetzt werden (Schema 3.23).



**Schema 3.23:** Austausch des Zirkonocens durch Elektrophile.

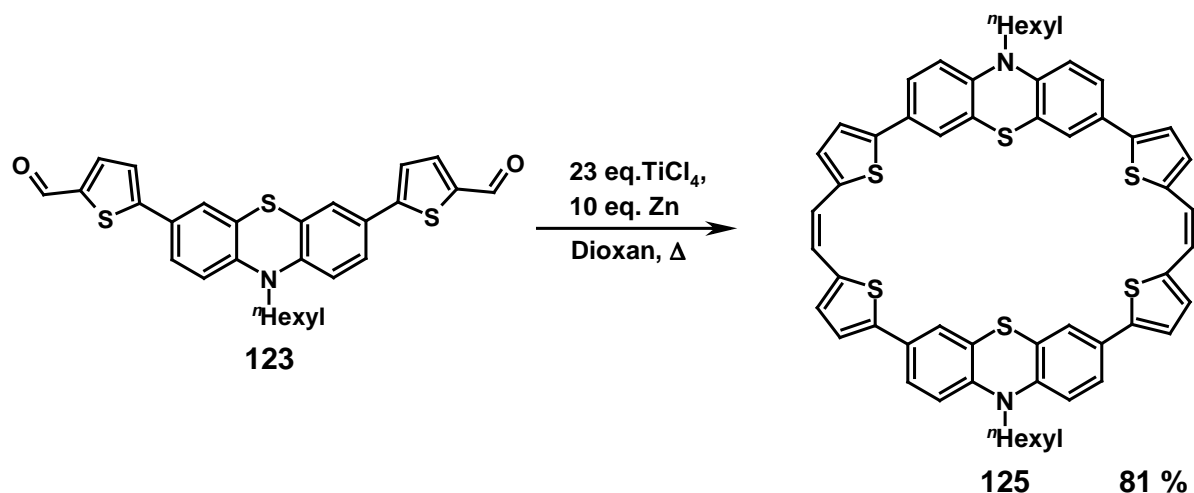
Die Synthesvariante nach *Tilley*<sup>[121]</sup> führte allerdings nicht zu den gewünschten Phenothiazinophanen **121**, so dass dieser Syntheseweg nicht weiter verfolgt wurde.

Statt dessen wurde erneut die *McMurry*-Kupplung eingesetzt, um thiophenverbrückte Phenothiazinophane aufzubauen. Ausgehend von 10-*n*-Hexyl-3,7-bis-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-10*H*-phenothiazin (**98**) kann in zwei Stufen die formylierte Phenothiazinverbindung **122** synthetisiert werden. Nach *Suzuki*-Reaktion und anschließender Formylierung erhält man 10-*n*-Hexyl-3,7-bis-(2-formylthiophen-5-yl)-10*H*-phenothiazin (**122**) in guten Ausbeuten (Schema 3.24).



**Schema 3.24:** Synthese von 10-*n*-Hexyl-3,7-bis-(2-formylthiophen-5-yl)-10*H*-phenothiazin (**122**).

Anschließende *McMurry*-Reaktion unter den optimierten Bedingungen liefert das thiophenverbrückte Phenothiazinophan **124** in guten Ausbeuten (Schema 3.25).

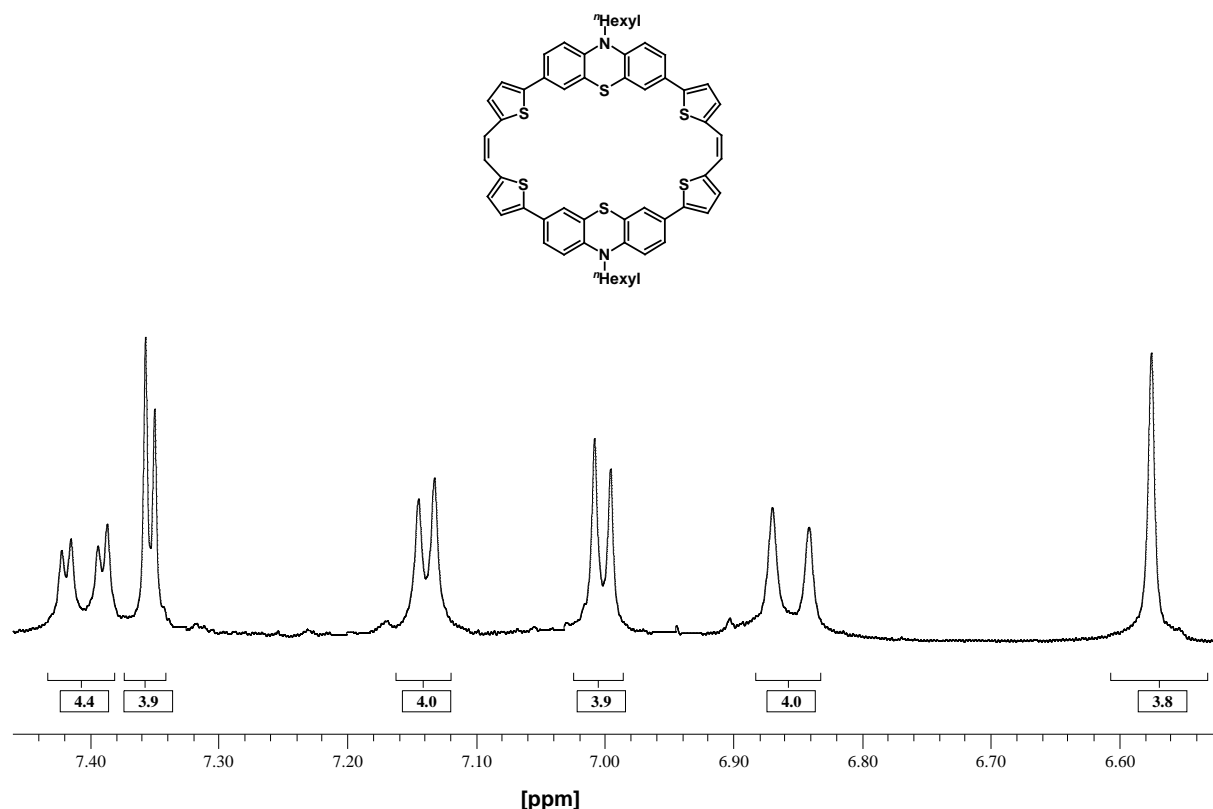


**Schema 3.25:** Synthese des thiophenverbrückten Phenothiazinophans **124**.

### 3.11.1 Strukturaufklärung des thiophenverbrückten Phenothiazinophans

Bei dem thiophenverbrückten Phenothiazinophan **124** handelt es sich um einen orangefarbenen Feststoff mit einem Zersetzungsbereich von 232-261 °C. An Luft wird das Phenothiazinophan schnell oxidiert, was sich in einer intensiven Farbänderung von orange nach rot bemerkbar macht.

Die Tatsache, dass es sich bei dem thiophenverbrückten Phenothiazinophan **124** um ein symmetrisches Molekül handelt, kann anhand des einfachen Signalsatzes sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum festgestellt werden. Im aromatischen Bereich von  $\delta$  6.86 bis 7.40 des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums findet man insgesamt fünf Signale mit Intensitäten von vier Wasserstoffatomen, die den Phenothiazin- und Thiophen-Protonen zugeordnet werden können. Das Singulett bei  $\delta$  6.57 wird durch die Resonanzen der Protonen an der Ethenylenbrücke verursacht und besitzt ebenfalls eine Intensität von vier Wasserstoffatomen (Abb. 3.68).

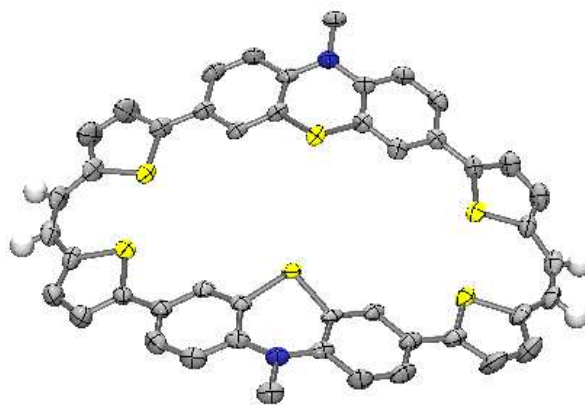


**Abb. 3.68:** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **124** (gemessen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 27 °C und 300 MHz).

Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum findet man auf Grund der  $\text{C}_{2h}$ -Symmetrie, neben den typischen Signalen der Hexylkette im aliphatischen Bereich, insgesamt fünf Signale der quartären Kohlenstoffatome. Das Signal bei  $\delta$  124.96 kann wieder eindeutig den quartären C-Atomen, die sich in Nachbarstellung zum Schwefelatom des Phenothiazins befinden, zugeordnet werden. Des Weiteren findet man die Resonanzen der CH-Atome des Thiophen-Körpers bei  $\delta$  131.4.

Das MALDI-TOF-Spektrum deutet mit einem Signal bei  $m/z = 942$  eindeutig auf die Bildung des thiophenverbrückten Phenothiazinophans **124** hin. Im IR-Spektrum erscheinen im Bereich zwischen  $1400$  und  $1500\text{ cm}^{-1}$  mehrere (C=C)-Valenzschwingungen mit starker Intensität, was auf eine ausgedehnte Konjugation des aromatischen Systems hinweist.

Von Verbindung **124** gelang es geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten (Abb. 3.69). Allerdings kristallisiert Verbindung **124** zusammen mit der oxidierten Spezies und einem Molekül THF aus.



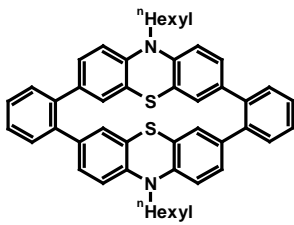
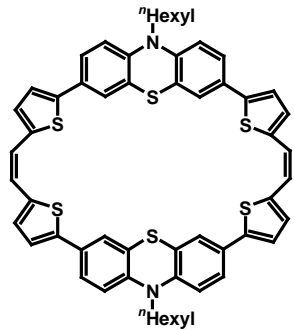
**Abb. 3.69:** ORTEP-Darstellung des thiophenverbrückten Phenothiazinophans **124**. Zur vereinfachten Darstellung wurden die Hexylreste um fünf Kohlenstoffatome trunziert.

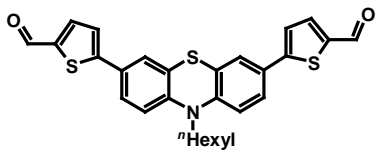
Wie in den anderen Phenothiazinophanen nehmen die beiden Phenothiazine eine *anti*-Position zueinander ein. Im Gegensatz zu den oben gezeigten Phenothiazinophanen, bei dem die beiden Phenothiazin-Einheiten versetzt zueinander stehen, liegen im thiophenverbrückten Phenothiazinophan **124** alle Struktureinheiten in einer Ebene, so dass es in diesem Fall zu einer Konjugation der  $\pi$ -Bindungen über die Brückenatome des gesamten Phenothiazinophans **124** kommen kann. Anhand des Faltwinkels kann man erkennen, dass es zu einer stärkeren Delokalisierung der elektronischen Ladung kommt. So besitzt der Faltwinkel am Stickstoffatom (C1-C11-N10-C14)  $157.5^\circ$  bzw. (C9-C14-N10-C11)  $159.1^\circ$ . Damit ist der Faltwinkel gegenüber den zuvor gezeigten Phenothiazinophanen um  $20^\circ$  größer und entspricht den Werten, die man für unsubstituierte Phenothiazine findet.<sup>[49]</sup> Dies bedeutet, dass die zunehmende Delokalisierung zu einer Planarisierung des Phenothiazins führt. Der Faltwinkel am Schwefelatom besitzt mit (C4-C12-S5-C13)  $152.6^\circ$  bzw. (C6-C13-S5-C12)  $152.6^\circ$  ebenfalls einen größeren Wert. Der Winkel  $\alpha_{\text{C11-N10-C14}}$  mit  $121.5^\circ$  entspricht den Werten, die man für unsubstituierte Phenothiazine findet. Die verkürzten Einfachbindungen mit Werten von (C3-C21) =  $1.46 \text{ \AA}$  bzw. (C24-C26) =  $1.41 \text{ \AA}$  weisen zudem auf eine starke  $\pi$ -Orbital-Wechselwirkung hin. Die Diederwinkel zwischen den Thiophen-Einheiten und der Doppelbindung betragen annähernd  $180^\circ$ , so dass diese eine planare Ebene aufspannen. Dagegen sind die Phenothiazin-Körper zu den Thiophen-Systemen um  $10^\circ$  verdreht. Im phenylen- und ethenyleneverbrückten Phenothiazinophan **107a** und **110a** beträgt der Diederwinkel dagegen  $132$  bzw.  $135^\circ$ .

### 3.11.2 Elektronische Eigenschaften des thiophenverbrückten Phenothiazinophans

Durch den Einbau von Thiophen in das Phenothiazinophan kommt es im Vergleich zum ethylenverbrückten Phenothiazinophan **110a** zu einer bathochromen Verschiebung des längstwelligigen Absorptionsmaximums, was durch den auxochromen Charakter von Thiophen erklärt werden kann. Wie bei allen anderen Phenothiazinophanen beobachtet, kommt es auch in diesem Fall nur zu einer kleinen Quantenausbeute von 3 %. Im Vergleich zum phenylenverbrückten Phenothiazinophan **107a**, das eine Quantenausbeute von 7 % besitzt, kann die Verringerung der Quantenausbeute durch Intersystem Crossing erklärt werden. Durch die starke Spin-Bahn-Kopplung des Schwefelatoms kommt es zu einem Systemübergang vom Singulett in den Triplett-Zustand.<sup>[147]</sup> Auch vibronische Kopplung, auf Grund des flexiblen thiophenverbrückten Phenothiazinophangerüsts, könnte eine möglich Ursache der geringen Quantenausbeute sein. Dagegen fluoresziert die formylierte thiophen-substituierte Phenothiazin-Verbindung **123** verhältnismäßig stark. Der Stokes Shift von Verbindung **124** besitzt einen Wert von  $8100\text{ cm}^{-1}$ , so dass sich die Absorptions- und Emissionsbanden kaum überlagern (Tabelle 3.17).

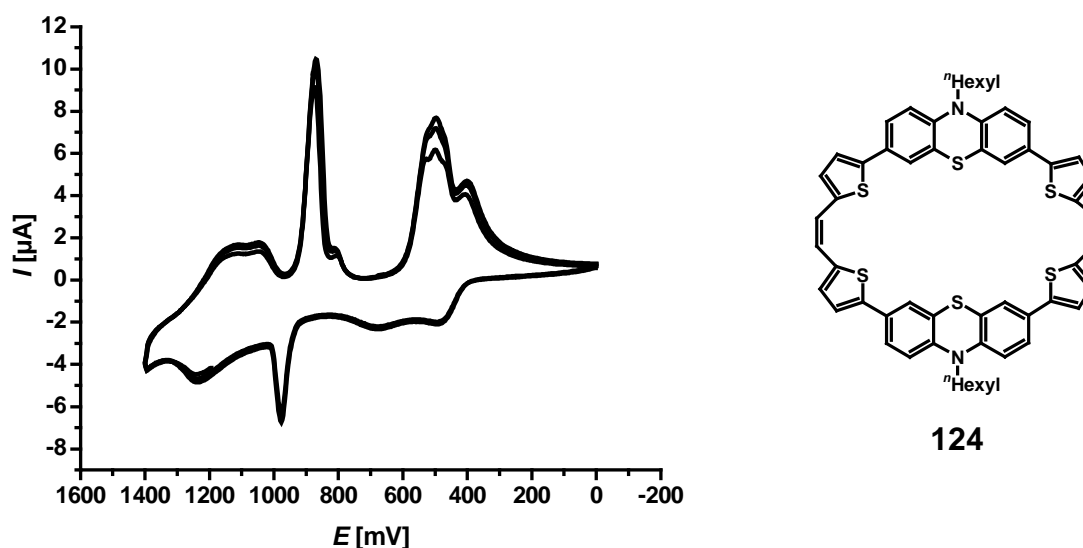
**Tabelle 3.17:** UV/Vis- und Fluoreszenzdaten (gemessen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ). Als Standard für die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute (QA) diene Perylen.

Nr.	Verbindung	Absorption $\lambda_{\text{max}}$ [nm] ( $\epsilon$ )	Emission $\lambda_{\text{max}}$ [nm]	Stokes Shift <sup>[140]</sup> [ $\text{cm}^{-1}$ ]	QA [%]
107a		264 (61500), 320 (66500)	461	9600	7
124		248 (97000), 302 (128000), 352 (83500), 388 (97000)	572	8300	3*

Nr.	Verbindung	Absorption $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ )	Emission $\lambda_{\max}$ [nm]	Stokes Shift [cm <sup>-1</sup> ]	QA [%]
123		242 (12600), 288 (15400), 328 (33500), <b>428 (25200)</b>	<b>581</b>	6200	45

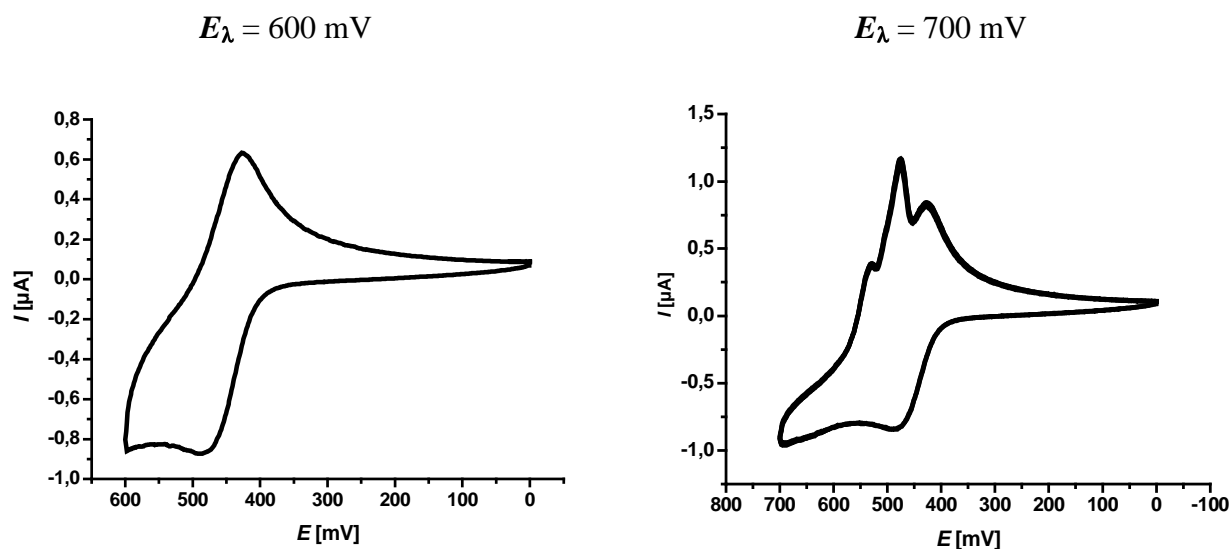
\* Als Standard für die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten wurde Coumarin 6 verwendet.

Das Cyclovoltammogramm von Verbindung **124** zeigt ein komplexeres elektrochemisches Verhalten, als in den anderen Phenothiazinophanen beobachtet wurde (Abb. 3.70).



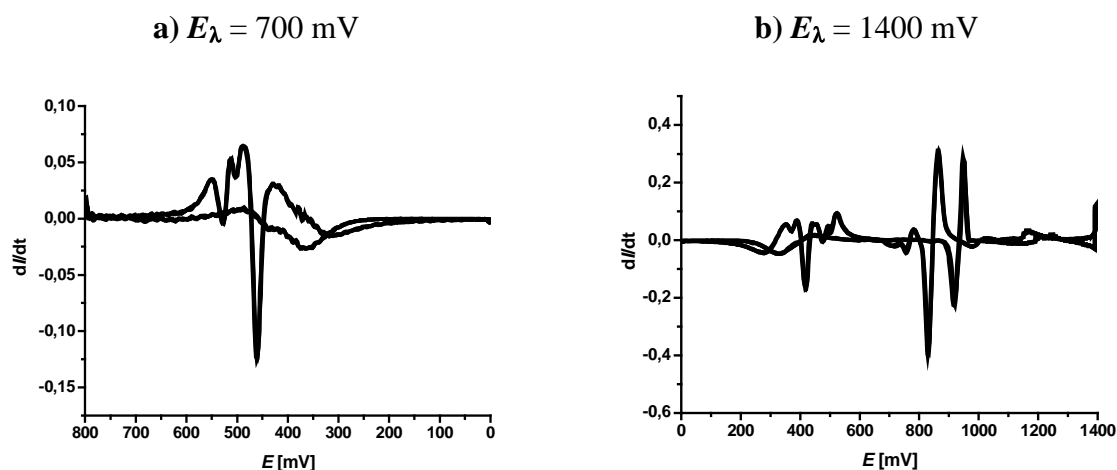
**Abb. 3.70:** Cyclovoltammogramm von **124** in einer 0.1 M Lösung von NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, vs. Ag/AgCl, bei  $\nu = 100$  mV und 20 °C.

Wie anhand der cyclovoltametrischen Kurve erkennbar, kommt es im thiophenverbrückten Phenothiazinophan **124** zu komplexen Folgereaktionen. Dies kann zum einen durch das ausgedehnte konjugierte  $\pi$ -System erklärt werden, zum anderen kann es auf Grund der sterischen Anforderungen zu komplexen chemischen Folgereaktionen an der Elektrode kommen. Wählt man für das Umkehrpotential  $E_{\lambda}$  einen Wert von 600 mV, so erscheint nur ein Signal für die Reduktion und ein Signal für die Oxidation. Setzt man das Umkehrpotential  $E_{\lambda}$  bei 700 mV, so erscheinen drei kathodische Peakpotentiale für die Reduktion jedoch nur ein Signal für die Oxidation. (Abb. 3.71).



**Abb. 3.71:** Cyclovoltammogramm von **124** bei unterschiedlichen Umkehrpotentialen (links:  $E_{\lambda} = 600$  mV; rechts:  $E_{\lambda} = 700$  mV) in einer 0.1 M Lösung von  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, vs. Ag/AgCl, bei  $\nu = 100$  mV und  $20$  °C.

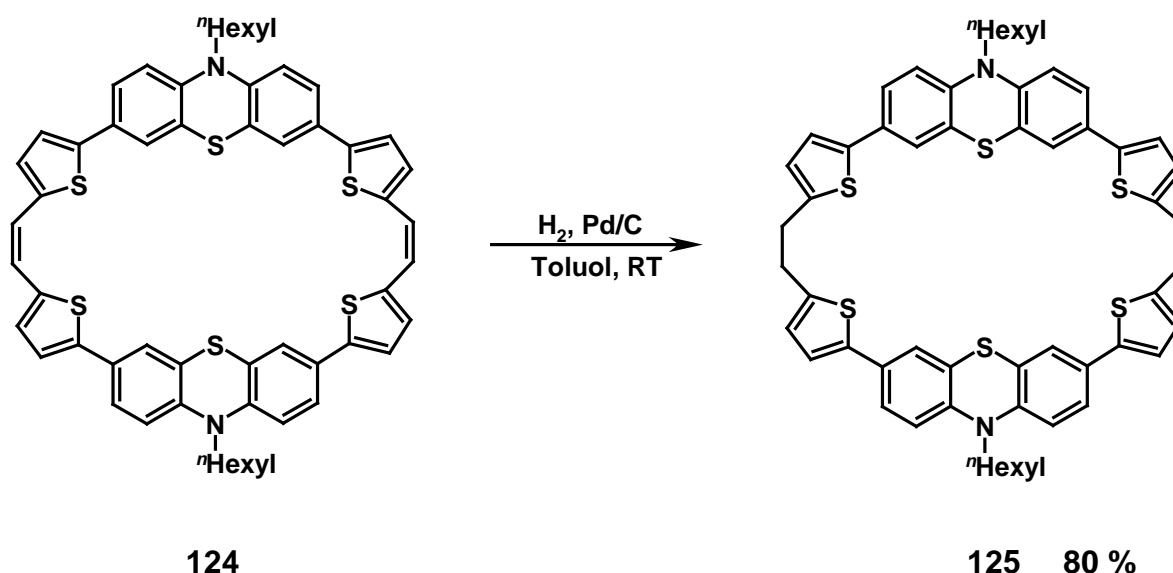
Bei einem Umkehrpotential von  $E_{\lambda} = 600$  mV erfolgt die Oxidation bei einem Potential von  $E_{pa} = 426$  mV, die Reduktion bei einem Peakpotential von  $E_{pc} = 434$  mV. Allerdings können die Werte nur sehr ungenau bestimmt werden, da das Signal des internen Standards durch die Signale der Substanz überlagert werden. Auch durch mathematische Konvolution der Daten ist die eindeutige Bestimmung der Potentiale nicht möglich. Bei einem Umkehrpotential von  $E_{\lambda} = 700$  mV erfolgt die Oxidation bei 542 mV, die kathodischen Peakpotentiale erscheinen bei  $E_{pc} = 511, 568, 593$  und 631 mV. Das komplexe Verhalten während des cyclovoltametrischen Experiments deutet darauf hin, dass es zu reversiblen chemischen Folgereaktionen des Cyclus während der elektrochemischen Oxidation kommt (Abb. 3.72).



**Abb. 3.72:** Funktion bei unterschiedlichen Umkehrpotentialen ( $E_{\lambda} = 700$  mV bzw.  $E_{\lambda} = 1400$  mV) nach Konvolution mit einer  $1/\sqrt{t}$ -Funktion.

### 3.12 Synthese des hydrierten thiophenverbrückten Phenothiazinophans

Die Hydrierung der Doppelbindung im thiophenverbrückten Phenothiazinophan **124** kann mit Palladium auf Kohle unter Wasserstoffatmosphäre durchgeführt werden (Schema 3.26). Der thiophenverbrückte Cyclus **125** wird dabei in Toluol gelöst, mit Palladium auf Aktivkohle (10 % Pd) versetzt und einer Wasserstoffatmosphäre von 1 bar ausgesetzt.



**Schema 3.26:** Hydrierung des thiophenverbrückten Phenothiazinophans **124**.

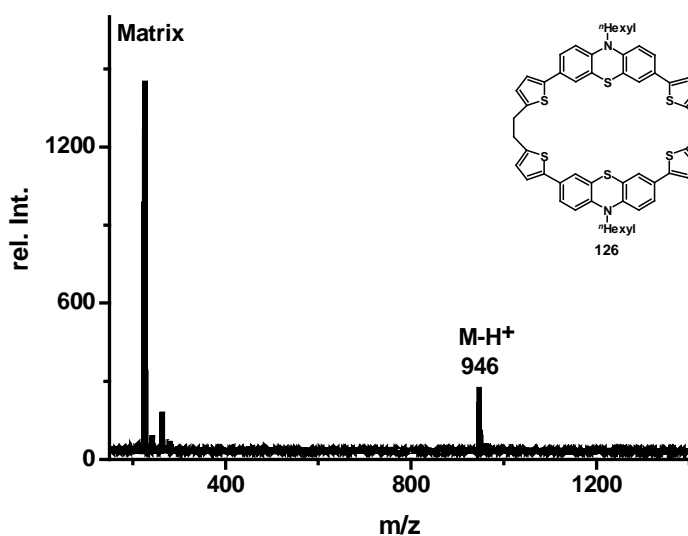
Damit kann gezielt eine Unterbrechung des durchkonjugierten Systems erreicht werden. Dies sollte sich durch Veränderungen in den elektronischen Eigenschaften bemerkbar machen.



### 3.12.1 Strukturaufklärung des hydrierten thiophenverbrückten Phenothiazinophans

Der hydrierte thiophenverbrückte Phenothiazin-Cyclus **125** ist ein gelber Feststoff mit einem Zersetzungsbereich von 212-236 °C.

Im MALDI/TOF-Massenspektrum erscheint im Positiv-Ionen-Modus der Molekülionenpak bei  $m/z = 946$  (Abb. 3.73). Auch mittels hochauflösender Massenspektrometrie wird die chemische Zusammensetzung des hydrierten thiophenverbrückten Cyclus **125** bestätigt.



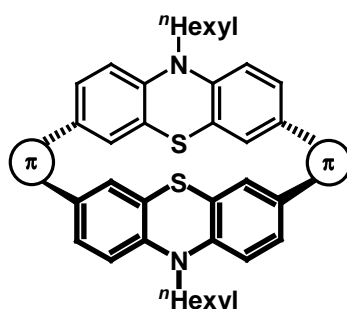
**Abb. 3.73:** MALDI-TOF-Massenspektrum von Verbindung **125** (gemessen im Positiv-Ionen-Modus, Matrix: Dithranol).

Im IR-Spektrum verschwinden die charakteristischen (C=C)-Valenzschwingungen der Ethenylenbrücke im Bereich zwischen 1400 und 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Dagegen erscheinen im Fingerprint-Bereich zusätzliche Schwingungsbanden, die den (C-C)-Valenzschwingungen der hydrierten Brücke zugeordnet werden können.

### 3.12.2 Elektronische Eigenschaften des hydrierten thiophenverbrückten Phenothiazinophans

Im Vergleich zum thiophenverbrückten Phenothiazin-Cyclus **124** ist die längstwellige Absorptionsbande im hydrierten thiophenverbrückten Phenothiazinophan **125** um 40 nm hypsochrom verschoben (Tabelle 3.18).

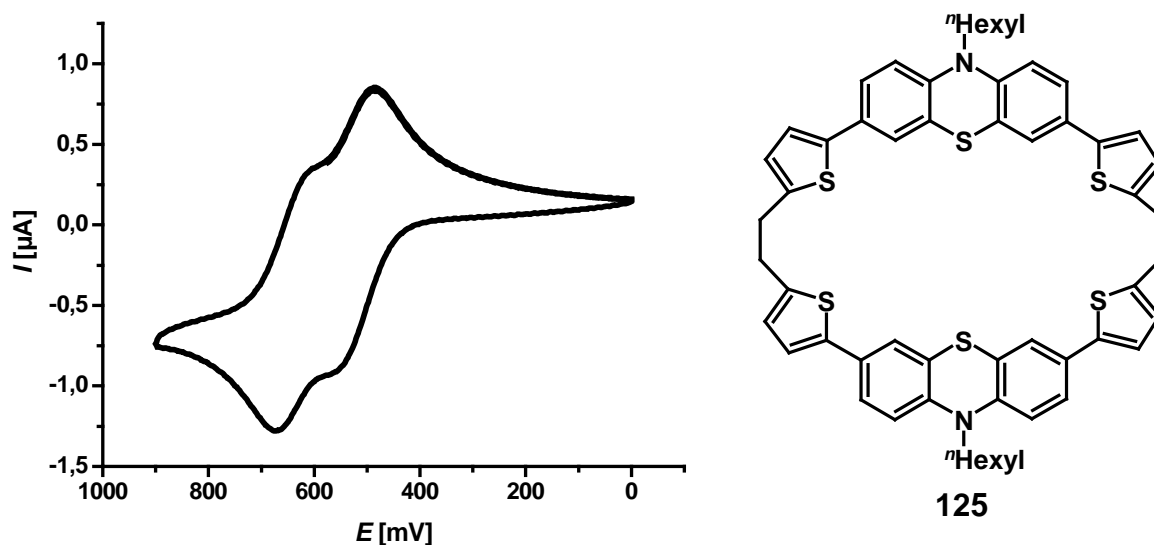
**Tabelle 3.18:** UV/Vis- und Fluoreszenzdaten (gemessen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 20 °C). Als Standard für die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute (QA) diene Coumarin 6.



Nr.	$\pi$	Absorption $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ )	Emission $\lambda_{\max}$ [nm]	Stokes Shift <sup>[140]</sup> [cm <sup>-1</sup> ]	QA [%]
124		248 (97000), 302 (128000), 352 (83500), <b>388 (97000)</b>	<b>572</b>	8300	3
125		242 (41000), 291 (69300), <b>350 (35300)</b>	<b>484</b>	7900	2

Dies zeigt, dass durch Hydrierung der Doppelbindung das ausgedehnte  $\pi$ -System unterbrochen wird, was sich in einer Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums hin zu kürzeren Wellenlängen und durch Abnahme der Extinktionskoeffizienten bemerkbar macht.

Cyclovoltammetrische Untersuchungen zeigen, dass es in dem hydrierten thiophenverbrückten Phenothiazinophan **125** zu einem sukzessiven Oxidationsprozess kommt (Abb. 3.74).



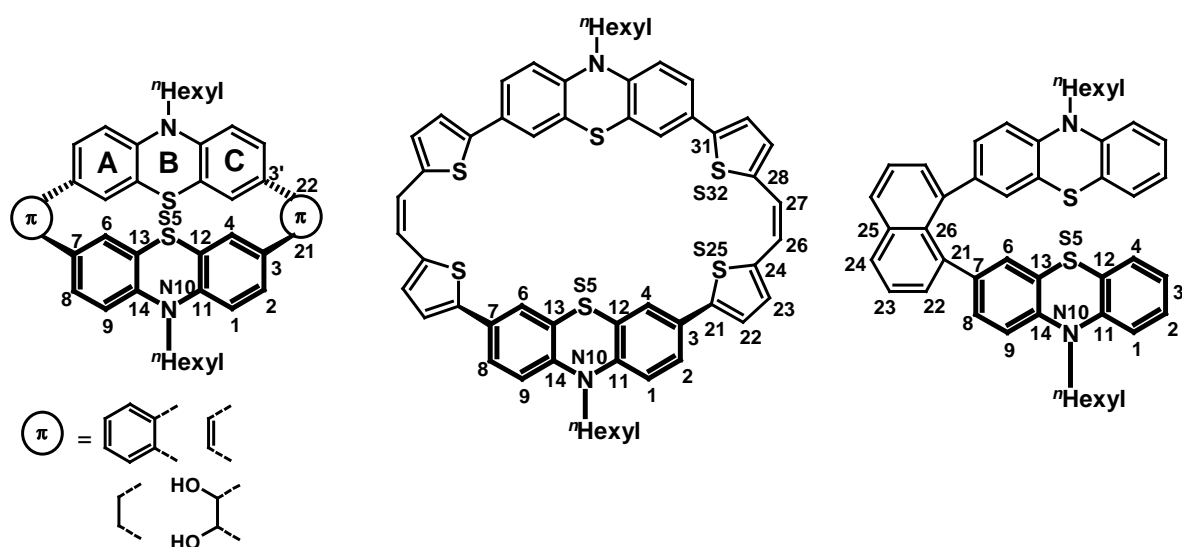
**Abb. 3.74:** Cyclovoltammogramm von **125** aufgenommen in einer 0.1 M Lösung von  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, vs. Ag/AgCl, bei  $v = 100$  mV und  $20$  °C.

Das Cyclovoltammogramm des hydrierten thiophenverbrückten Phenothiazinophans **125** zeigt wieder das typische Oxidationsverhalten der Phenothiazinophane. Die separate Erstoxidation der beiden Phenothiazin-Einheiten im Cyclus lässt sich durch intramolekulare Coulomb-Wechselwirkung im Radikalkation erklären. Durch Hydrierung der Brücke ist die Rigidität im Cyclus aufgehoben, so dass sich die beiden Phenothiazin-Einheiten einander nähern können. Die Oxidation zum Radikalkation erfolgt bei einem Potential von  $E_{1/2}^{0/+1} = 600$  mV. Die darauffolgende reversible Bildung des Dikations bei einem Potential von  $E_{1/2}^{+1/+2} = 713$  mV. Die Stabilisierung des Radikalkations wird durch die Komproportionierungskonstante  $K_{\text{sem}} = 87$  illustriert. Die Zweitoxidation beider Phenothiazinium-Teile erfolgt simultan bei einem Redoxpotential von  $E_{1/2}^{+2/+4} = 1150$  mV.

### 3.13 Zusammenfassung und Vergleich der kristallographischen und elektronischen Daten unterschiedlich verbrückter Phenothiazino-phane

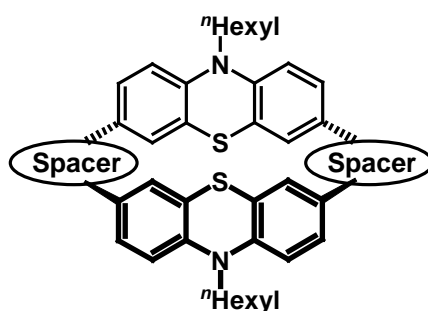
#### 3.13.1 Vergleich der kristallographischen Strukturdaten


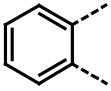

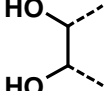

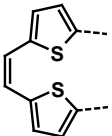
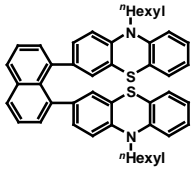
Tabelle 3.19 gibt einen Überblick der wichtigsten Strukturparameter der verschiedenen Phenothiazinophane **107a**, **110a**, **112**, **116**, **124** und naphthalinverbrückten Phenothiazin-Diade **117**.



**Abb. 3.75:** Nummerierung der Phenothiazinophane und Phenothiazin-Diade. (Die Bezeichnung A, B, C dient zur Festlegung der Zentroidabstände).

**Tabelle 3.19:** Zusammenfassung charakteristischer Kristallstrukturdaten (Winkel in  $^{\circ}$ , Bindungslängen in Å).



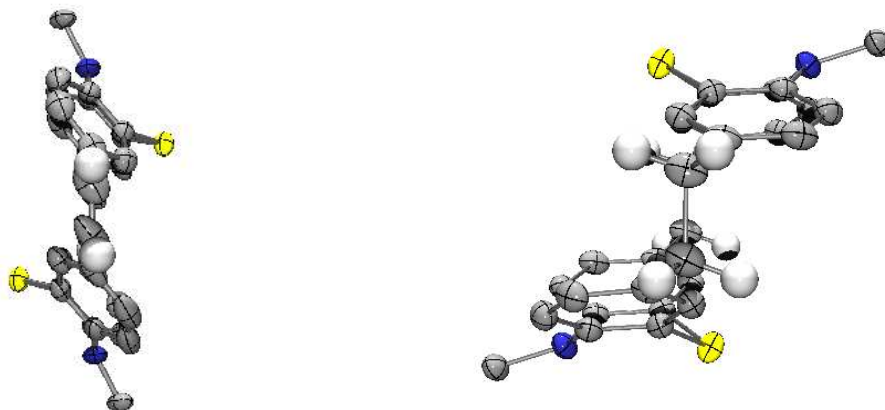
							
Nr.	107a	110a	112	116	124	117	
<b>Winkel</b>							
$\alpha_{(C-N-C)}$	115.06	116.17	116.61	116.57	121.50	121.82	
<b>C1-C11-N10-C14</b>	130.97	134.38	134.70	135.35	157.50	154.59	
<b>C9-C14-N10-C11</b>	131.20	133.07	134.10	136.36	159.07	155.72	
<b>C4-C12-S5-C13</b>	141.04	138.73	145.25	140.59	152.62	158.15	
<b>C6-C13-S5-C12</b>	138.72	139.47	144.56	142.96	152.28	156.83	
$\alpha_{C3-C21/C22-C3'}$	0.39	1.07	56.39	56.19	1.89 <sup>a</sup>	-	
$\alpha_{C7-C21'/C22'-C7'}$	0.39	0.97	56.36	56.26	1.88	-	
<b>Torsionswinkel</b>							
$\alpha_{C4-C3/C21-C22}$	50.88	43.15	96.82	93.50	1.59 <sup>b</sup>	59.62 <sup>c</sup>	
$\alpha_{C4'-C3'/C21'-C22'}$	42.98	47.24	95.89	98.29	1.42	56.25 <sup>d</sup>	
<b>Bindungslängen</b>							
<b>C3-C21</b>	1.503	1.490	1.504	1.510	1.464	-	
<b>C3'-C21'</b>	1.496	1.478	1.519	1.514	1.471 <sup>e</sup>	-	
<b>C21-C22</b>	1.410	1.308	1.531	1.529	1.341 <sup>f</sup>	-	
<b>Zentroidabstand</b>							
<b>A/A'</b>	4.632	4.712	4.422	4.530	8.824	3.303 <sup>g</sup>	
<b>B/B'</b>	5.939	6.524	6.130	6.294	8.870		
<b>C/C'</b>	4.666	4.710	4.455	4.538	8.824		

a) Diederwinkel zwischen  $\alpha_{C24-C26/C27-C28}$  bzw.  $\alpha_{C24'-C26'/C27'-C28'}$ . b) Diederwinkel zwischen  $\alpha_{C4-C3/C21-S25}$  bzw.  $\alpha_{C4'-C3'/C31-S32}$ . c) Diederwinkel zwischen  $\alpha_{C8-C7/C21-C22}$ . d) Diederwinkel zwischen  $\alpha_{C8'-C7'/C21'-C22'}$ . e) Bindungslänge zwischen C3'-C31. f) Bindungslänge zwischen C26-C27. g) Zentroidabstand zwischen den inneren Aryleinheiten der Phenothiazin-Einheiten.

Allen Phenothiazinophanen gemeinsam ist die Orientierung der beiden Phenothiazin-Einheiten im Cyclus. Beide Phenothiazine nehmen im Cyclus eine *anti*-Position zueinander ein, so dass die beiden Schwefelatome des Phenothiazins in gegensätzliche Richtungen zeigen. Bei Betrachtung der Kristallstrukturen fällt bei einem direkten Vergleich zwischen den Phenothiazinophanen auf, dass nur im thiophenverbrückten Phenothiazinophan **124** ein nahezu planares cyclisches System vorliegt. Dadurch kann eine Konjugation der  $\pi$ -Orbitale untereinander erfolgen, was sich in einer Vergrößerung des Faltwinkels am Stickstoffatom

um über 20° bemerkbar macht. Die Faltwinkel in der naphthalinverbrückten Phenothiazin-Diade **117** entsprechen ungefähr den Werten, die man im Fall des thiophenverbrückten Phenothiazinophans **124** beobachtet. Wegen des kleinen intramolekularen Aryl-Aryl-Abstands von ca. 3 Å zwischen den inneren Benzolringen der naphthalinverbrückten Diade **117** erscheint eine  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung durch den Raum als plausibel. Diese Interaktion scheint damit für die Planarisierung der beiden Phenothiazin-Einheiten verantwortlich zu sein. Eine Konjugation über  $\sigma$ - (Naphthalin) und  $\pi$ - (Phenothiazin) Orbitale ist nach wie vor denkbar. Aus topologischen Gründen und wegen der Torsion kann eine  $\pi$ -Konjugation zwischen den Phenothiazinsubstituenten und dem Naphthalin-Gerüst weitgehend ausgeschlossen werden. Auch die cyclovoltammetrischen Daten sprechen gegen eine dominante  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung durch den Raum. Interessant ist ein Vergleich der Kristallstrukturen zwischen dem ethylen- bzw. phenylenverbrückten **110a** bzw. **107a** und dem ethylen- bzw. pinakolverbrückten Phenothiazinophan **116** bzw. **112**. Ein Vergleich der Faltwinkel zeigt, dass die unterschiedlichen verbrückenden Einheiten keinen Einfluss auf den Faltwinkel haben. So entsprechen die Faltwinkel zwischen 131 und 135° in etwa den Werten, die man für *N*-substituierte Phenothiazine in der Literatur findet.<sup>[49]</sup> Auch der Winkel am Stickstoffatom differiert nicht wesentlich und stimmt mit 116° (C11-N10-C4) mit den Literaturwerten überein. Dies bedeutet, dass man es im Falle dieser Phenothiazinophane **107a**, **110a**, **112** und **116** mit weniger stark delokalisierten Systemen zu tun hat. Betrachtet man die Diederwinkel im phenylen- und ethylenverbrückten Phenothiazinophan **107a** und **110a**, so weisen sie Werte zwischen 43 und 50° auf. Wie von C. Krämer gezeigt, besitzt der Diederwinkel im 3-Phenyl-10-methyl-10*H*-phenothiazin (**114a**) zwischen dem Phenylring und dem Phenothiazin einen Diederwinkel von 36.9°. Durch elektronische Untersuchungen wurde bestätigt, dass *para*-substituierte Phenylringe in 3-Position Elektronendichte erhöhen oder erniedrigen können.<sup>[27]</sup> Daher kann trotz der Biphenylverdrillung eine „through-bond“-Wechselwirkung stattfinden. Im Falle der Phenothiazinophane **107a** und **110a** ist der Diederwinkel zwar größer, so dass eine konjugative Wechselwirkung über die Bindungen reduziert wird, dennoch ist sie nicht auszuschließen. Durch Substitution bzw. Hydrierung der Doppelbindung wird die Möglichkeit einer Wechselwirkung durch eine  $\pi$ -konjugierte Brücke ausgeschlossen, so dass nur noch eine Wechselwirkung der  $\pi$ -Orbitale durch den Raum oder über das  $\sigma$ -Bindungssystem erfolgen kann. Für eine transannulare Wechselwirkung ist es wichtig, dass eine ausreichende Annäherung der Phenothiazin-Körper in dem Cyclus erreicht wird. Die Interarylabstände im [2.2]Paracyclophan (**60**) mit 2.99 Å oder in *peri*-Diarylnaphthalinen mit 2.96-3.01 Å sind wesentlich kürzer als der *van der Waals*-Abstand

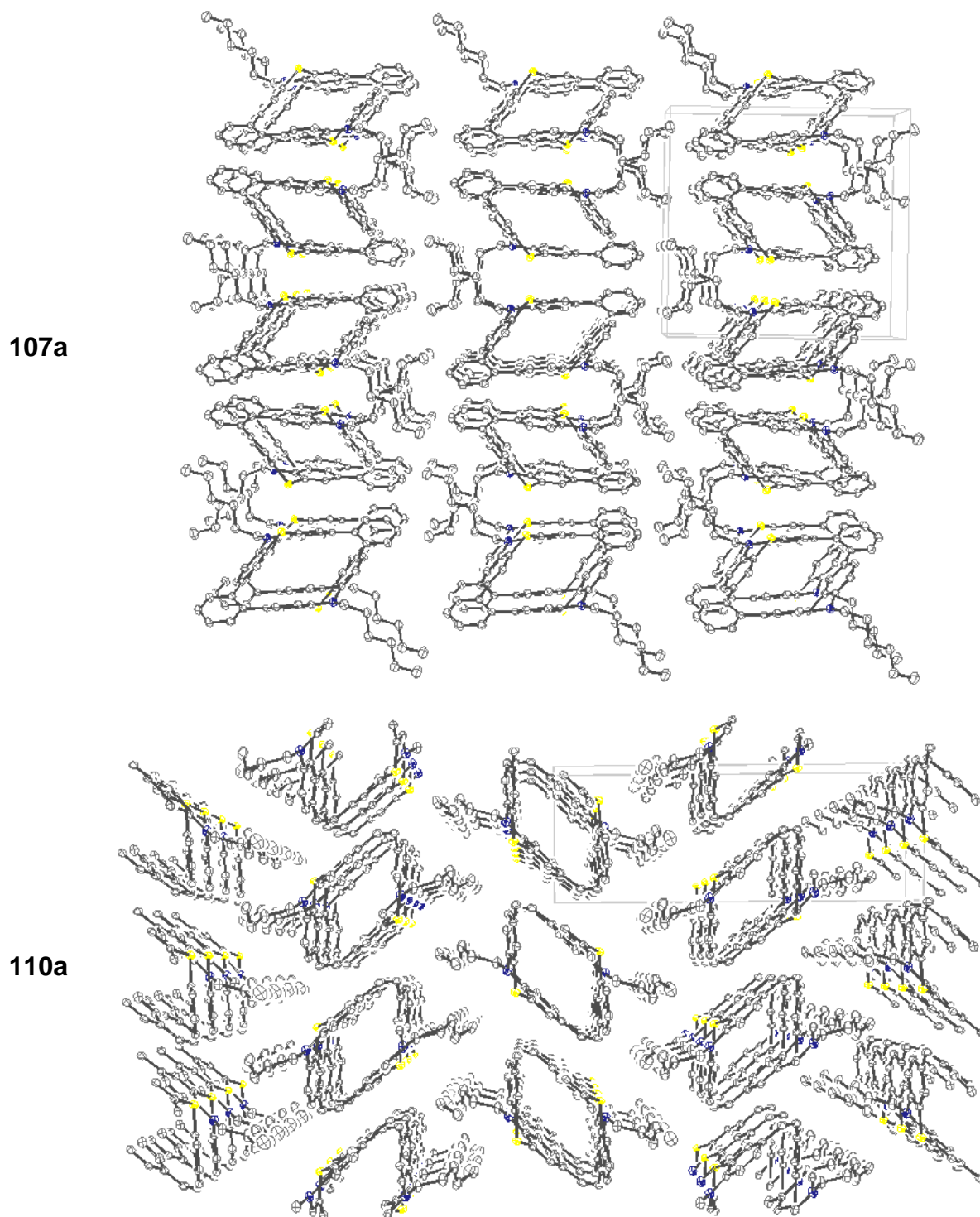
von ca. 3.40 Å oder der Abstand zwischen Donor-Akzeptor-Einheiten in CT-Komplexen mit ca. 3.30 Å.<sup>[100,145,148]</sup> Bei den Phenothiazinophanen **107a**, **110a**, **112** und **116** rangieren die kleinsten Zentroidabstände zwischen 4.4 und 4.7 Å, was eine  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung durch den Raum erschwert. Betrachtet man dagegen den Interarylabbstand zwischen C3-C3' mit < 3.10 Å, so scheint eine „through-space“-Wechselwirkung dennoch plausibel. Einen interessanten Unterschied zwischen Phenothiazinophanen mit gesättigten bzw. ungesättigten Brückenbindungen stellt man fest, wenn man die Seitenansicht betrachtet (Abb. 3.76).



**Abb. 3.76:** ORTEP-Seitenansicht des ethylenverbrückten Phenothiazinophans **110a** (links) und ethylenverbrückten Phenothiazinophans **116** (rechts). Zur besseren Übersicht wurden die Hexylgruppen um jeweils fünf C-Atome trunkiert.

Dabei erkennt man, dass die Phenothiazinkörper im Fall von **110a** und **107a** mit ungesättigten Brückenbindungen parallel zueinander orientiert sind, bei Verbindung **116** bzw. **112** ist eine *anti*-Staffelung zu erkennen. Dies lässt vermuten, dass auch im Fall der phenylen- und ethylenverbrückten Phenothiazinophane **107a** und **110a**, auf Grund der günstigeren Anordnung der Phenothiazinkörper zueinander, eine Wechselwirkung durch den Raum erfolgen könnte.

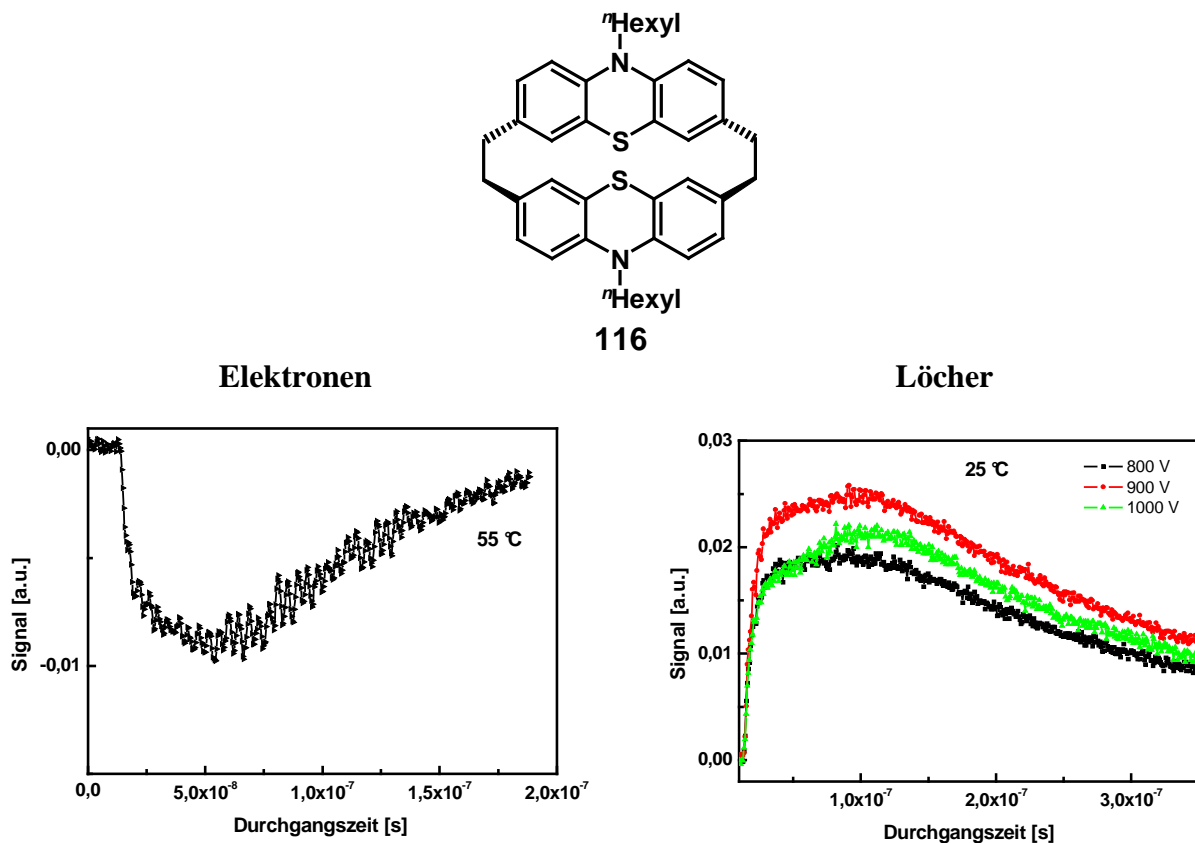
Interessante Ergebnisse zeigen sich, wenn man die räumliche Anordnung der einzelnen Cyclen zueinander im Kristall betrachtet (Abb. 3.77).



**Abb. 3.77:** ORTEP-Darstellung der Kristallstrukturen des phenylenverbrückten Phenothiazinophans **107a** (oben) und ethylenverbrückten Phenothiazinophans **110a** (unten). Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome weggelassen.



Anhand der Kristallstruktur ist ersichtlich, dass sich die einzelnen Moleküle im Festkörper von Verbindung **107a**, **110a** und **116** in Schichten entlang der z-Achse organisieren. Voraussetzung für den Einsatz von Halbleitermaterialien in OFETs ist eine parallel ausgerichtete Struktur der einzelnen Moleküle zueinander, damit ein optimaler Ladungstransport stattfinden kann. Dieser Ladungstransfer erfolgt in Richtung der intermolekularen  $\pi$ - $\pi$ -Stapelbildung.<sup>[149]</sup> Durch die definierte Anordnung der Phenothiazinophane **107a**, **110a** und **116** liegt die Vermutung nahe, dass eine anisotrope Leitfähigkeit im Festkörper stattfinden könnte.<sup>[150]</sup> Ist dies der Fall, könnten diese Verbindungen als Kandidaten für Halbleitermaterialien in OFETs eingesetzt werden. Die hohen Schmelzpunkte der Phenothiazinophane **107a**, **110a** und **116** weisen auf eine hohe thermische Stabilität hin, was ebenfalls Voraussetzung für die Anwendung als aktive Schicht in OFETs ist. Erste "Time of Flight"-Messungen mit dem ethylenverbrückten Phenothiazinophan **116** wurden von *Pflaum et al.* in Stuttgart durchgeführt (Abb. 3.78).<sup>[151]</sup>



**Abb. 3.78:** TOF-Messkurven des Loch- und Elektronentransports von Verbindung **116**.

Dabei stellt sich heraus, dass der Elektronentransport auch bei höheren Temperaturen dispersiv ist. Der Photostrom nimmt exponentiell ab, da die Ladungsträger kurz nach ihrer Entstehung in Fallen, die chemischen oder strukturellen Ursprungs sein können, eingefangen werden. Die Löcher weisen dagegen eine spannungsabhängige Transitzeit auf, dennoch werden auch diese

nach kurzer Zeit eingefangen. Ergebnisse temperaturabhängiger Messungen, um die Ladungsträger aus dem Gitter zu relaxieren, stehen noch aus.

### 3.13.2 Vergleich mit berechneten Strukturdaten

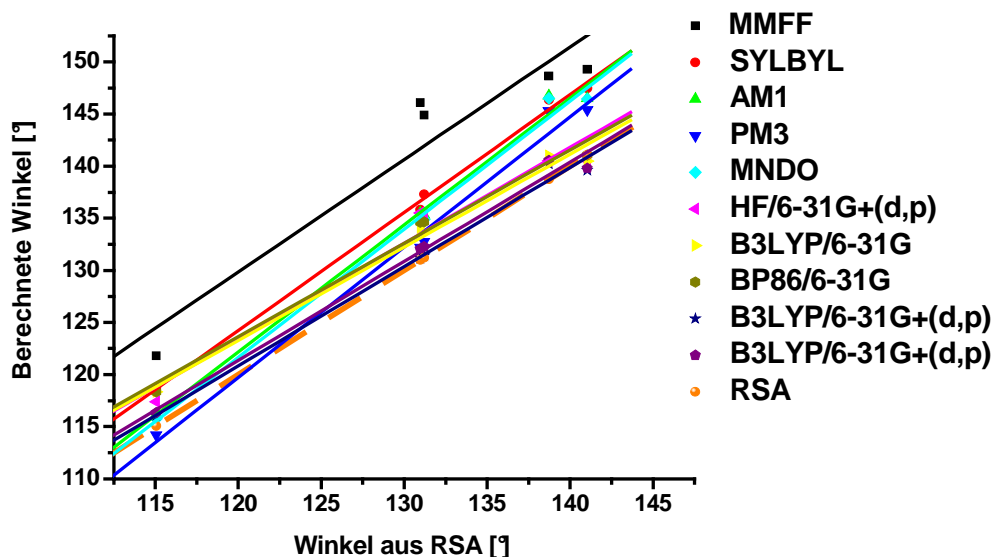
Um eine Vorhersage über die Strukturparameter unterschiedlicher Phenothiazinophane und Phenothiazin-Derivate treffen zu können, wurden anhand des phenylenverbrückten Phenothiazinophans **107a** Geometrieoptimierungen durchgeführt. Anschließend wurden die Ergebnisse validiert und mit den tatsächlich gefundenen Strukturparametern aus der Röntgenstrukturanalyse verglichen, um so die geeignete Methode zu finden. Zur Optimierung der Geometrie wurden sowohl Kraftfeld-Methoden als auch quantenmechanische Methoden angewendet. Als quantenmechanische Methoden wurden semiempirische und DFT-Methoden eingesetzt. Ab initio-Rechenmethoden wurden ebenfalls validiert. Nachteil dieser Verfahren ist, dass es sich um sehr kostenaufwendige Rechenmethoden handelt.<sup>[152]</sup> Die quantenmechanischen Strukturoptimierungen wurden auf DFT-Niveau (BP86 und B3LYP) und unter Verwendung unterschiedlicher Basissätze durchgeführt (Tabelle 3.20). Der Hexylrest wurde in allen Rechnungen zum elektronisch äquivalenten Ethylrest vereinfacht. Dadurch werden die Rotationsfreiheitsgrade eingeschränkt und die Rechenzeiten verkürzt.

**Tabelle 3.20:** Strukturoptimierungen und Vergleich mit experimentellen Daten des phenylenverbrückten Phenothiazinophans **107a**.<sup>[153,154]</sup>

	$\alpha_{(C-N-C)}$	(C1-C11- N10-C14)	(C9-C14- N10-C11)	(C4-C12- S5-C13)	(C6-C13- S5-C12)	CPU-time [h :min :sec]
<b>X-RAY</b>	115.06	130.97	131.20	141.04	138.72	-
<b>MMFF (Spartan)</b>	121.80	146.10	144.89	149.28	148.65	000:00:01
<b>SYLBYL (Spartan)</b>	118.72	135.81	137.30	147.47	146.34	000:00:07
<b>AM1</b>	116.18	135.52	135.34	146.51	146.74	000:02:48
<b>PM3</b>	114.20	132.21	132.76	145.41	145.32	000:02:14

	$\alpha_{(C-N-C)}$	(C1-C11- N10-C14)	(C9-C14- N10-C11)	(C4-C12- S5-C13)	(C6-C13- S5-C12)	CPU-time [h :min :sek]
<b>MNDO</b>	115.77	134.71	134.91	146.43	146.51	000:05:37
<b>HF 6-31G+dp</b>	117.39	135.53	135.51	140.51	140.50	425:47:50
<b>DFT/B3LYP 6-31G</b>	118.36	133.75	133.71	140.49	141.01	017:36:05
<b>DFT/BP86 6-31G</b>	118.36	134.62	134.67	141.07	140.50	012:49:01
<b>DFT/B3LYP 6-31G+dp</b>	116.08	131.15	131.39	139.60	140.20	596:43:09
<b>DFT/BP86 6-31G+dp</b>	116.32	132.07	132.26	139.81	140.53	433:06:52

Um die Güte der unterschiedlichen Verfahren zu veranschaulichen, wurde eine lineare Regression zwischen den berechneten und aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Daten durchgeführt (Abb. 3.79).

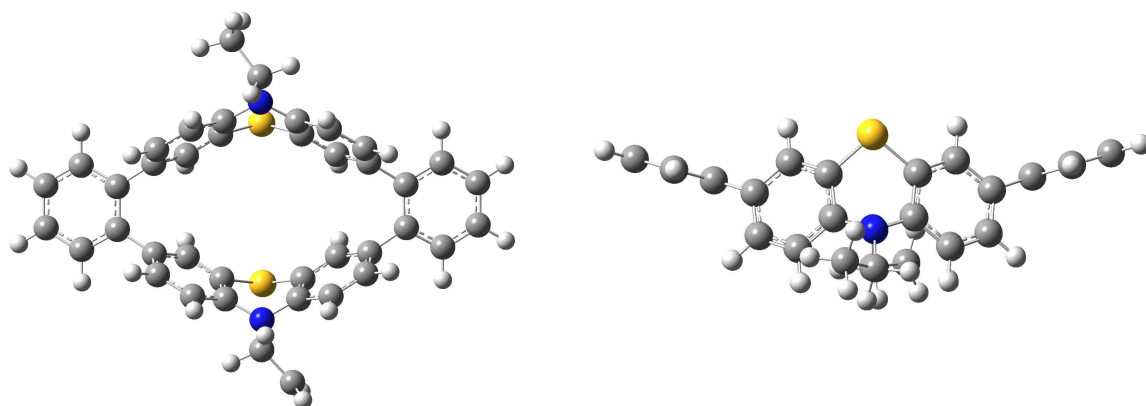


**Abb. 3.79:** Lineare Regression zwischen berechneten und aus Röntgenstrukturanalysen erhaltenen Strukturdaten.

Die lineare Regression zeigt, dass die Ergebnisse der quantenmechanischen Verfahren am besten mit den gemessenen Ergebnissen korrelieren. Durch Verwendung von Polarisationsverfahren und ausgedehnten Funktionen können die Ergebnisse weiter verbessert werden. Zwischen dem gradientenkorrigierten Funktional BP86 und dem Hybrid-Funktional B3LYP, das sich aus dem gradientenkorrigierten Funktional von *Becke* (B) und dem Korrelationsfunktional von *Lee, Yang* und *Parr* (LYP) zusammensetzt,<sup>[155]</sup> bestehen nur geringfügige Unterschiede. So erhält man mit dem B3LYP-Funktional und 6-31G+(d,p)-Basissatz einen Korrelationskoeffizienten von  $R^2 = 0,99469$  und mit der BP86-Methode und dem 6-31G+(d,p)-Funktional einen Korrelationskoeffizienten  $R^2 = 0,99398$ . Neben der Güte der Rechenmethode ist der Kostenfaktor ein weiterer Punkt, der bei der Durchführung der Berechnungen zu beachten ist. Dieser wird durch die Rechenzeit und Ressourcenauslastung (Verbrauch an Rechnerleistung und Speicherplatz) geprägt. Die CPU-Time der Strukturoptimierungen mit DFT-Methoden beträgt mehrere Tage (Tabelle 3.20). Ohne Polarisations- und ausgedehnte Funktionen kann die CPU-Time der DFT-Methoden erheblich verkürzt werden, ohne dabei wesentlich die Güte der Optimierung zu verringern, was sich Anwendung von B3LYP/6-31G ( $R^2 = 0,99338$ ) zeigt. Dagegen dauern die Strukturoptimierungen mittels semiempirischer Rechenmethode nur einige Minuten. Aus diesen Gründen wurden in der vorliegenden Arbeit unterschiedliche Methoden für die Strukturoptimierungen angewendet. Dabei wurde unterschieden, ob genaue Strukturinformationen benötigt und somit hohe Rechenzeiten in Kauf genommen werden, oder ob schon kostengünstigere Rechenmethoden ausreichend klare Ergebnisse liefern.

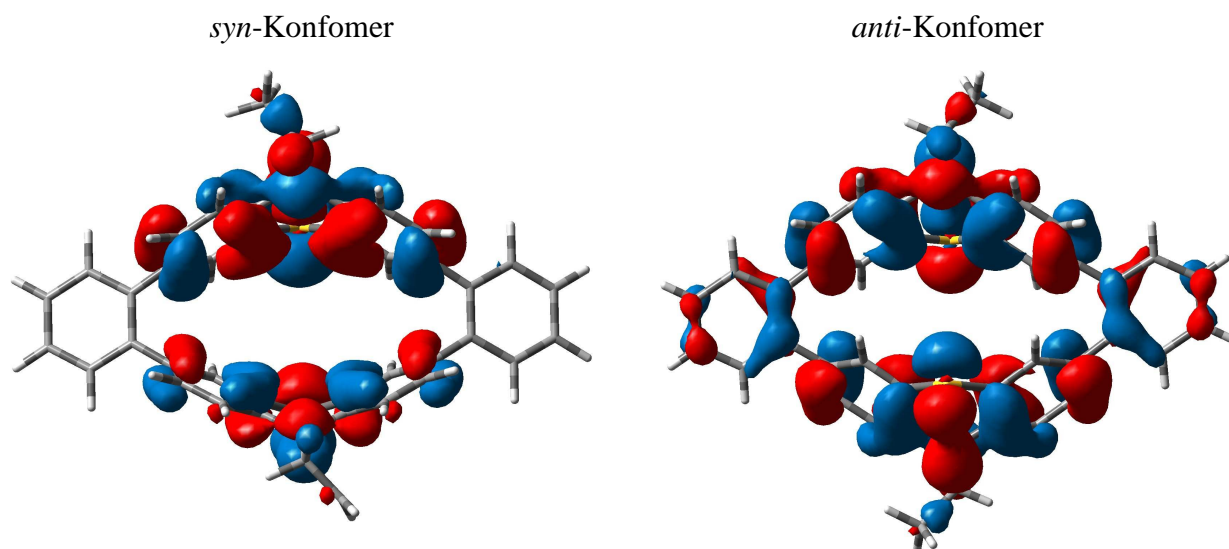
### 3.13.3 Strukturoptimierungen unterschiedlicher Phenothiazin-Derivate

Wie die kristallographischen Untersuchungen zeigen, richten sich in allen Phenothiazinophanen die beiden Phenothiazin-Hälften immer zueinander *anti*-positioniert aus. Deshalb wurde zusätzlich eine Strukturoptimierung des *syn*-orientierten phenylenverbrückten Phenothiazinophans **107** durchgeführt (Abb. 3.80).



**Abb. 3.80:** Optimierte Struktur des *syn*-konfigurierten phenylenverbrückten Phenothiazinophans **syn-107a** (links: Ansicht von vorne, rechts: Ansicht von oben).<sup>[153]</sup>

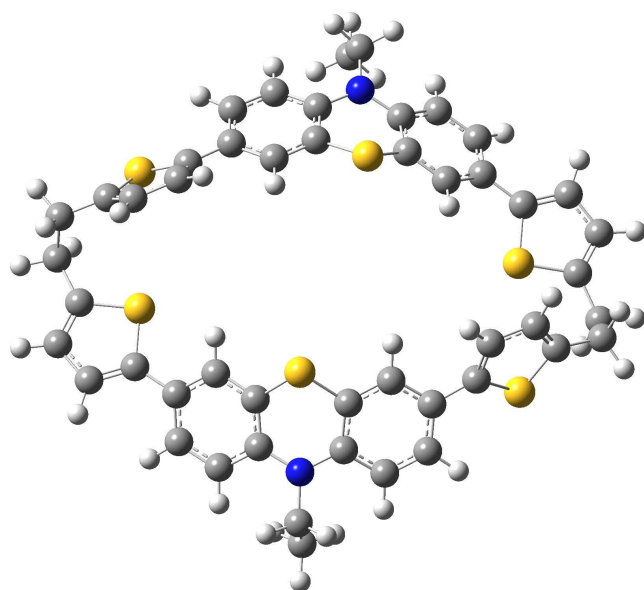
Die Strukturoptimierung erfolgte mit DFT-Rechnungen mit dem B3LYP-Funktional und dem 6-31+G(d,p)-Basissatz. Ein Vergleich zwischen den optimierten Strukturen der *anti*- und *syn*-Konfiguration zeigt, dass die beobachteten Faltwinkel und der Winkel am Stickstoffatom in beiden Strukturen ungefähr übereinstimmen. Auffallend ist, dass in der *syn*-Konfiguration die beiden Phenothiazin-Einheiten nicht parallel übereinander liegen, sondern eine konische Struktur einnehmen. Beide Phenothiazin-Einheiten sind auf der Seite der Schwefelatome zueinander gedreht. Des Weiteren sind die verbrückenden Phenylringe in der *syn*-Konfiguration zu den Phenothiazin-Einheiten um fast 80° verdreht. Im Vergleich zum *anti*-konfigurierten Phenothiazinophan könnte es dadurch zu einer erschweren  $\pi$ - $\pi$ -„through-bond“-Wechselwirkung kommen, wodurch die *syn*-Konfiguration destabilisiert werden würde. Aus diesem Grund erfolgte eine single point Rechnung, ebenfalls mit Hilfe von DFT-Methoden und B3LYP/6-31+G(d,p). Bei Betrachtung der Grenzorbitale zeigt sich, dass im *syn*-konfigurierten Phenothiazinophan, im Gegensatz zum *anti*-Konformer, keine Orbitalkoeffizienten in den Brückeneinheiten zu finden sind.



**Abb. 3.81:** Vergleich zwischen Grenzorbitalen (HOMO) des *syn*- und *anti*-konfigurierten Phenothiazinophans **107a** (B3LYP/6-31G+(d,p)).<sup>[153]</sup>

Ein Vergleich zwischen dem *anti*- und dem *syn*-konfigurierten Isomer deutet darauf hin, dass das *anti* konfigurierte Cyclophan sterisch und elektronisch begünstigt ist. Zusätzlich zeigt ein Vergleich der relativen Energien, dass das *anti*-konfigurierte Isomer um 1.5 kcal/mol (PM3) bzw. um 7.3 kcal/mol (BP86/6-31G) begünstigt ist.

Vom hydrierten thiophenverbrückten Phenothiazinophan **125** konnte keine Kristallstruktur erhalten werden. Deshalb wurde eine Strukturoptimierungen mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (B3LYP/6-31+G(d,p)) durchgeführt (Abb. 3.82).

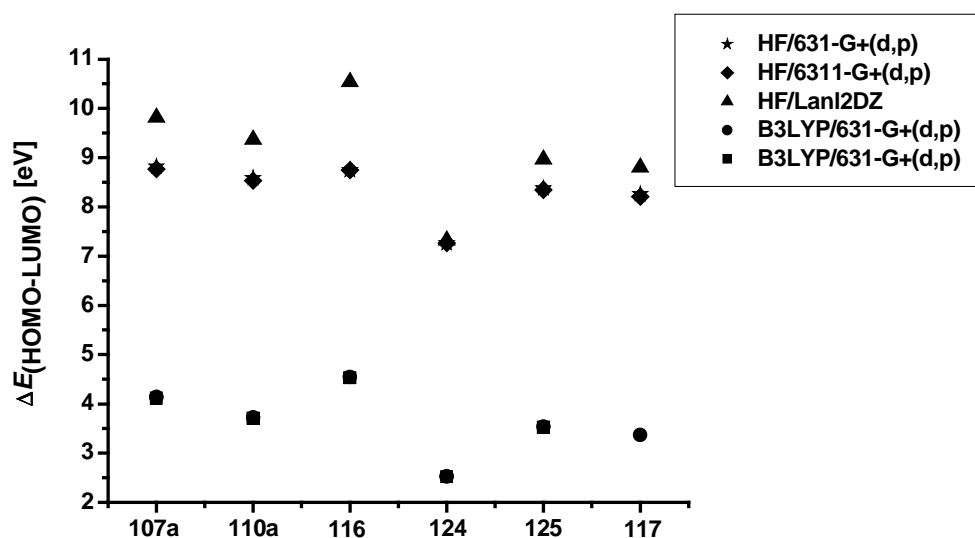


**Abb. 3.82:** Optimierte Struktur von **125**.<sup>[153]</sup>

Durch die flexible Brücke im hydrierten thiophenverbrückten Phenothiazinophan **125** kommt es zur Deformation der zuvor planarisierten thiophenverbrückten Phenothiazinophan-Struktur in Verbindung **124**. Die thiophen- und ethylenverbrückten Atome liegen nicht mehr in einer Ebene, so dass die  $\pi$ -Konjugation über die Brückenatome aufgehoben wird, und somit die Delokalisierung im Grundzustand auf die konjugierten Fragmente lokalisiert wird.

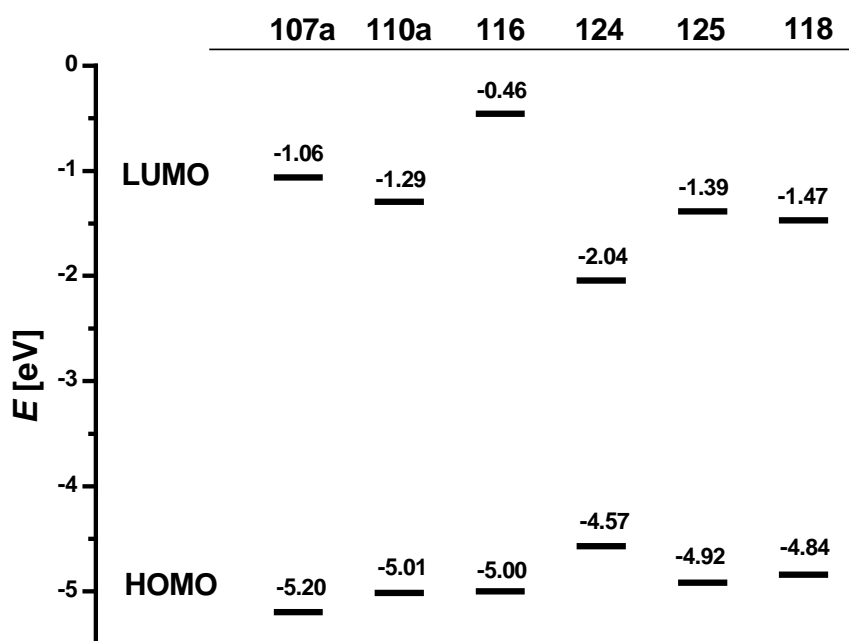
### 3.13.4 Single Point Rechnungen und Vergleich mit experimentellen Daten

Um die elektronischen Verhältnisse in den Phenothiazinophanen besser zu verstehen und erklären zu können, wurden Single-Point-Rechnungen anhand der erhaltenen Kristallstrukturen durchgeführt. Im Fall des hydrierten thiophenverbrückten Phenothiazinophans **125** wurde zuerst eine Strukturoptimierung durchgeführt. Single-Point-Berechnungen wurden sowohl mit Dichtefunktional- als auch mit Hartree Fock-Methoden (HF) durchgeführt. Ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden Methoden ist, dass die DFT-Methode die Energie eines Systems als Funktion der Elektronendichte beschreibt, dagegen beruhen die HF-Methoden auf Lösungen der Schrödinger-Gleichung.<sup>[156]</sup> In den DFT-Methoden wurde das B3LYP-Funktional eingesetzt. Als Basissatz wurde bei beiden Methoden der 631+G(d,p) verwendet.<sup>[157]</sup> Ein Vergleich der berechneten Differenz zwischen dem HOMO- und LUMO-Energien zeigt Abb. 3.83.



**Abb. 3.83:** Vergleich der berechneten Energielücken zwischen HOMO und LUMO unterschiedlicher Phenothiazin-Systeme.

Abbildung 3.83 zeigt, dass die mit HF-Methoden berechneten HOMO-LUMO-Energielücken um vier bis fünf Größenordnungen über denen mit DFT-Methoden berechneten Energielücken liegen. Dabei liegen die Energien der HOMO, die durch HF-Methoden berechnet wurden, unter den HOMO-Energien, die aus DFT-Methoden kalkuliert wurden. Der umgekehrte Fall zeigt sich bei den LUMO-Energien, die in den DFT-Methoden den energieärmeren Betrag aufweisen. Die aus den UV/Vis-Spektren abgeleiteten  $\Delta E_{(\text{HOMO-LUMO})}$ -Werte liegen im Bereich zwischen 3-4 eV. Dies zeigt, dass die Ergebnisse aus den DFT-Methoden mit den experimentellen Ergebnisse für die Energielücken besser korrelieren. Um einen weiteren Zusammenhang zwischen HOMO-LUMO-Energien und dem elektronischen Verhalten der Phenothiazinophane festzustellen, wurden im Folgenden die Ergebnisse, die mit B3LYP/6-31G+(d,p) erhalten wurden, mit experimentellen Ergebnissen korreliert. Ein Vergleich der berechneten HOMO-LUMO-Energien der Phenothiazin-Derivate zeigt Abb. 3.84.



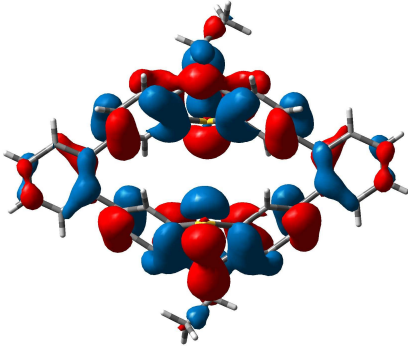
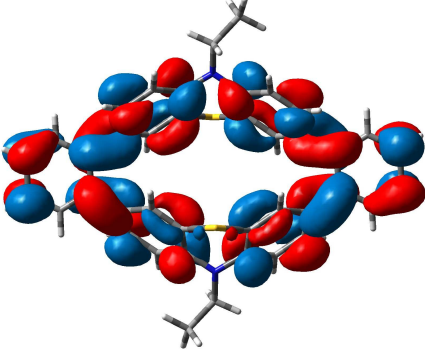
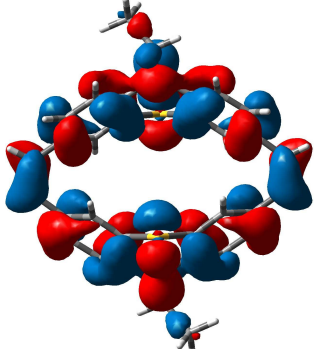
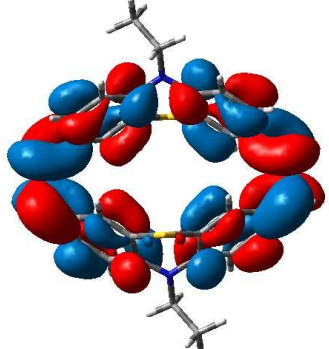
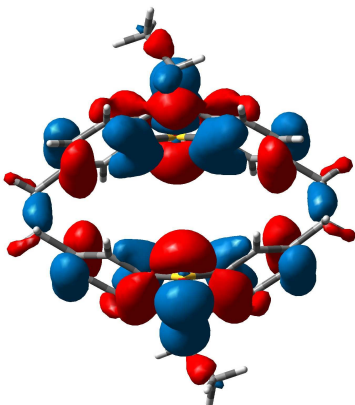
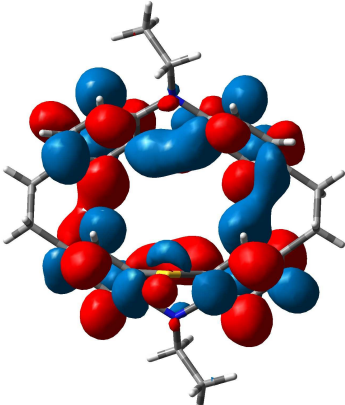
**Abb. 3.84:** Berechnete HOMO-LUMO-Energien (B3LYP/6-31G+(d,p)) von **107a**, **110a**, **116**, **124**, **125** und **117**.

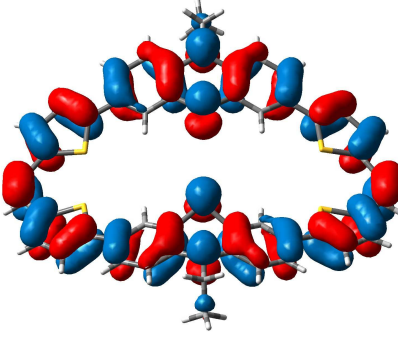
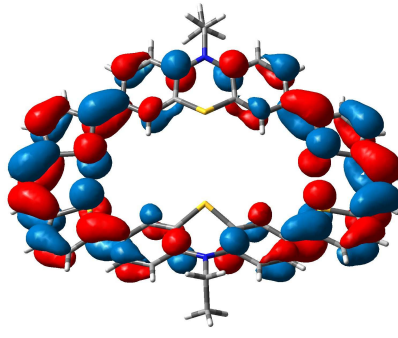
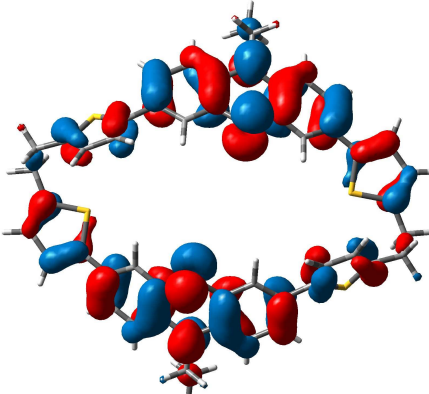
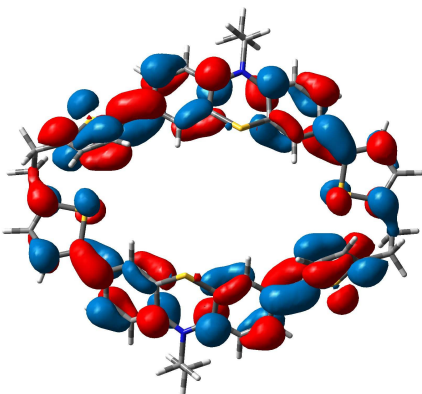
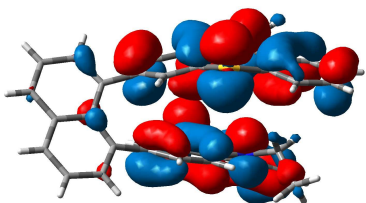
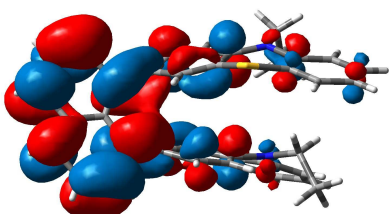
Im Fall des vollständig konjugierten thiophenverbrückten Phenothiazinophans **124** beobachtet man den kleinsten HOMO-LUMO-Abstand. Diese kleine HOMO-LUMO-Energielücke kann auf die gute Delokalisierung der elektronischen Ladung im Grundzustand zurückgeführt werden. Durch Variation der Brückenatome vom phenylen- zum



ethylenverbrückten Phenothiazinophan, (**107a** bzw. **110a**), wird das HOMO angehoben. Dies geht einher mit der kathodischen Potentialverschiebung von  $E_{1/2}^{0/+1}$  um fast 50 mV. Des Weiteren nimmt die Energielücke zwischen HOMO und LUMO ebenfalls ab, so dass im Fall des ethylenverbrückten Phenothiazinophans **110a** eine stärkere Delokalisierung stattfinden muss. Auffallend ist der starke Anstieg der LUMO-Energie im ethylenverbrückten Phenothiazinophan **116**. Dies weist darauf hin, dass das LUMO im Gegensatz zu den anderen Phenothiazinophanen schwächer delokalisiert und somit weniger stabilisiert wird. Bei Betrachtung der Grenzorbitale wird dieses Ergebnis bestätigt (Tabelle 3.21). Hier zeigt sich, dass das LUMO vollständig auf die beiden Phenothiazin-Körper beschränkt ist und keine Delokalisierung über die Brückenatome stattfindet.

**Tabelle 3.21:** Mit Dichtefunktionaltheorie berechnete Grenzorbitale (B3LYP/6-31+G(d,p)).<sup>[153]</sup>

Nr.	HOMO	LUMO
107a		
110a		
116		

Nr.	HOMO	LUMO
124		
125		
117		

Wie die Gestalt der Grenzorbitale im thiophenverbrückten Phenothiazinophan **124** zeigt, erfolgt die Entfernung der Elektronen aus der über das gesamte Molekül delokalisierten Elektronendichte. Anders verhält es sich dagegen bei der naphthalinverbrückten Phenothiazin-Diade **117**. Hier ist das HOMO vollständig in den Phenothiazin-Körpern lokalisiert, so dass die Oxidation ausschließlich aus den Phenothiazin-Einheiten stattfindet. Das LUMO ist dagegen größtenteils in der Naphthalinbrücke lokalisiert. So dass im Grundzustand HOMO und LUMO vollständig separiert sind. Betrachtet man die Grenzorbitale der hydrierten Phenothiazinophane **116** und **125**, so erkennt man, dass im Fall

des ethylenverbrückten Phenothiazinophans **116** eine  $\sigma$ - $\pi$ -Wechselwirkung stattfinden kann. Dies unterstützt die Vermutung, dass die elektronische Wechselwirkung zwischen den Phenothiazin-Einheiten sowohl durch das Bindungssystem als auch durch den Raum erfolgen könnte. Im hydrierten thiophenverbrückten Phenothiazinophan **125** zeigt sich das gleiche Phänomen. Die  $\pi$ -Delokalisierung der Elektronendichte erfolgt bis zu den Thiophen-Einheiten, um dann durch  $\sigma$ - $\pi$ -Wechselwirkungen weiter gegeben zu werden. In den phenylen- und ethylenverbrückten Phenothiazinophanen **107a** und **110a** kommt es zu einer Verteilung der Elektronendichte über die Brückenatome.

Korreliert man die HOMO-Energien mit den Erstoxidationspotentialen so zeigt sich, dass mit zunehmender HOMO-Energie die Erstoxidationspotentiale sinken. Dies stimmt mit der Theorie, dass mit steigenden HOMO-Energien leichter ein Elektron entfernt werden kann, überein (Tabelle 3.22).

**Tabelle 3.22:** Vergleich der berechneten HOMO-Energien (B3LYP/6-31G+(d,p)) mit den Erstoxidationspotentialen.

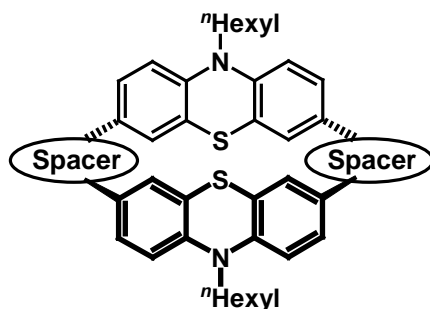
Nr.	<b>107a</b>	<b>110a</b>	<b>116</b>	<b>125</b>	<b>117</b>
<b>HOMO [eV]</b>	-5.20	-5.01	-5.00	-4.92	-4.84
$E_{1/2}^{0/+1}$ [mV]	782	733	611	600	590

Auffallend ist, dass zwischen dem ethylen- und ethylenverbrückten Phenothiazinophan **110a** und **116** die HOMO-Energien annähernd gleich sind, jedoch das Oxidationspotential des ethylenverbrückten Phenothiazinophans **116** um über 100 mV kathodisch verschoben ist. Ursache dafür könnte eventuell eine größere  $\sigma$ - $\pi$ -Wechselwirkung im hydrierten Phenothiazinophan **116** sein.

### 3.13.5 Vergleich der elektronischen Eigenschaften

Tabelle 3.23 fasst die Daten der elektronischen Eigenschaften der Phenothiazinophane und verbrückten Phenothiazin-Diaden zusammen.

**Tabelle 3.23:** UV/Vis- und Fluoreszenzdaten (gemessen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 20 °C). Als Standard für die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute (QA) diene Perylen.



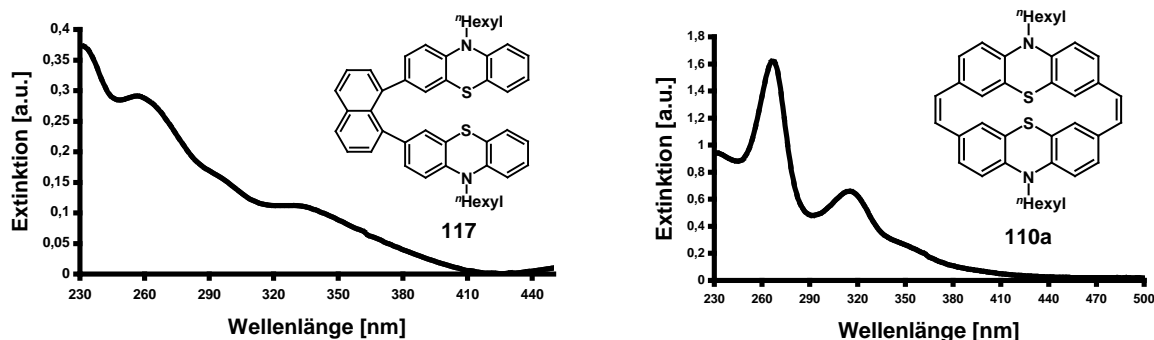
Nr.	Spacer	Absorpt. $\lambda_{\max}$ [nm]	Emission $\lambda_{\max}$ [nm]	St. Shift <sup>[140]</sup> [cm <sup>-1</sup> ]	QA [%]	$E_{1/2}^{0/+1}$ [mV]	$E_{1/2}^{+1/+2}$ [mV]	$K_{\text{sem}}$
107a		240, 268, 304, <b>330</b>	<b>466</b>	8800	7	782	913	180
110a		268, 316, <b>346</b>	<b>522</b>	9700	-	733	911	1149
112		262, <b>300</b>	<b>488</b>	12800	-	760	894	202
116		256, <b>310</b>	<b>440</b>	9500	-	611	753	258
124		248, 302, 352, <b>388</b>	<b>572</b>	8300	4*	-**	-	-
125		242, 291, <b>350</b>	<b>484</b>	7900	3*	600	713	87
117		258, 296, <b>324</b>	<b>512</b>	11300	-	571	782	4240
118		262, 310, <b>322</b>	<b>473</b>	7400	-	590	817	8009

\* Als Standard für die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute (QA) diene Coumarin 6.

\*\* nicht exakt bestimmbar.

Von den cyclischen Phenothiazin-Verbindungen besitzt das thiophenverbrückte Phenothiazinophan **124** das längstwellige Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\max} = 388$  nm. Dies

kann durch Konjugationserweiterung der Thiophene erklärt werden. Schon *C. Krämer* beobachtete eine starke bathochrome Verschiebung in der thiophenverbrückten Phenothiazin-Diade, auf Grund des auxochromen Charakters der Thiophen-Einheiten.<sup>[27]</sup> Durch Hydrierung der Doppelbindung wird zum einen das cyclisch konjugierte System unterbrochen, zum anderen kommt es zur Ausbildung eines flexibleren Molekülgerüsts. Besonders wegen der erhöhten Flexibilität im hydrierten thiophenverbrückten Phenothiazinophan **125** verschiebt sich das Absorptionsmaximum in Richtung kurzwelliger Absorptionen. Den gleichen Effekt beobachtet man zwischen den Absorptionsmaxima des ethylen- und ethylenverbrückten Phenothiazinophan **110a** und **116**. Der ethylenverbrückte Phenothiazin-Cyclus **110a** besitzt ein Absorptionsmaximum von  $\lambda_{\text{max}} = 346$  nm, im flexibleren ethylenverbrückten Derivat **116** verschiebt sich das Absorptionsmaximum hypsochrom. In den naphthalin- und acenaphthalinverbrückten Phenothiazin-Diaden **117** und **118** erklärt sich die Bandenstruktur dadurch, dass die verbrückende Einheit ein größeres konjugiertes System ist. In den UV/Vis-Spektren der Phenothiazinophane ist die intensivste Bande jeweils die kürzestwellige Absorptionsbande. Anschließend folgen niederenergetische Banden mit deutlich schwächerer Intensität. In den UV/Vis-Spektren der naphthalin- und acenaphthalinverbrückten Phenothiazin-Diaden **117** und **118** erkennt man, dass die Intensitätsunterschiede zwischen den kurz- und langwelligen Absorptionsbanden nicht mehr so stark hervortreten (Abb. 3.85).



**Abb. 3.85:** Vergleich der UV/Vis-Banden zwischen der naphthalinverbrückten Phenothiazin-Diade **117** (links) und dem ethylenverbrückten Phenothiazinophan **110a** (rechts) (gemessen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $20^\circ\text{C}$ ).

Vergleicht man die UV/Vis-Banden zwischen dem thiophenverbrückten Phenothiazinophan **124** und dem hydrierten thiophenverbrückten Phenothiazinophan **125**, folgt aus der bathochromen Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums, dass im Unterschied

zur hydrierten Verbindung **125** für das thiophenverbrückte Phenothiazin **124** ein vollständig konjugiertes System vorliegt.

Wichtige Informationen kann man aus den elektrochemischen Untersuchungen der Phenothiazinophane ziehen. In allen Phenothiazinophanen kommt es zu separierten Erstoxidationen. Auch die naphthalin- und acenaphthalinverbrückten Phenothiazin-Diaden **117** und **118** zeigen eine sukzessive Erstoxidation. Vergleicht man die Werte der Redoxpotentiale, so wird ersichtlich, dass die elektrochemischen Potentiale der hydrierten ethylenverbrückten und thiophenverbrückten Phenothiazinophane **116** und **125** im Vergleich zu den Redoxpotentialen der naphthalin- und acenaphthalinverbrückten Phenothiazin-Diaden **117** und **118** nur um maximal 30 mV anodisch verschoben sind. Im Vergleich dazu sind die Potentiale der Phenothiazinophane, die über ungesättigte bzw. aromatische Brücken verknüpft sind, um 150 mV anodisch verschoben. Wie die elektronischen Untersuchungen der naphthalin- und acenaphthalinverbrückten Phenothiazin-Diade **117** und **118** gezeigt haben, findet in diesen Verbindungen im Vergleich zu den cyclischen Phenothiazin-Verbindungen eine bessere Stabilisierung der Ladung des Radikalkations statt, was sich in der größeren Komproportionierungskonstante manifestiert. In den hydrierten Phenothiazinophanen **116** und **125** kann anhand der kathodisch verschobenen Redoxpotentiale davon ausgegangen werden, dass hier eine Änderung des elektronischen Substituenteneffektes von elektronenziehend zu elektronenschiebend auftritt. Dies bedeutet, dass in den hydrierten Phenothiazinophan-Verbindungen **116** und **125** das zweite Phenothiazin mehr Elektronendichte in die zuerst oxidierte Phenothiazin-Einheit schieben kann, was zur Stabilisierung der radikalkationischen Spezies beiträgt. Diese Wechselwirkung kann eine  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung durch den Raum oder eine  $\sigma$ - $\pi$ -Wechselwirkung über die Bindungen sein. Durch Hydrierung der Doppelbindung liegt in diesen Phenothiazinophanen **116** und **125** ein flexibles System vor, das eine Annäherung der beiden Phenothiazin-Einheiten ermöglichen sollte, was eine intramolekulare Wechselwirkung erleichtern könnte. Allerdings stützen die cyclovoltammetrischen Ergebnisse der hydrierten Phenothiazinophane **116** und **125** auf Grund der kleinen Differenz der Halbstufenpotentiale diese Vermutung nicht. Mit Ausnahme des thiophenverbrückten Phenothiazinophans **124** kommt es in den Phenothiazinophanen zu einem sukzessiven Einelektronen-Oxidationsprozess. In Verbindung **107a** und **110a** kann entweder eine  $\sigma$ - $\pi$ - oder  $\pi$ - $\pi$ -„through-bond“-Wechselwirkung stattfinden, da die Brückenatome ebenfalls  $\pi$ -Orbitale besitzen. Eine weitere plausible Erklärung könnten wegen der räumlichen Nähe der beiden im Cyclophan fixierten

Phenothiazine auch Coulomb-Kräfte als Ursache der elektronischen Kommunikation sein. Vermutlich ist der Mechanismus der elektronischen Kopplung jedoch wesentlich komplexer, da das thiophenverbrückte Phenothiazinophan **124** ein diffiziles elektrochemisches Verhalten offenbart. Wie anhand des Cyclovoltammogramms erkennbar, können die einzelnen Oxidationsprozesse nicht mehr eindeutig zugeordnet werden. Da in diesem Cyclus alle Strukturelemente in einer Ebene liegen, kann eine optimale Delokalisierung der elektronischen Ladung erfolgen. Des Weiteren kann es nach der Erstoxidation zu komplizierten chemischen Folgereaktionen kommen. Die intramolekulare elektronische Wechselwirkung stellt sich somit als ein Zusammenspielen von Konformation, Symmetrie der Cyclophane und daraus resultierender elektronischer Struktur ( $\pi$ - $\pi$ - und/oder  $\pi$ - $\sigma$ -Wechselwirkungen) wie auch elektrostatischen intermolekularen Wechselwirkungen dar.

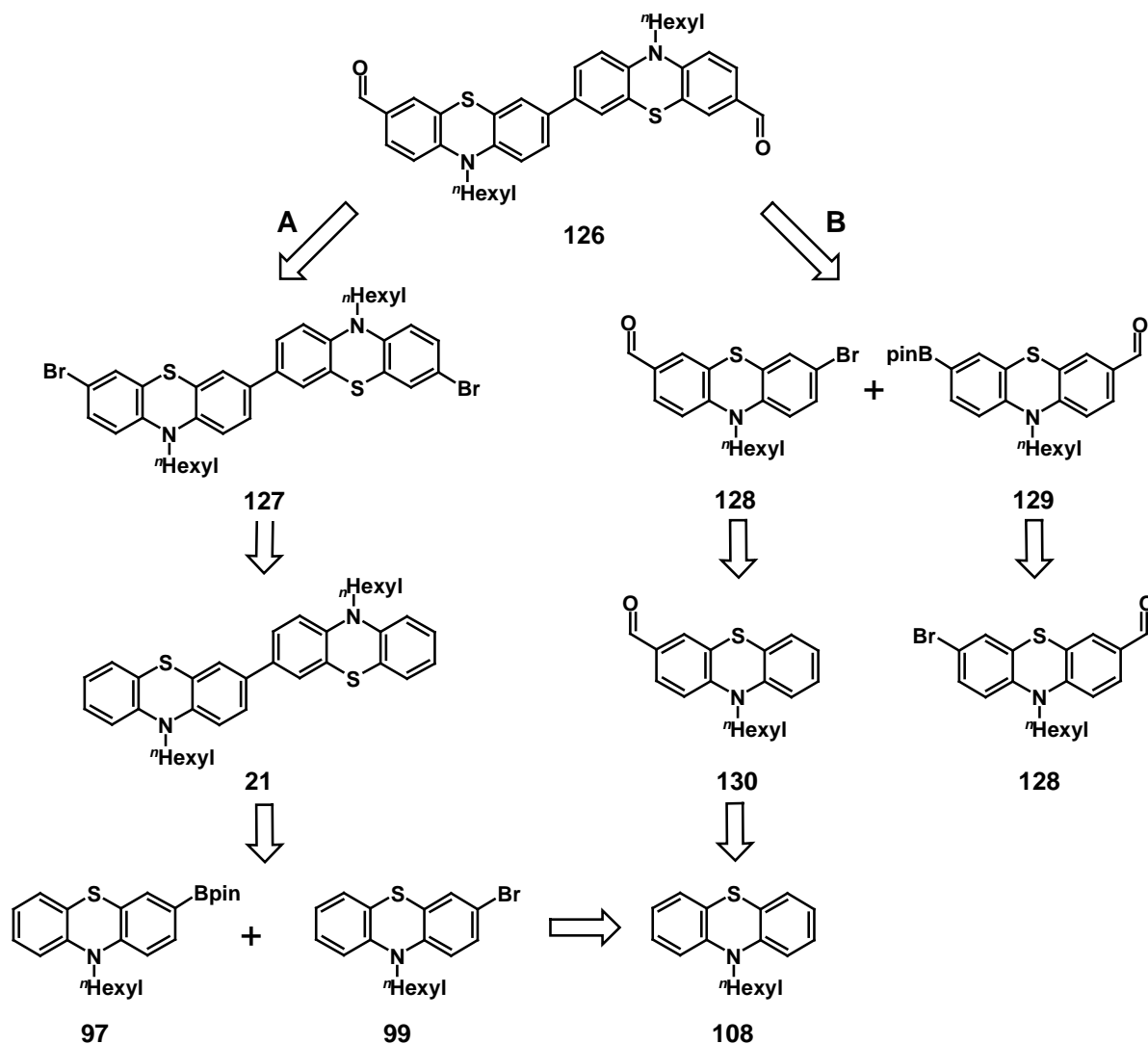
### 3.14 Versuche zur Synthese oligomerer Phenothiazinophane

Wie von *C. Krämer* gezeigt, findet in direkt verknüpften Phenothiazinen eine elektronische Kommunikation zwischen den einzelnen Phenothiazinen statt.<sup>[27]</sup> Im Hinblick darauf sollten diese oligomeren Phenothiazine in cyclische Strukturen eingebaut werden und anschließend deren elektronische Eigenschaften untersucht werden.

#### 3.14.1 Synthese oligomerer Phenothiazin-Aldehyde

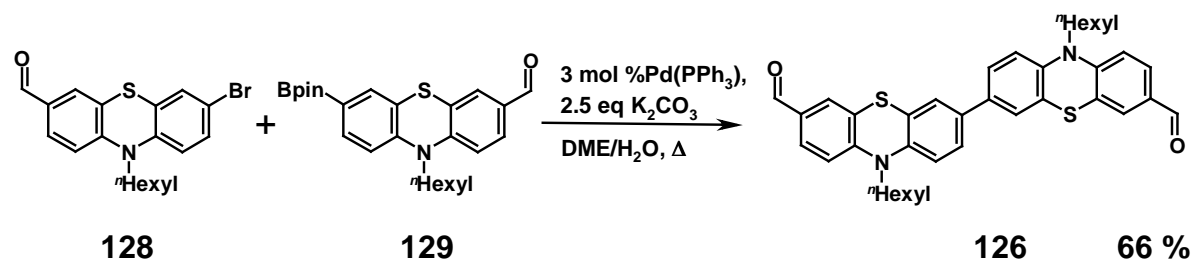
Die Synthese der zweifach formylierten Diade **126** wurde über verschiedene Syntheserouten durchgeführt (Schema 3.27).





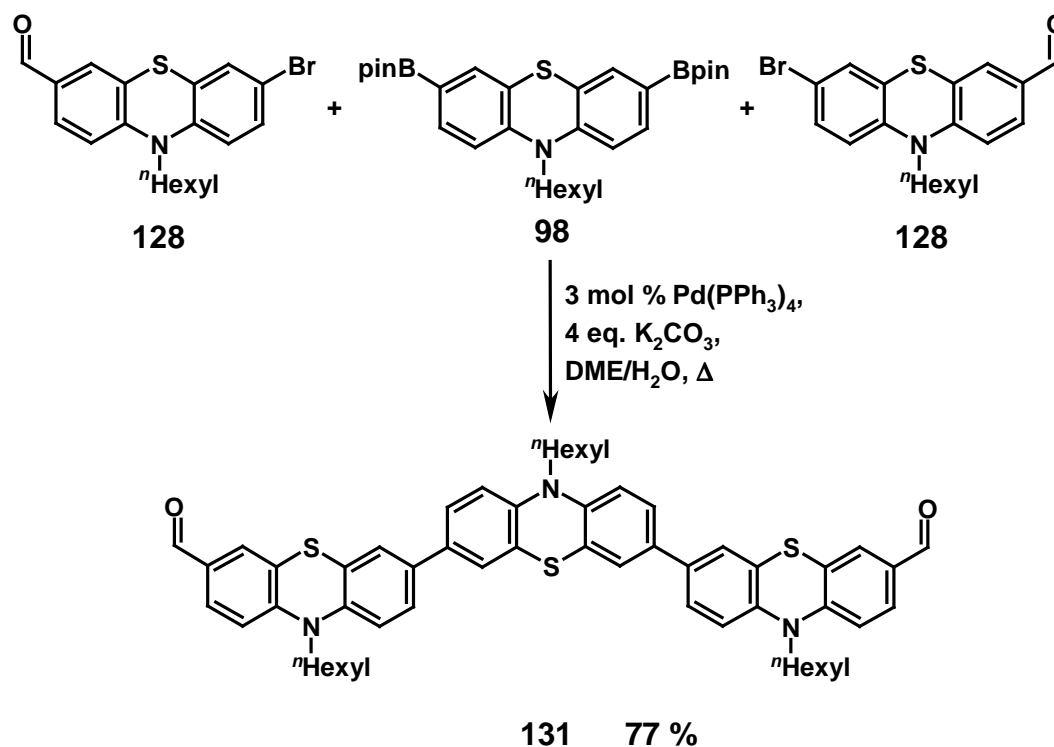
**Schema 3.27:** Retrosynthetische Betrachtung der Synthese von 10,10'-Di-*n*-hexyl-10*H*,10'*H*-[3,3']biphenothiazinyl-7,7'-dicarbaldehyd (**126**).

Die Syntheseroute A startet von der Phenothiazin-Diade, die in guten Ausbeuten aus 3-Brom-10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin (**99**) und dem Monoboronsäureester **97** dargestellt werden kann. Anschließende Bromierung liefert das 7,7'-Dibrom-10,10'-di-*n*-hexyl-10*H*,10'*H*-bisphenothiazin (**127**). Allerdings verläuft der darauffolgende Brom-Lithium-Austausch und die Umsetzung mit DMF nur in sehr schlechten Ausbeuten von 20 %. Bessere Ergebnisse werden über die Variante B erzielt. Nach Synthese des formylierten Monoboronsäureesters (**129**) aus 7-Brom-10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd (**128**) kann mit Hilfe der *Suzuki*-Reaktion 10,10'-Di-*n*-hexyl-10*H*,10'*H*-[3,3']biphenothiazinyl-7,7'-dicarbaldehyd (**126**) in guten Ausbeuten hergestellt werden (Schema 3.28).



**Schema 3.28:** Synthese der formylierten Phenothiazin-Diade **126** über die *Suzuki*-Kupplung.

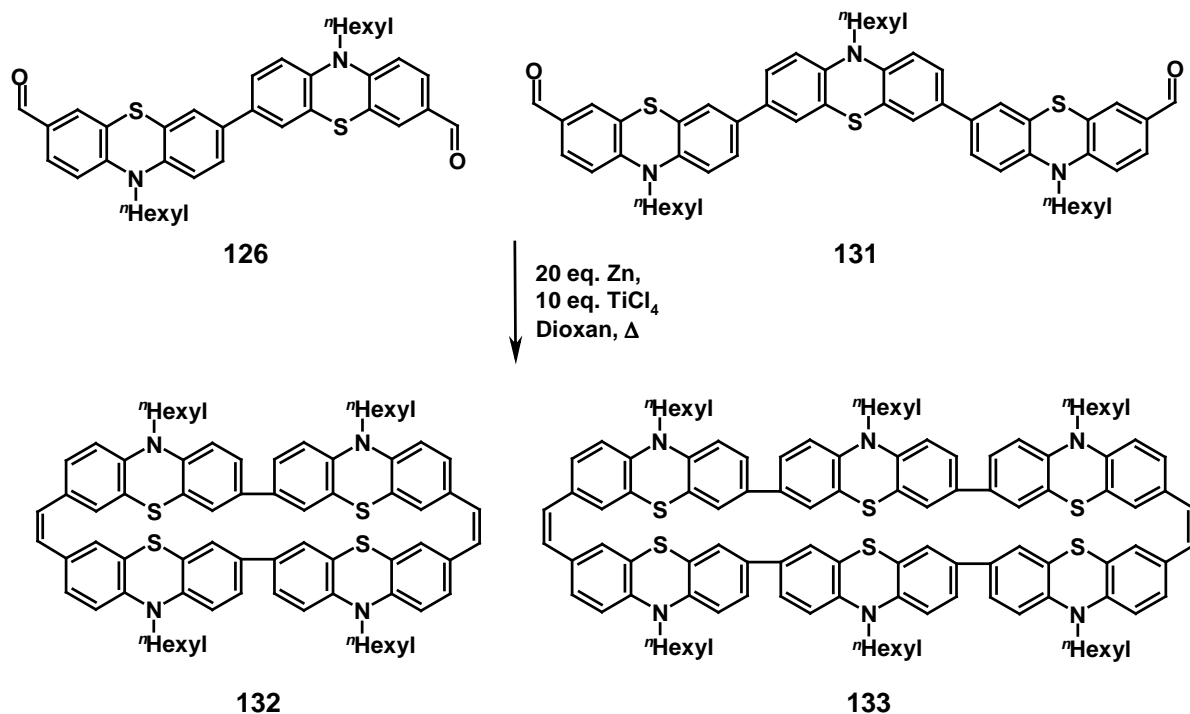
Die Synthese der zweifach formylierten Triade gelang mit Hilfe der *Suzuki*-Reaktion in guten Ausbeuten (Schema 3.29).<sup>[27]</sup>



**Schema 3.29:** Synthese von 7,7'-Diformyl-10,10',10''-tri-*n*-hexyl-10*H*,10'*H*,10''*H*-[3,3',7',3'']-terphenothiazin (**131**).

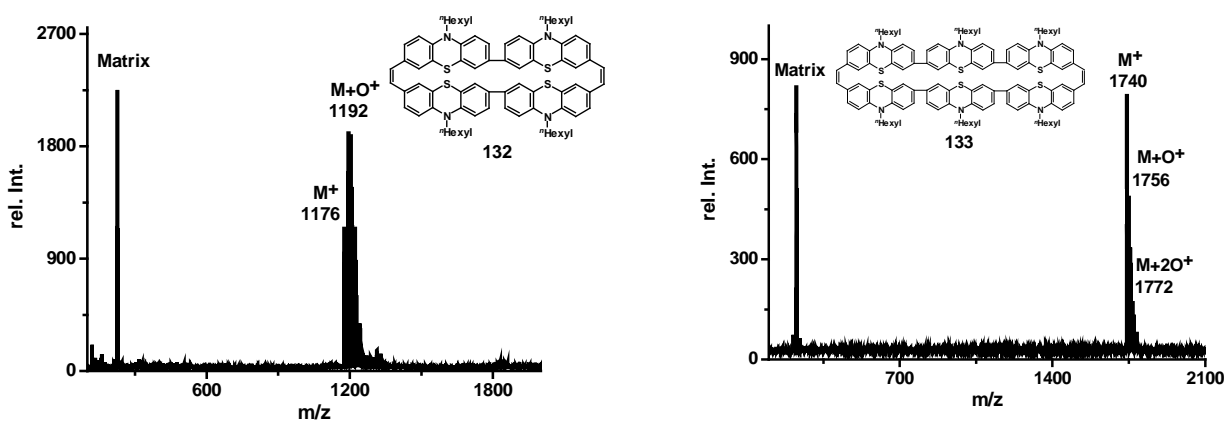
### 3.14.2 *McMurry*-Reaktion mit oligomeren Phenothiazin-Aldehyden

Die synthetisierten formylierten Phenothiazin-Oligomere **126** und **131** wurden unter den optimierten *McMurry*-Kupplungs-Bedingungen umgesetzt und die dimeren Produkte **132** und **133** konnten so erhalten werden (Schema 3.30).



**Schema 3.30:** McMurry-Reaktion mit **126** und **131**.

Mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie kann eindeutig die Synthese der dimeren oligomeren Cyclen nachgewiesen werden (Abb. 3.86).



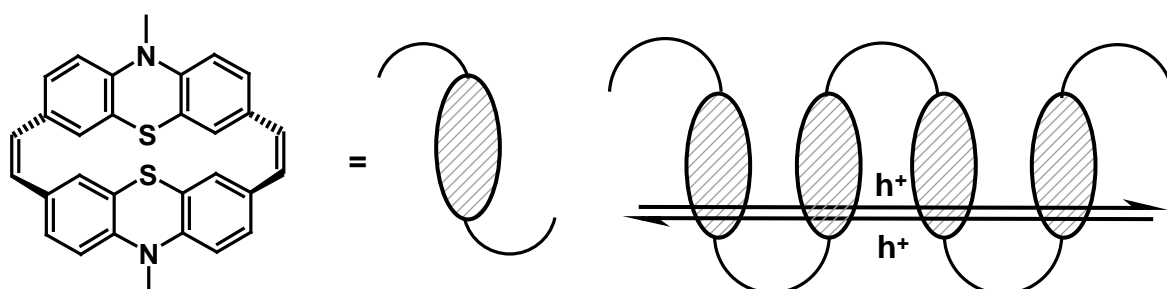
**Abb. 3.86:** MALDI/TOF-Spektren der isolierten Verbindung **132** (links) und **133** (rechts) (gemessen im Positiv-Ionen-Modus, Matrix: Dithranol).

Da es sich bei diesen Cyclen um ausgesprochen elektronenreiche Systeme handelt, kommt es in beiden Fällen zur Bildung von Sulfoxiden während der Isolierung der cyclischen Derivate. Versuche, die Systeme reaktiv aufzuarbeiten oder anschließend zu reduzieren, führten nicht zu verbesserten Ergebnissen.

### 3.15 Versuche zur Synthese polymerer Phenothiazinophane

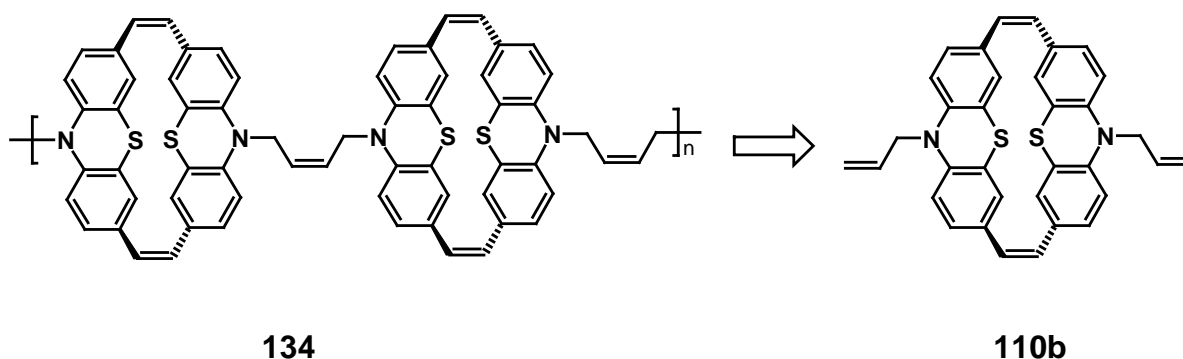
#### 3.15.1 Synthesekonzept

Wie gezeigt wurde, findet in den Phenothiazinophanen eine “through-space”-Wechselwirkung statt. Durch die Synthese polymerer Phenothiazinophane könnten neuartige Lochtransportmaterialien entwickelt werden. Der gezielte Aufbau polymerer Verbindungen könnte durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zu einer Selbstorganisation der einzelnen Cyclen im Polymer führen und eine elektronische Leitfähigkeit durch den Raum ermöglichen (Abb. 3.87).<sup>[158]</sup>



**Abb. 3.87:** Schematische Darstellung des elektronischen Ladungstransports in polymeren Phenothiazinophan-Strukturen ( $h^+$  = Loch oder Defektelektron).

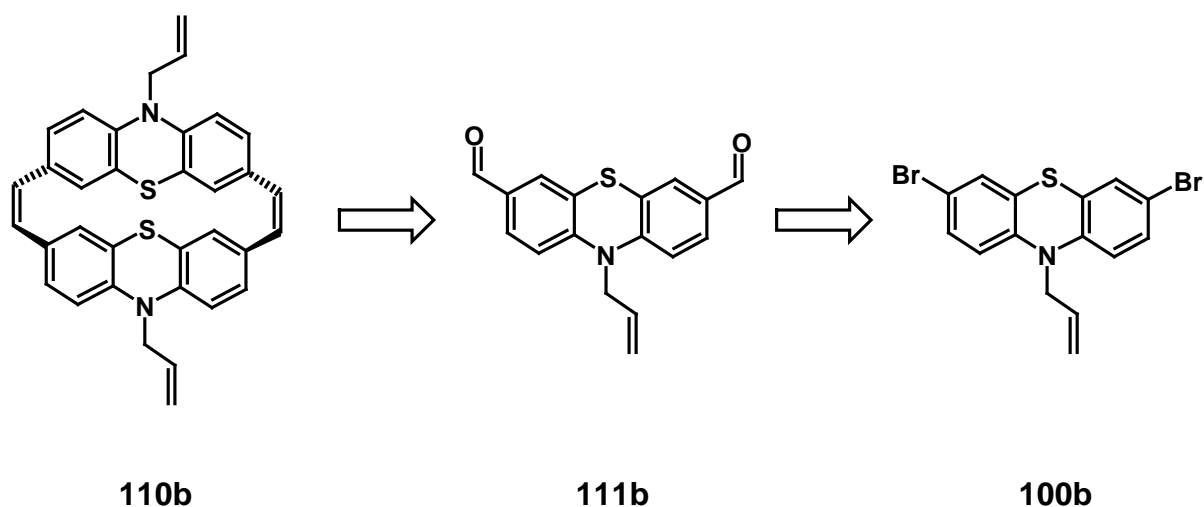
Retrosynthetisch betrachtet können die Polymere durch polymerisierende Metathese aus dem *N*-allylierten Phenothiazinophan (**110b**) aufgebaut werden (Schema 3.31).



**Schema 3.31:** Retrosynthetische Betrachtung des Polymers **134**.

Als Katalysator kam der Grubbs-Katalysator erster Generation zum Einsatz. Dieser wurde mehrfach in polymerisierenden Metathese-Reaktionen eingesetzt.<sup>[159]</sup> Um auszuschließen, dass es zu Nebenreaktionen durch ringöffnende Metathese-Polymerisation (ROMP) kommt, wurde das ethylenverbrückte *N*-*n*-hexylierte Phenothiazinophan **110a** in einer Metathese-Reaktion umgesetzt.<sup>[160]</sup> Dabei konnte die Bildung von ROMP-Produkt nicht beobachtet

werden. Um polymere Phenothiazinophane aufzubauen, wurde zuerst das *N*-allyl substituierte cyclische Phenothiazin-Derivat **110b** synthetisiert (Schema 3.32).

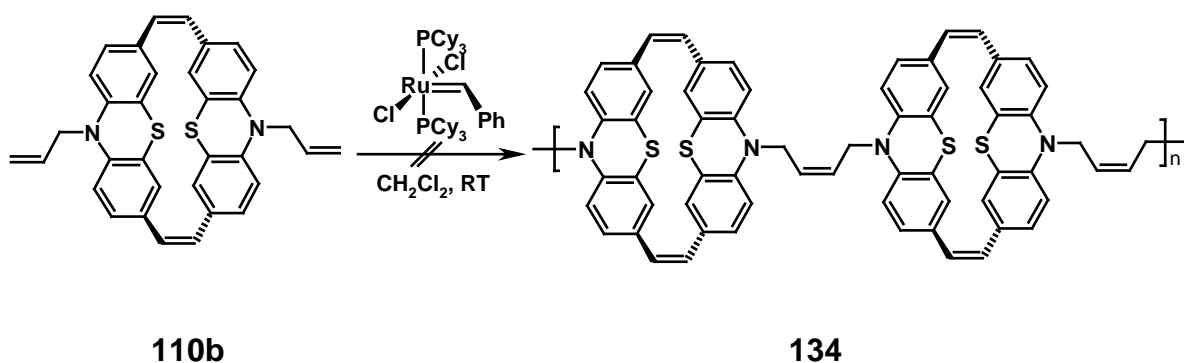


**Schema 3.32:** Retrosynthese des *N*-allylierten Phenothiazinophans **110b**.

Nach Synthese des 3,7-dibromierten *N*-allylierten Phenothiazins **100b** kann der Bisaldehyd **111b** in einer Ausbeute von 57 % als gelber Feststoff isoliert werden. Die Umsetzung des Bisaldehyds **111b** in einer *McMurry*-Reaktion erfolgt nach Standardbedingungen mit  $\text{TiCl}_4$  und Zink in Dioxan. Der *N*-allyl-substituierte Cyclus **110b** kann in einer Ausbeute von 84 % isoliert werden.

### 3.15.2 Polymerisierende Metathese mit **110b**

Umsetzungen des *N*-allylierten Phenothiazinophans **110b** mit dem *Grubbs*-Katalysator erster Generation führten nicht zu Synthese polymerer Strukturen (Schema 3.33).



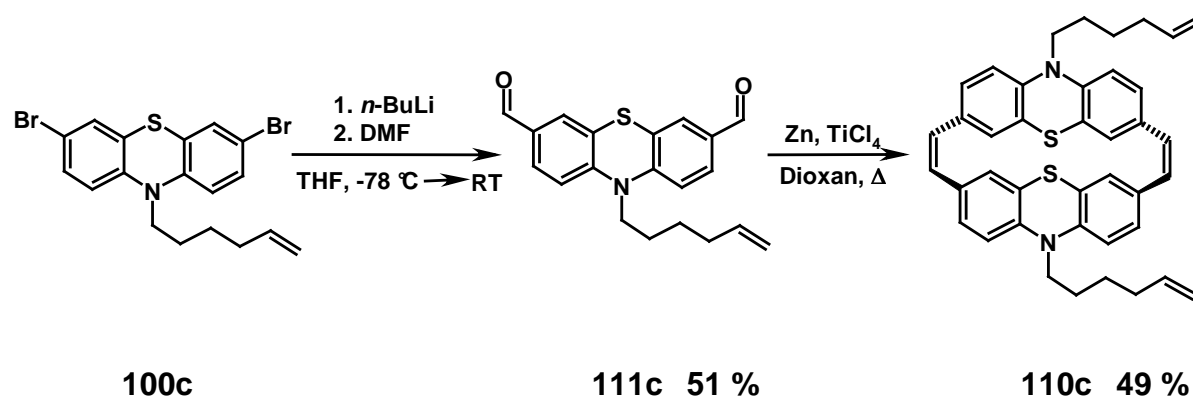
**Schema 3.33:** Metatheseversuche mit dem *N*-allylierten Phenothiazinophan **110b**.

Obwohl unter hochkonzentrierten Bedingungen gearbeitet wurde, konnte keine Umsetzung zum Polymer beobachtet werden. Mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie wurden Reaktionskontrollen durchgeführt. Entweder fand keine Umsetzung statt, oder es wurde eine Zersetzung des Edukts festgestellt. Die Ursache dafür könnten sterische Eigenschaften sein, so dass eine Kettenlänge von insgesamt vier Kohlenstoffatomen nicht ausreicht, um die Phenothiazinophane in einer räumlich optimalen Entfernung zueinander anzuordnen.

### 3.16 Synthese des *N*-hexenyl-substituierten Phenothiazinophans

#### 3.16.1 Synthesekonzept

Da mit *N*-allylierten Phenothiazinophanen **110b** wahrscheinlich aus sterischen Gründen keine acyclische Dien-Metathese-Reaktion (ADMET) durchgeführt werden kann, sollten Phenothiazinophane synthetisiert werden, die am Stickstoffatom eine längere Kohlenstoffkette tragen. Die Wahl fiel auf einen *n*-Hexenylrest, der an Stelle der Allylgruppe eingesetzt werden sollte. Die Synthese erfolgt analog zum *N*-allyl-substituierten Phenothiazinophan **110b** (Schema 3.34).

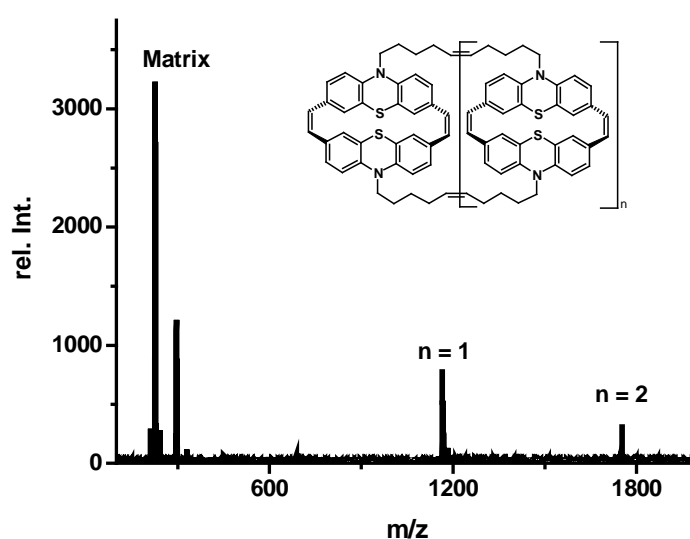


**Schema 3.34:** Synthese des *N*-*n*-hexenyl substituierten Phenothiazinophans **110c**.

Nach Synthese des *N*-*n*-hexenyl-substituierten Dibromids **100c** erfolgt die Umsetzung zum Bisaldehyd **111c**. Anschließende *McMurry*-Reaktion liefert das *N*-*n*-hexenyl-substituierte Phenothiazinophan **110c** in einer Ausbeute von 49 %.

### 3.12.2 Polymerisierende Metathese mit dem *N*-*n*-hexenyl-substituierten Phenothiazinophan

Erste Metathese-Versuche mit dem *N*-*n*-hexenyl-substituierten Phenothiazinophan **110c** zeigen, dass es durch Verlängerung der Kohlenstoffkette zur Umsetzung des Phenothiazinophans **110c** kommt. Wie das MALDI-TOF-Massenspektrum zeigt, bilden sich dimere ( $m/z = 1165$ ) und trimere ( $m/z = 1750$ ) Strukturen, jedoch keine polymeren acyclischen Verbindungen. Stattdessen kann die Synthese cyclischer, oligomerer Strukturen festgestellt werden (Abb. 3.88).



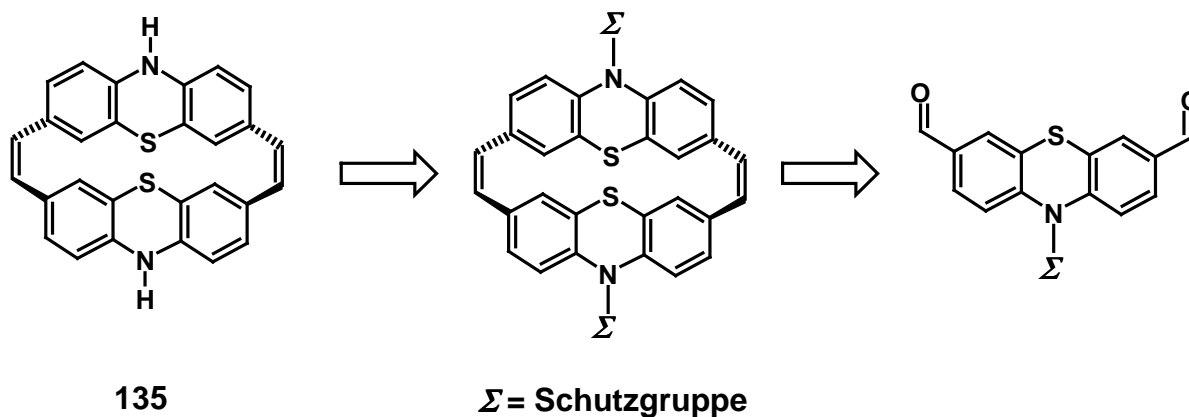
**Abb. 3.88:** MALDI-TOF-Massenspektrum der Produkte der polymerisierenden Metathese-Reaktion mit **110c** (gemessen im Positiv-Ionen-Modus, Matrix: Dithranol).

Die Einführung eines längeren Kohlenstoffrests macht eine Metathese-Reaktion möglich. Durch Modifizierung der Reaktionsbedingungen könnte die Reaktion in Richtung polymerer Strukturen gelenkt werden.

### 3.17 Synthesekonzept zum Aufbau neuer Phenothiazinophan-Bausteine

Wie sich herausgestellt hat, eignet sich die *McMurry*-Reaktion zur Synthese unterschiedlich *N*-substituierter cyclischer Phenothiazin-Derivate. Mit diesem Synthesekonzept sollte versucht werden, *N*-H-substituierte Phenothiazinophane zu synthetisieren. Dazu wurde in

einer *McMurry*-Reaktion ein am Stickstoffatom geschütztes Phenothiazinophan synthetisiert, um anschließend die Schutzgruppe abzuspalten (Schema 3.35). Ziel dabei ist es Phenothiazin-Bausteine zu entwickeln, die am Stickstoffatom des Phenothiazins beliebig funktionalisiert werden können.



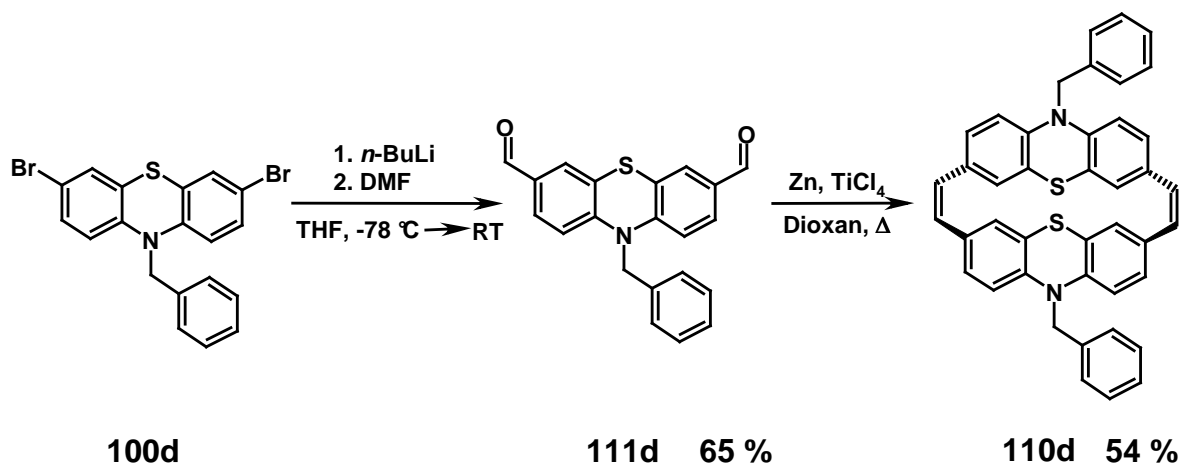
**Schema 3.35:** Retrosynthetische Betrachtung zur Synthese *N*-H-substituierter Phenothiazinophane **135**.

Die Auswahl der Schutzgruppe wird durch die Reaktionsbedingungen der *McMurry*-Reaktion eingeschränkt. Zum einen handelt es sich bei der *McMurry*-Kupplung um eine reduktive Kupplungs-Reaktion, zum anderen entsteht während der Reaktion Salzsäure. Dadurch sollte die Schutzgruppe unter reduktiven und sauren Bedingungen stabil sein. Die Benzylgruppe erfüllt beide Bedingungen und ist zudem einfach zugänglich.

### 3.17.1 Synthese des *N*-benzylierten Phenothiazinophans

Die Synthese des *N*-benzylierten Phenothiazinophans **110d** gelingt in guten Ausbeuten ausgehend vom *N*-benzylierten Bisaldehyd **111d**, der wiederum aus 3,7-Dibrom-10-benzyl-10*H*-phenothiazin **100d** synthetisiert werden kann (Schema 3.36).

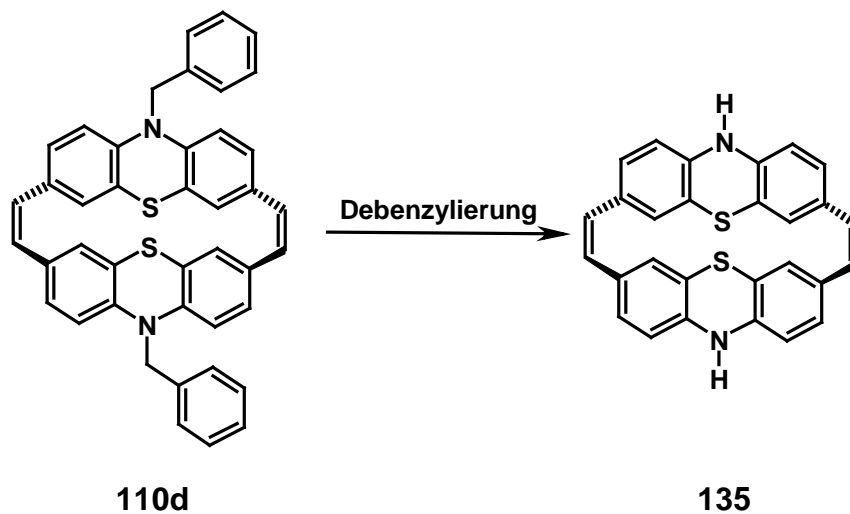




**Schema 3.36:** Synthese des *N*-benzylierten Phenothiazinophans **110d**.

### 3.17.2 Versuche zur Debenzylierung des Phenothiazinophans **110d**

Mehrere Versuche zur Abspaltung der Benzylgruppe im Phenothiazinophan **110d** wurden durchgeführt (Schema 3.37, Tabelle 3.24).



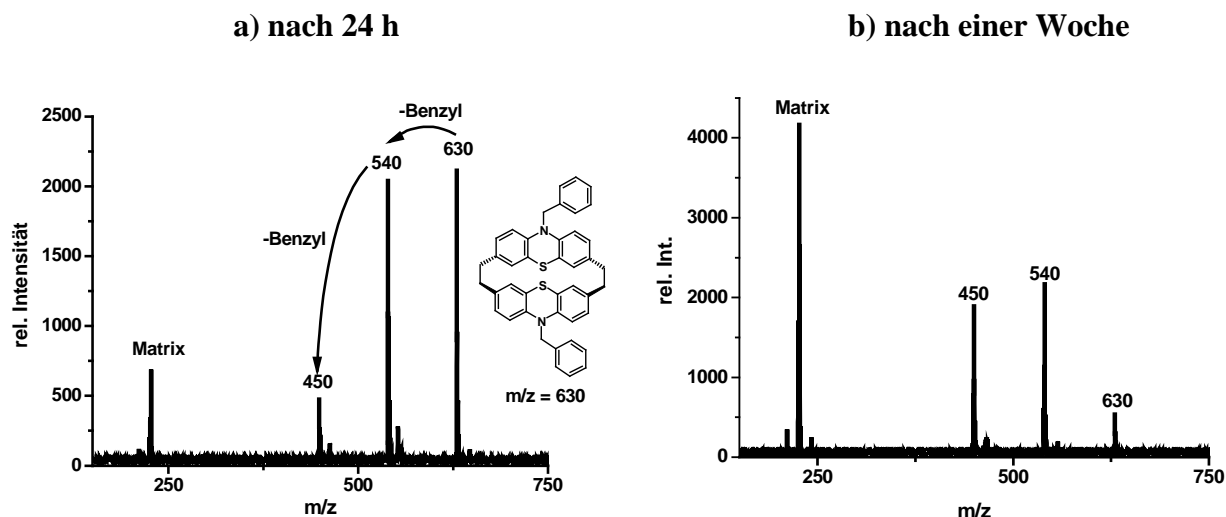
**Schema 3.37:** Schematische Darstellung der Debenzylierung.

**Tabelle 3.24:** Zusammenfassung der Reaktionsbedingungen der Debenzylierungsversuche mit Pd/C.

Eintrag	Pd/C [mol %]	H <sub>2</sub> [bar]	Säure [ml]	LM	Bemerkung*
1	2.40	1	0.30 HCl (3.0 M)	Cyclohexan	k. U.
2	2.40	1	0.30 HCl (3.0 M)	THF	k. U.
3	40.0	1	1.00 HCOOH	THF	Absp./Hydr.
4	80.0	1	2.00 HCOOH	THF	Absp./Hydr.
5	80.0	1	0.50 CF <sub>3</sub> COOH	Toluol	k. U.
6	80.0	1	2.00 HCOOH	Toluol	Absp./Hydr.
7	80.0	15	1.00 HCOOH	Toluol	Absp./Hydr.
8	80.0	40	1.00 HCOOH	Toluol	Absp./Hydr.

\* k.U. = keine Umsetzung; Absp. = Abspaltung der Benzylgruppe; Hydr. = Hydrierung der Doppelbindung

Die Reaktionskontrolle erfolgte mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie. Abspaltungsversuche mit Salzsäure oder Trifluoressigsäure führten nicht zur Entfernung der Benzylgruppe. Im MALDI-TOF-Massenspektrum wird nur die Hydrierung und Oxidation des Phenothiazinophans **110d** beobachtet. Unter Zusatz von Ameisensäure erfolgt die Abspaltung der Benzylgruppe. Nach zwei Wochen Rührens unter Wasserstoffatmosphäre kann laut MALDI-TOF-Analyse keine weitere Umsetzung beobachtet werden. Wie anhand der Massenspektren zu erkennen ist, findet nach 24 h die Hydrierung des benzylsubstituierten Phenothiazinophans **110d** ( $m/z = 630$ ) und gleichzeitige Abspaltung einer Benzylgruppe ( $m/z = 540$ ) statt. Das Edukt bei  $m/z = 626$  ist völlig verschwunden. In der Reaktionsmischung erhält man nach einer Woche Rühren unter Wasserstoffatmosphäre ein 1:1-Verhältnis zwischen dem einfachen ( $m/z = 540$ ) und vollständig debenzyliertem ( $m/z = 450$ ) Produkt (Abb. 3.89).



**Abb. 3.89:** Zeitlicher Verlauf der Debenzylierung a) nach 24 h und b) nach einer Woche (80 mol % Pd/C, 1.00 ml HCOOH, 1 atm H<sub>2</sub>), (gemessen im Positiv-Ionen-Modus, Matrix: Dithranol).

Die nahezu vollständige Debenzylierung wird nach zwei Wochen beobachtet. Allerdings kommt es dabei zur einfachen Oxidation. Schwierigkeiten ergeben sich jedoch bei der Isolierung des debenzylierten Produktes **135**. Säulenchromatographische Trennung führte nur zur Abtrennung und Rückgewinnung des Edukts. Die einfache Abtrennung des Katalysators durch Filtration und anschließendes Ausfällen des Produkts in *n*-Hexan führten ebenfalls nicht zur Isolierung von **135**. Des Weiteren zeigen massenspektrometrische Untersuchungen der aufgearbeiteten Rohmischung, dass der Hauptanteil immer noch aus hydriertem *N*-benzyl-substituiertem Edukt besteht. Um die Effektivität der Debenzylierung zu erhöhen, wurden auch Reaktionen im Autoklaven durchgeführt. Allerdings konnten dadurch keine verbesserten Ergebnisse erzielt werden. Selbst nach einer Woche unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre bei 40 bar konnte keine vollständige Abspaltung der Benzylgruppen beobachtet werden. Es wurden zusätzlich weitere literaturbekannte Debenzylierungen durchgeführt. Eine Variante ist z. B. die Umsetzung mit Trifluoressigsäure und katalytischen Mengen Anisol und Schwefelsäure. Nach Erhitzen auf 110 °C kommt es nach *Merz et al.* zur Abspaltung der Schutzgruppe.<sup>[161]</sup> Aber auch unter diesen drastischen Bedingungen konnte die Schutzgruppe nicht abgespalten werden. In einem weiteren Versuch wurde der geschützte Cyclus **110d** in einem DMSO/THF-Gemisch gelöst und unter Zugabe von Kalium-*tert*-butylat und in einer O<sub>2</sub>-Atmosphäre sollte die Schutzgruppe abgespalten werden.<sup>[162]</sup> Der Nachteil dieser Variante ist, dass der eingesetzte Sauerstoff das Phenothiazin oxidiert. Dennoch sollte versucht werden, die Schutzgruppe unter diesen Bedingungen zu entfernen. Allerdings kam es neben der

Oxidation des Phenothiazinophans **110d** nur zur Abspaltung einer Schutzgruppe, so dass auch diese Methode nicht geeignet ist.

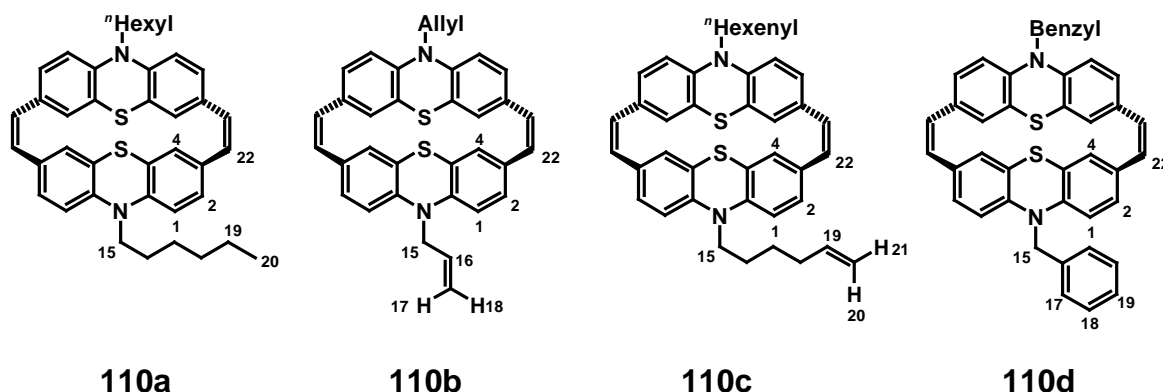
Wie sich herausstellt, ist die Benzyl-Schutzgruppe zur Synthese des *N*-geschützten Cyclus geeignet, allerdings ergeben sich erhebliche Probleme bei der Abspaltung der Benzylgruppe und Isolierung des entschützten Phenothiazinophans **135**. Zwar kommt es zur Debenzylierung, größtenteils aber nur zur einfachen Entschützung und nur in geringem Maße zur gewünschten doppelten Entschützung. Des Weiteren zeigt sich, dass die Hydrierung schneller abläuft als die Debenzylierung. Um dieses Problem zu umgehen, könnte die Einführung einer Trimethylsilyl-Schutzgruppe hilfreich sein, da diese Schutzgruppe eventuell leichter zu entfernen ist.

### 3.18 Strukturaufklärung unterschiedlicher *N*-substituierter Phenothiazinophane

Das *N*-allylierte Phenothiazinophan **110b** erscheint als farbloser, der *N*-*n*-hexenylierte Phenothiazin-Cyclus **110c** als gelber, kristalliner Feststoff und das *N*-benzylierte Phenothiazinophan **110d** als gelber Feststoff. Der *N*-allylierte und -benzylierte Phenothiazin-Cyclus **110b** und **110d** besitzen einen Zersetzungsbereich zwischen 266-277 °C für **110b** bzw. 285-302 °C für **111d**. Der *N*-*n*-hexenylierte Phenothiazin-Cyclus **110c** schmilzt in einem Bereich von 238-240 °C.

<sup>1</sup>H-NMR und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie weisen eindeutig auf die Bildung der *N*-substituierten Phenothiazinophane hin. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum können die Signale der unterschiedlichen Stickstoff-Substituenten zugeordnet werden (Tabelle 3.25).

**Tabelle 3.25:** Chemische Verschiebungen der Substituenten am Stickstoffatom der Phenothiazinophane im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (gemessen in verschiedenen Lösemitteln bei 27 °C und 300 MHz).



Nr.	110a	110b	110c	110d
LM	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	$\text{THF-d}_8$	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	$\text{THF-d}_8$
$\text{H}_{15}$	3.85 (t, $J = 7.0$ Hz, 4 H)	4.54 (m, 4 H)	3.86 (t, $J = 7.0$ Hz, 4 H)	5.13 (s, 4 H)
$\text{H}_{16}$	1.76 (m, 4 H)	5.99 (ddt, $J = 17.4$ Hz, $J = 10.1$ Hz, $J = 4.9$ Hz, 2 H)	2.00 (m, 4 H)	-
$\text{H}_{17}$	1.40 (m, 4 H)	5.40 (m, 2 H)	1.77 (m, 4 H)	7.39 (m, 4 H)
$\text{H}_{19}$	1.27 (m, 4 H)	-	5.76 (ddt, $J = 16.9$ Hz, $J = 10.2$ Hz, $J = 3.6$ Hz, 2 H)	7.06-7.16 (m, 2 H)
$\text{H}_{20}$	0.84 (m, 6 H)	-	4.87-4.99 (m, 2 H)	-
$\text{H}_{21}$	-	-	4.87-4.99 (m, 2 H)	-
$\text{H}_{22}$	6.53 (s, 4 H)	6.48 (m, 4 H)	6.53 (m, 4 H)	6.44 (m, 4 H)

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheinen die Resonanzen der Protonen der direkt am Stickstoffatom gebundenen Methylengruppe bei unterschiedlichen Verschiebungen. Die Methylen-Protonen der Benzylgruppe sind mit einer Verschiebung von  $\delta 5.13$  im Vergleich zum *N-n*-hexylierten Phenothiazinophan **111a** am stärksten tieffeldverschoben. Die chemische Verschiebung

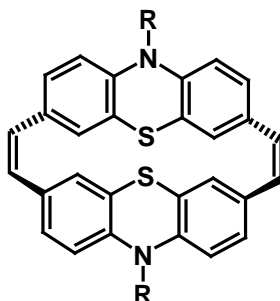
entspricht in etwa den Werten, die man für Methylen-Protonen mit aromatischen Systemen in direkter Nachbarschaft erwartet. Die olefinischen Protonen der Allyl- bzw. *n*-Hexenyl-Gruppe ergeben ein charakteristisches Aufspaltungsmuster. So findet man für die Protonen **H**<sub>16</sub> der Allyl- bzw. Protonen **H**<sub>19</sub> der Hexenyl-Gruppe jeweils ein Dublett von Dubletts von Triplets mit entsprechenden Kopplungskonstanten und Verschiebungen von  $\delta$  5.99 bzw. 5.76. Das Singulett, das durch die Resonanzen der Protonen der Ethenylenbrücke verursacht wird, findet man im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der verschieden substituierten Phenothiazinophane bei Verschiebungen zwischen  $\delta$  6.44 und 6.53. In allen drei Cyclophanen erscheinen die Resonanzen der Protonen des Phenothiazin-Gerüsts bei ähnlichen Verschiebungen mit demselben Aufspaltungsmuster. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum können die unterschiedlichen Phenothiazinophane ebenfalls eindeutig anhand der charakteristischen Verschiebungen der *N*-Substituenten identifiziert werden. Die Resonanzen der Kohlenstoffatome der Methylen-Gruppe, die direkt an das Stickstoffatom gebunden ist, erscheinen bei Verschiebungen zwischen  $\delta$  46.6 für die CH<sub>2</sub>-Gruppe des *N*-*n*-hexenyl substituierten Phenothiazinophans **111c** und  $\delta$  50.3 für die CH<sub>2</sub>-Gruppe des *N*-allyl-substituierten Cyclophan **111b**. Die Resonanzen der Kohlenstoffatome des Phenothiazin-Gerüsts und der Ethenylenbrücke findet man im aromatischen Bereich des <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums bei ähnlichen Verschiebungen.

Im MALDI-TOF-Massenspektrum findet man für alle drei Verbindungen den charakteristischen Molekülionenpeak. Alle drei Verbindungen zeigen im IR-Spektrum die charakteristischen (C=C)-Valenzschwingungen des Phenothiazin-Gerüsts. Im benzyl-substituierten Phenothiazinophan **110d** erscheinen zusätzliche Absorptionsbanden im Bereich zwischen  $\tilde{\nu}$  1300 und 1600 cm<sup>-1</sup>, die den (C=C)-Valenzschwingungen des Benzolringes zugeordnet werden können. Des Weiteren deuten die Absorptionsbanden im Fingerprintbereich bei  $\tilde{\nu} = 726$  und  $751$  cm<sup>-1</sup> auf die Monosubstitution des Benzylsubstituenten hin.

### 3.18.1 Elektronische Eigenschaften unterschiedlicher *N*-substituierter Phenothiazinophane

Wie ein Vergleich der UV/Vis- und Fluoreszenz-Daten der verschiedenen *N*-substituierten Phenothiazinophane zeigt, kommt es zu keiner Beeinflussung der Absorptions- oder Emissions-Eigenschaften durch den Substituenten am Stickstoffatom (Tabelle 3.26).

**Tabelle 3.26:** UV/Vis- und Fluoreszenzdaten von Verbindung **110a-d** (gemessen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 20 °C). Elektrochemische Daten aufgenommen in einer 0.1 M Lösung von NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, vs. Ag/AgCl, bei  $\nu = 100$  mV und 20 °C.



Nr.		Absorption $\lambda_{\max}$ [nm]	Emission $\lambda_{\max}$ [nm]	Stokes Shift <sup>[140]</sup> [cm <sup>-1</sup> ]	$E_{1/2}^{0/+1}$ [mV]	$E_{1/2}^{+1/+2}$ [mV]	$K_{\text{sem}}$
110a		268, 316, <b>346</b>	<b>522</b>	9700	733	911	1149
110b		266, 314, <b>346</b>	<b>521</b>	9700	767	960	2096
110c		268, 316, <b>346</b>	<b>521</b>	9700	735	912	1110
110d		266, 312, <b>346</b>	<b>519</b>	9600	796	1002	3510

Die ähnlichen Absorptions- und Emissionsdaten deuten darauf hin, dass die verschiedenen Substituenten die gleiche Konfiguration am Stickstoffatom einnehmen. Höchstwahrscheinlich handelt es sich dabei um eine *quasi-axiale* Konfiguration, da in dieser Position keine elektronische Wechselwirkung zwischen den Orbitalen des Substituenten und den Orbitalen des Phenothiazin-Körpers stattfinden kann. In allen Phenothiazinophanen findet die Oxidation zum Radikalkation und Dikation sukzessive statt. Die

Oxidationspotentiale des *N-n*-hexyl-substituierten Phenothiazinophans **110a** und des *N-n*-hexenyl-substituierten cyclischen Derivats **110c** sind fast identisch, was durch die ähnliche elektronische Struktur des *N*-Substituenten hervorgerufen wird. Im Vergleich dazu sind die Halbstufenpotentiale des *N*-allyl- und *N*-benzyl-substituierten Derivats **110b** und **110d** anodisch verschoben. Dies könnte damit zusammenhängen, dass die Allyl- und Benzyl-Gruppe einen schwächeren induktiven Effekt aufweisen, und damit weniger stabilisierend auf das sich bildende Radikalkation wirken.

### 3.19 Synthese $\pi$ - und $\sigma$ -System verbrückter Phenothiazine

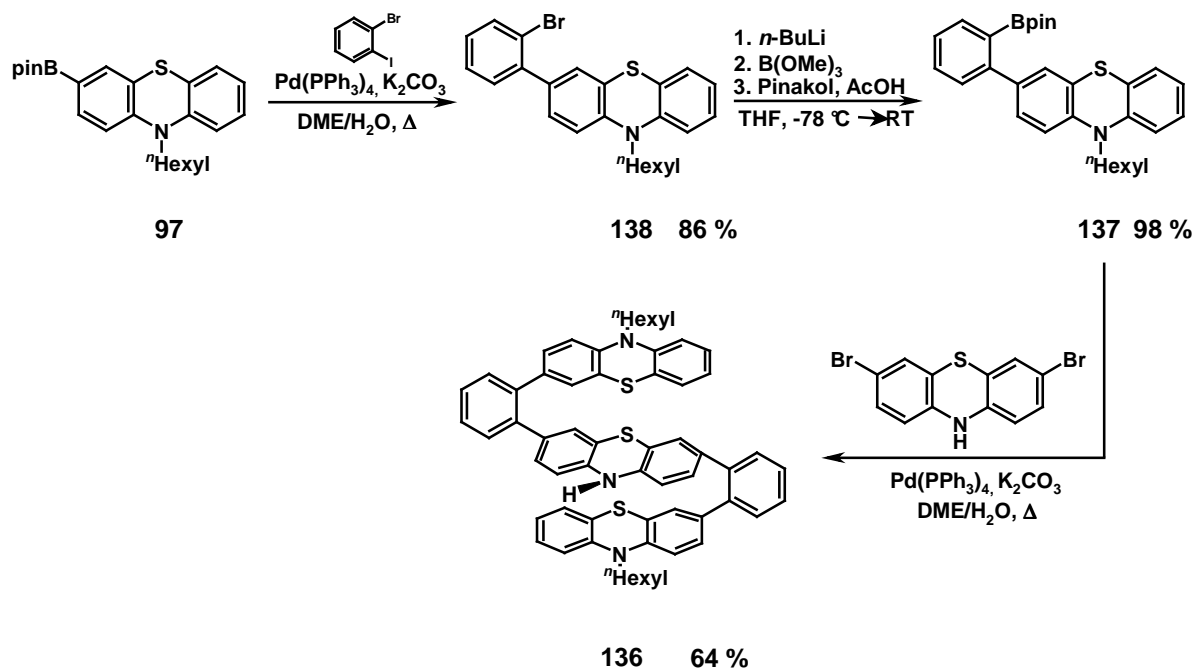
Von *C. Krämer* wurden unterschiedlich verbrückte Phenothiazin-Diaden synthetisiert und deren elektronische Eigenschaften eingehend untersucht. Aufbauend auf diesen Ergebnissen sollten weitere  $\pi$ -System verbrückte Phenothiazin-Systeme synthetisiert, deren elektronische Eigenschaften charakterisiert und anschließend mit denen von *C. Krämer* verglichen werden.

#### 3.19.1 Synthese verschiedener oligomerer Phenothiazin-Systeme

Neben aromatischen  $\pi$ -Systemen als Spacer zwischen zwei Phenothiazin-Einheiten wurden unter anderem ungesättigte Dreifach- und Doppelbindungen als verbrückende Einheit in den Phenothiazin-Diaden eingesetzt. Zusätzlich sollten die ungesättigten durch gesättigte Bindungen ersetzt werden.

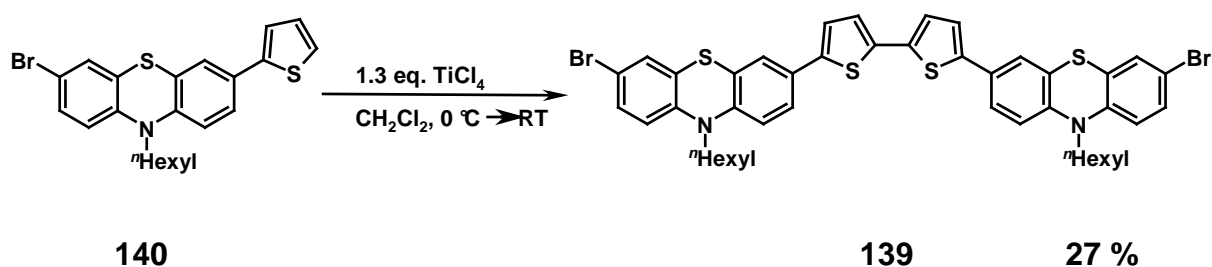
Die Synthese der phenylenverbrückten Phenothiazin-Triade **136** gelingt mit Hilfe der Suzuki-Kupplung. Der entsprechende Boronsäureester **137** kann aus 3-(2-Brom-phenyl)-10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin **138** in Ausbeuten von über 90 % als kristalliner Feststoff hergestellt werden. Die phenylenverbrückte Phenothiazin-Triade **136** kann als gelbes Harz isoliert werden (Schema 3.38).





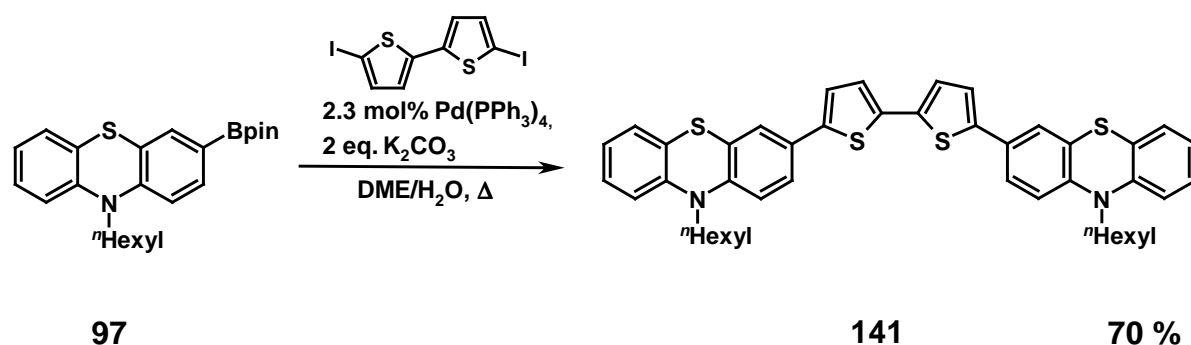
**Schema 3.38:** Synthese von 3,7-Bis-(2-(10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin)-phenyl)N-*H*-phenothiazin (**136**).

Die Synthese der bithiophenverbrückten Phenothiazin-Diade **139** sollte zuerst durch oxidative Kupplung mit TiCl<sub>4</sub> durchgeführt werden. Dazu wurde das 3-Brom-10-*n*-hexyl-7-thiophen-2-yl-10*H*-phenothiazin (**140**) synthetisiert. Das in 3-Position eingeführte Brom-Atom soll dabei die oxidative Kupplung am Phenothiazin-Gerüst verhindern. Die anschließende Kupplung zum 5,5'-Di-3,3'-Brom-10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin-[2,2']-bithiophen (**139**) verläuft nur in Ausbeuten von 27 %, so dass dieser Syntheseansatz nicht weiter verfolgt wurde (Schema 3.39).



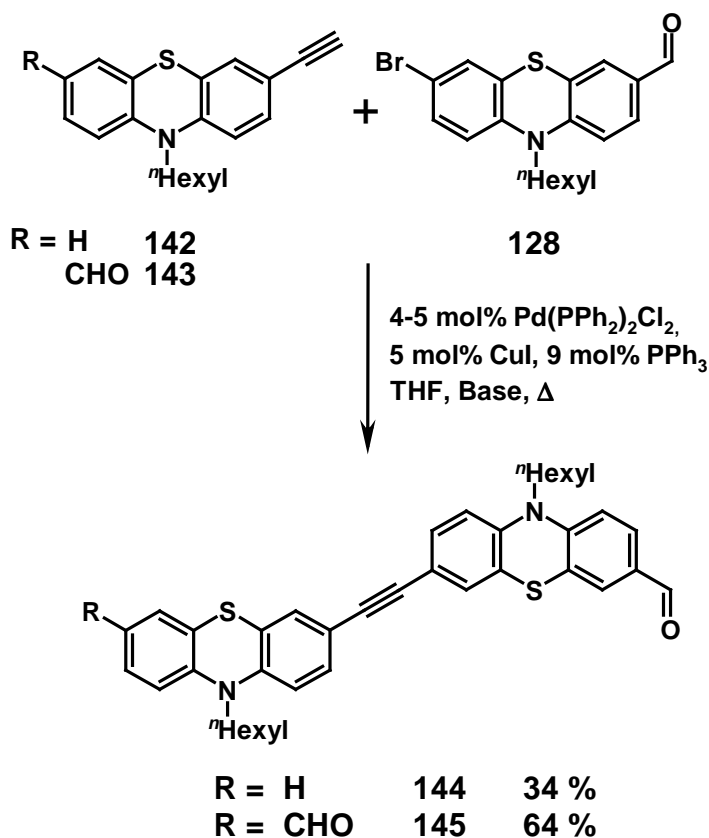
**Schema 3.39:** Oxidative Kupplung von 3-Brom-10-*n*-hexyl-7-thiophen-2-yl-10*H*-phenothiazin (**140**).

Bessere Ergebnisse werden erneut mit der *Suzuki*-Kupplung erzielt. Dabei kann das 5,5'-Di-10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin-[2,2']-bithiophen (**141**) in einer Ausbeute von 70 % als orangefarbener kristalliner Feststoff isoliert werden (Schema 3.40).



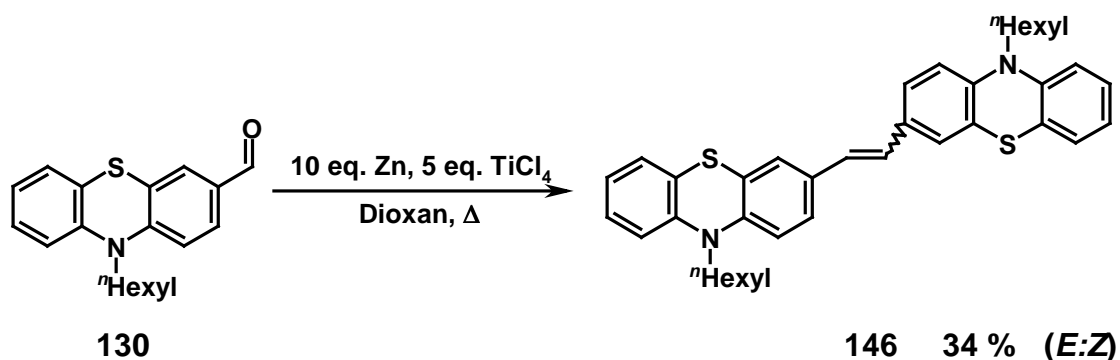
**Schema 3.40:** Synthese von 5,5'-Di-10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin-[2,2']-bithiophen (**141**).

Die Synthese der alkinverbrückten Phenothiazin-Diaden erfolgt mit Hilfe der *Sonogashira*-Kupplung (Schema 3.41).<sup>[29,163]</sup>



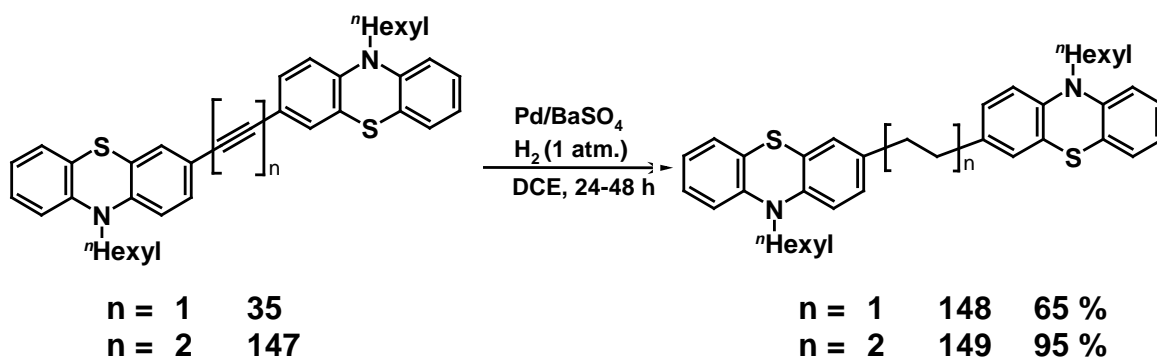
**Schema 3.41:** Synthese alkinverbrückter Phenothiazin-Diaden.

Die *E*-alkenverbrückte Phenothiazin-Diade **146** kann durch *McMurry*-Kupplung dargestellt werden. Die Phenothiazin-Diade erhält man als *E/Z*-Isomerengemisch in einem *E/Z*-Verhältnis von 3:4. Das *E*-konfigurierte Isomer kann durch fraktionierte Kristallisation aus *n*-Hexan/Dichlormethan in Form von gelben Nadeln erhalten werden (Schema 3.42).



**Schema 3.42:** Synthese von alkenverbrückten Phenothiazin-Diaden.

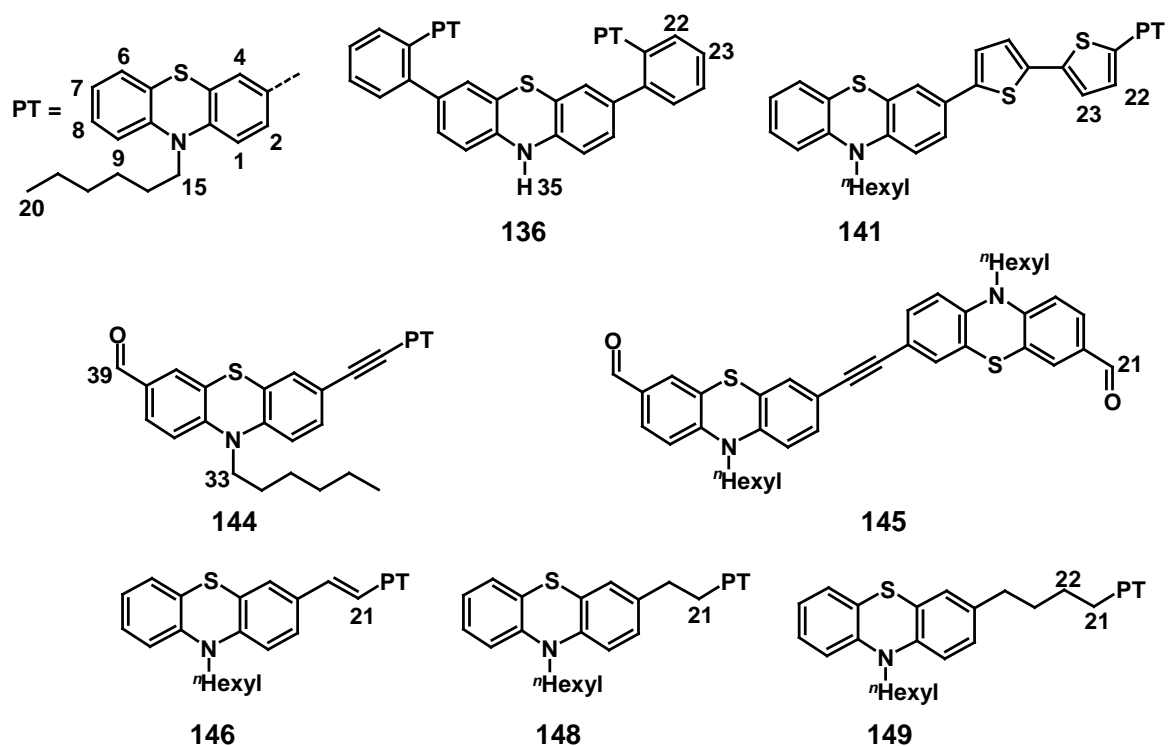
Um eine  $\pi$ -Konjugation über die Brückenatome auszuschließen, wurden die alkinverbrückten Diaden **35** und **147** hydriert. Dabei kann die hydrierte Phenothiazin-Diade **149** als kristalliner Feststoff isoliert werden (Schema 3.43).



**Schema 3.43:** Synthese hydrierter Phenothiazin-Diaden.

### 3.19.2 Strukturaufklärung $\pi$ -System verbrückter Phenothiazin-Oligomere

Alle synthetisierten Verbindungen können mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie eindeutig identifiziert werden. Tabelle 3.27 zeigt ausgewählte  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Phenothiazin-Oligomere.

**Tabelle 3.27:** Chemische Verschiebungen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (gemessen in verschiedenen Lösemitteln bei 27 °C und 300 MHz).

Nr.	136	141	144	145	146	148	149
LM	Aceton-d <sub>6</sub>	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Aceton-d <sub>6</sub>	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Aceton-d <sub>6</sub>	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
H <sub>15</sub>	3.59 (t, <i>J</i> = 7.0 Hz, 4 H)	3.85 (t, <i>J</i> = 7.2 Hz, 4 H)	3.95 (t, <i>J</i> = 7.0 Hz, 2 H)	3.88 (t, <i>J</i> = 7.1 Hz, 4 H)	3.95 (t, <i>J</i> = 6.9 Hz, 4 H)	3.90 (t, <i>J</i> = 7.0 Hz, 4 H)	3.79 (t, <i>J</i> = 7.2 Hz, 4 H)
H <sub>21</sub>	-	-	9.84 (s, 1 H)	9.77 (s, 2 H)	7.17-7.21 (m, 2 H)	2.78 (s, 4 H)	2.50 (t, <i>J</i> = 6.1 Hz, 4 H)
H <sub>22</sub>	7.34 (m, 2 H)	6.87 (m, 2 H)	-	-	-	-	1.41 (m, 4 H)
H <sub>23</sub>	7.34 (m, 2 H)	6.87 (m, 2 H)	-	-	-	-	-
H <sub>33</sub>	-	-	4.03 (t, <i>J</i> = 7.1 Hz, 2 H)	-	-	-	-
H <sub>35</sub>	7.80 (br, 1 H)	-	-	-	-	-	-

Alle Verbindungen zeigen die charakteristischen Verschiebungen der Hexylgruppe im aliphatischen Bereich. Die Signale der Phenylenprotonen der Phenothiazin-Triade **136** erscheinen als Singulett bei einer Verschiebung von  $\delta$  7.34. Die Protonen der bithiophenverbrückten Verbindung **141** spalten in ein Multipllett bei  $\delta$  6.87 auf. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des *E*-konfigurierten Phenothiazin-Dimers **146** findet man die Resonanzen der Protonen der Alkenbrücke zwischen  $\delta$  7.17-7.21. Im Gegensatz zur symmetrischen alkinverbrückten Phenothiazin-Diade **145** erhält man für die unsymmetrische alkinverbrückte Phenothiazin-Diade **144** den doppelten Signalsatz. Die Signale der Aldehyd-Protonen erscheinen jeweils als Singulett bei  $\delta$  9.84 für die symmetrische Phenothiazin-Diade **145** bzw. bei  $\delta$  9.77 für die unsymmetrische Phenothiazin-Diade **144**. Die Methylen-Protonen der Alkan-Brücke in den hydrierten Phenothiazin-Diaden **148** und **149** spalten im Fall der ethylenverbrückten Phenothiazin-Diade **148** auf Grund der  $C_i$ -Symmetrie in ein Singulett bei  $\delta$  2.78 auf. Die Protonen der Butylenbrücke von Verbindung **149** ergeben zwei Signale. Die Resonanzen von  $\text{H}_{22}$  erscheinen als Multipllett bei  $\delta$  1.41 und die Protonen  $\text{H}_{21}$  erscheinen als Tripllett bei  $\delta$  2.50.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum findet man bei allen Verbindungen im aliphatischen Bereich die charakteristischen Signale der Hexylketten. Auf Grund der  $C_i$ -Symmetrie der verschiedenen Phenothiazin-Oligomere vereinfacht sich der Signalsatz im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erheblich. In der unsymmetrisch substituierten alkinverbrückten Phenothiazin-Diade **144** findet man im Vergleich zur symmetrischen alkinverbrückten Phenothiazin-Diade **145** den doppelten Signalsatz. Die Signale der Carbonyl-Kohlenstoffatome sind wie erwartet stark tieffeldverschoben bei einer Verschiebung von  $\delta$  190.4.

Alle Verbindungen zeigen im  $\text{FAB}^+$ -Massenspektrum charakteristische Fragmentierungsmuster, die durch die Abspaltung der Hexylkette verursacht werden. Im MALDI-TOF-Massenspektrum von 1,2-Bis[10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl]-ethan (**148**) erscheint bei  $m/z = 592$  der Molekülionenpeak. In den IR-Spektren aller synthetisierten Verbindungen findet man neben den (C=C)-Valenzschwingungen des Phenothiazin-Körpers weitere Absorptionsbanden, die auf die unterschiedlichen Verbrückungen hindeuten. In den IR-Spektren der phenylen- und bithiophenverbrückten Phenothiazin-Verbindung **136** und **141** findet man im Bereich zwischen 1300 und 1600  $\text{cm}^{-1}$  zusätzliche Banden, die den Valenzschwingungen der aromatischen  $\pi$ -Systeme zugeordnet werden können. Die Absorptionsbanden der Valenzschwingungen der Alkinbrücke erscheinen im Bereich zwischen 2700 und 2900  $\text{cm}^{-1}$ .

Von mehreren Verbindungen ist es gelungen Einkristallstrukturanalysen zu erhalten. Einen Vergleich der kristallographischen Daten zeigt Tabelle 3.28 (Nummerierung Abb. 3.90).

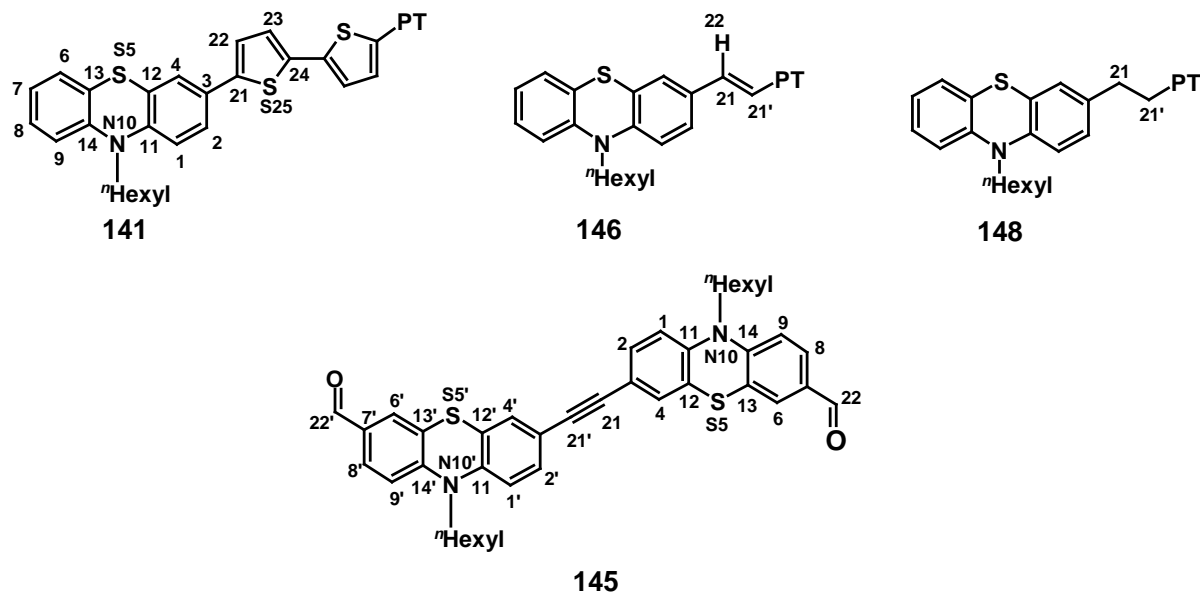


Abb. 3.90: Nummerierung der verbrückten Phenothiazin-Diaden.

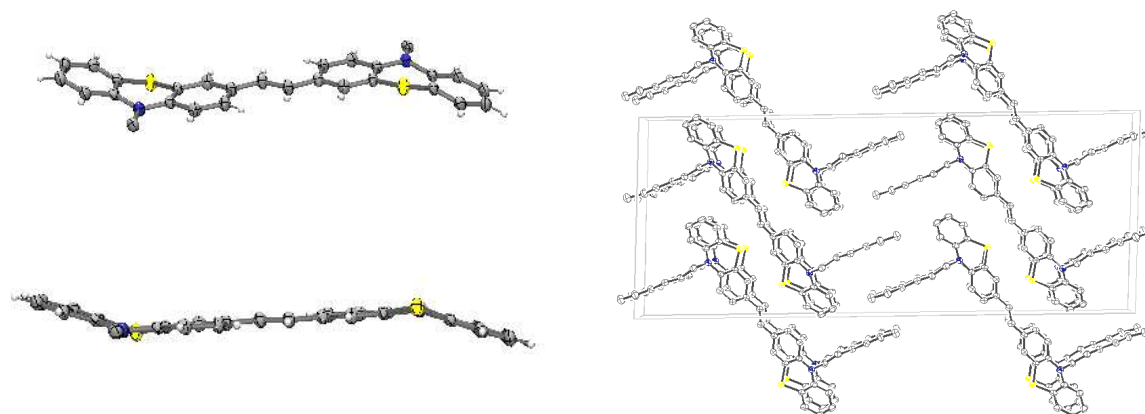
Tabelle 3.28: Zusammenfassung der charakteristischen Kristallstrukturdaten. (Winkel in  $^{\circ}$ , Bindungslängen in  $\text{\AA}$ ).

Nr.	141	146	148	145
<b>Winkel</b>				
$\alpha_{(C-N-C)}$	122.20	122.22	119.21	122.56
<b>C1-C11-N10-C14</b>	157.30	158.28	138.76	154.91
<b>C9-C14-N10-C11</b>	159.23	159.66	139.24	154.87
<b>C4-C12-S5-C13</b>	162.06	159.31	149.06	157.27
<b>C6-C13-S5-C12</b>	162.21	158.63	147.09	156.96
<b>Torsionswinkel</b>				
$\alpha_{C4-C3/C21-C22}$	30.45	2.854	-	-
$\alpha_{C4'-C3'/C22-C21}$	29.54	2.961	-	-
$\alpha_{C23-C24/C24'-C23'}$	179.95	-	-	-
$\alpha_{C4-C3/C21-C21'}$	-	-	73.77	-

Nr.	141	146	148	145
$\alpha$ C4-C3/C21-C21'	-	-	73.77	-
<b>Bindungslängen</b>				
<b>C3-C21</b>	1.547	1.470	1.503	1.431
<b>C24-C24'</b>	1.468	-	-	-
<b>C21-C21'</b>	-	1.329	1.538	1.196

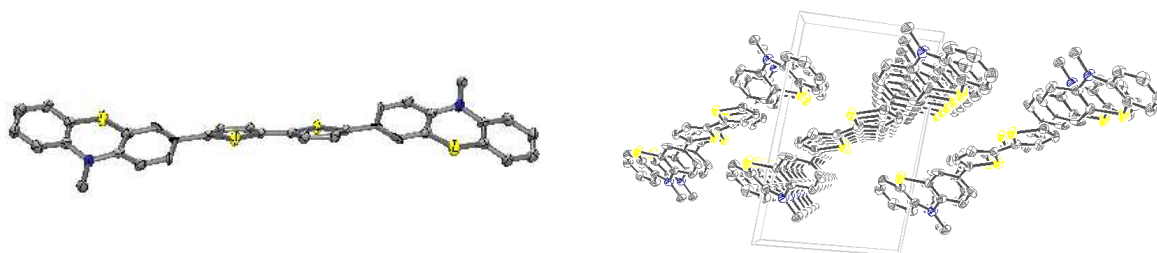
Die Kristallstrukturdaten zeigen eindeutig, dass es im Fall der Phenothiazin-Diaden, die über  $\pi$ -Systeme verbrückt sind, zu einer Planarisierung der Phenothiazin-Körper kommt. Im Vergleich zur alkanverbrückten Phenothiazin-Diade **148** sind die Faltwinkel um  $20^\circ$  größer. Als Ursache der Planarisierungen der Verbindungen **141**, **145**, **146** und **148** kommen zum einen Packungseffekte in Frage, zum anderen könnten auch intrinsische elektronische Effekte die Ursache darstellen.

In der Festkörperstruktur der *E*-konfigurierten Phenothiazin-Diade **146** beträgt der Diederwinkel zwischen der Alkenbrücke und dem Phenothiazin-Grundkörper weniger als  $3^\circ$ . Dadurch kann es zu einer optimalen Überlappung der  $\pi$ -Orbitale der Brückenatome mit den  $\pi$ -Orbitalen der Phenothiazine kommen. Im Kristallgitter kommt es zur regelmäßigen Anordnung der einzelnen Moleküle der Phenothiazin-Diaden **146**. Der Interarylabbstand zwischen den Phenothiazin-Diaden ist kleiner als  $5 \text{ \AA}$ . Die regelmäßige Anordnung könnte somit durch intermolekulare  $\pi$ -Stapelwechselwirkungen zwischen den Phenothiazin-Einheiten verursacht werden (Abb. 3.91).<sup>[142]</sup>



**Abb. 3.91:** Links: ORTEP-Darstellung der *E*-alkenverbrückten Phenothiazin-Diade **146**. Zur besseren Übersicht wurde die Hexylkette um fünf Kohlenstoffatome trunkiert. Rechts: Anordnung der einzelnen Moleküle in der Elementarzelle.

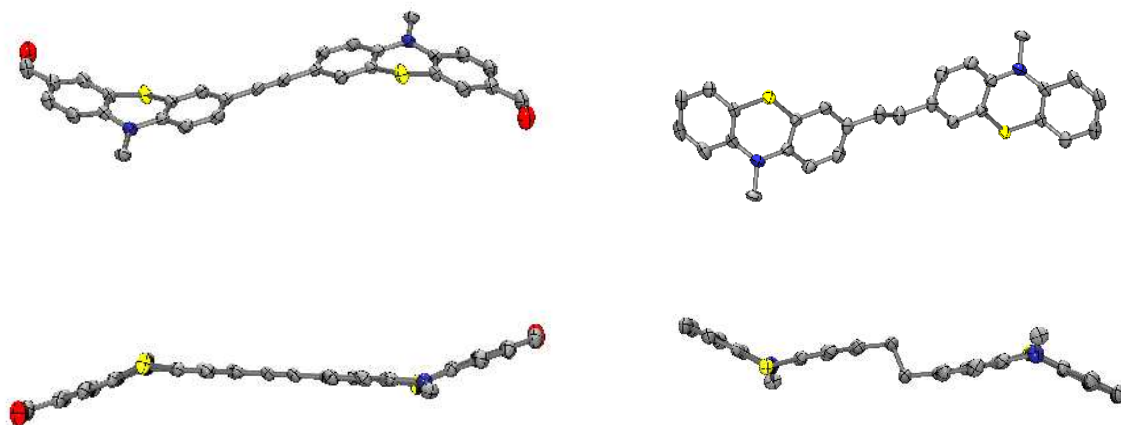
Im bithiophenverbrückten Phenothiazin-System **141** beträgt die Torsion zwischen der Thiophen-Einheit und der Phenothiazin-Einheit fast  $30^\circ$ . Auch hier kommt es im Kristall zu einer regelmäßigen Anordnung der Moleküle zueinander. Allerdings beträgt der Interarylabbstand zwischen den Thiophen-Einheiten  $7.4 \text{ \AA}$  und zwischen den Phenothiazin-Körpern  $9.9 \text{ \AA}$ , wodurch eine  $\pi$ - $\pi$ -Stapelbildung erschwert wird (Abb. 3.92).



**Abb. 3.92:** Links: ORTEP-Darstellung der bithiophenverbrückten Phenothiazin-Diade **141**. Zur vereinfachten Darstellung wurden die Hexylketten um fünf Kohlenstoffatome trunziert. Rechts: Anordnung der einzelnen Moleküle im Kristall.

Der Faltwinkel in der alkinverbrückten Diade **145** entspricht in etwa dem des *E*-konfigurierten Phenothiazin-Alkens **146**. Das Gleiche beobachtet man in der einfach formylierten alkinverbrückten Phenothiazin-Diade **144**. Die Faltwinkel der butadiinverbrückten Phenothiazin-Diade **35** betragen nur  $133.3^\circ$ .<sup>[27]</sup> Zudem sind die beiden Ringe an der Butadiinbrücke in **35** um  $49.4^\circ$  verdrillt. Dagegen liegen die Ringe in den alkinverbrückten Phenothiazin-Diaden **144** und **145** in einer Ebene, wodurch eine  $\pi$ -Delokalisierung begünstigt wird, so dass auch hier zum einen Packungseffekte und zum anderen elektronische Wechselwirkung die Ursache der Planarsierung sein könnten (Abb. 3.93).





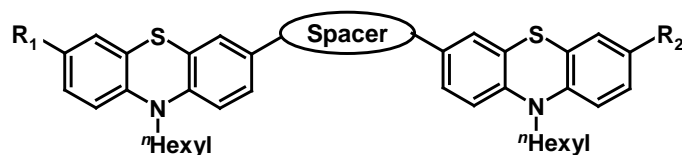
**Abb. 3.93:** ORTEP-Darstellung der alkinverbrückten symmetrischen Phenothiazin-Diade **145** (links) und der ethylenverbrückten Diade **148** (rechts). Zur besseren Übersicht wurden die Hexylketten um fünf Kohlenstoffatome trunziert.

Anhand der Kristallstruktur erkennt man eindeutig, dass in der hydrierten alkanverbrückten Phenothiazin-Diade **148** eine elektronische Kommunikation über die Brückenatome erschwert ist. Ein zusätzlicher Hinweis darauf, dass es zu einer Aufweitung des  $\pi$ -Systems in der alken- und alkinverbrückten Diade **146** und **145** kommt, sind die verkürzten Einfachbindungen zwischen (C3-C21). Dagegen entspricht die Einfachbindung (C3-C21) in der bithiophenverbrückten Diade **141** mit 1.55 Å den üblichen Werten, was mit der Verdrillung zwischen der Thiophen-Einheit und der Phenothiazin-Einheit erklärt werden kann. Dagegen liegen die beiden Thiophen-Einheiten in einer Ebene, so dass eine  $\pi$ -Delokalisierung zwischen den Thiophen-Systemen stattfinden kann und die Einfachbindung zwischen (C24-C24') mit 1.47 Å verkürzt ist.

### 3.19.3 Elektronische Eigenschaften verbrückter Phenothiazin-Oligomere

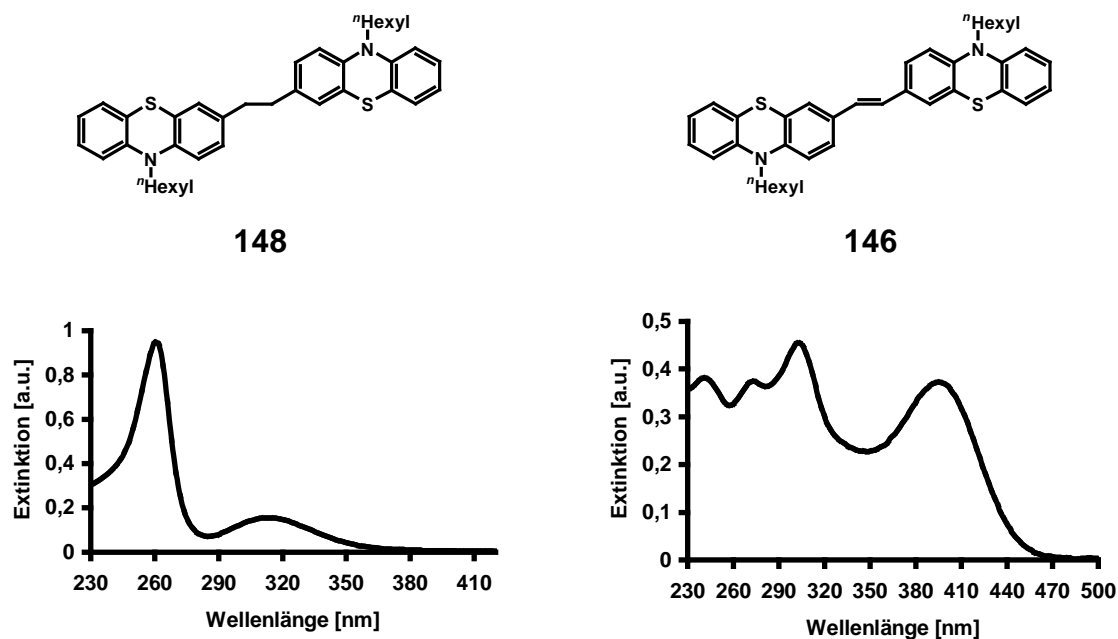
Alle synthetisierten Verbindungen wurden mittels UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie untersucht (Tabelle 3.30). Dabei zeigt sich, dass Phenothiazin-Diaden, die über gesättigte Kohlenwasserstoffbrücken verbunden sind, kaum fluoreszieren.

**Tabelle 3.30:** UV/Vis- und Fluoreszenzdaten (gemessen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 20 °C). Als Standard für die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute (QA) diente Perylen.



Nr.	Spacer	R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub>	Absorption $\lambda_{\text{max}}$ [nm]	Emission $\lambda_{\text{max}}$ [nm]	Stokes Shift <sup>[140]</sup> [cm <sup>-1</sup> ]	QA [%]
150		H, H	270, 324	467	9600	-
136		H, H	266, 326	459	8900	-
151		H, H	245, 258, 321, 390	493	5300	17
141		H, H	250, 266, 338, 418	520	4700	8
35		H, H	273, 293, 370	462	5400	26
145		CHO, CHO	258, 294, 408	527	5500	10
144		CHO, H	294, 352, 398	528	6200	9
146		H, H	242, 274, 304, 396	506	5500	9
148		H, H	260, 314	449	9600	-
149		H, H	260, 314	449	9600	-

Im Vergleich zur alkanverbrückten Phenothiazin-Diade **148** steigt in der alken- und bithiophenverbrückten Phenothiazin-Diade **146** und **141** die Intensität der längstwelligen Absorptionsbande stark an. Dies deutet auf eine ausgedehnte  $\pi$ -Konjugation in den *E*-alken- und bithiophenverbrückten Phenothiazin-Diaden **146** und **141** hin (Abb. 3.94).<sup>[164]</sup>



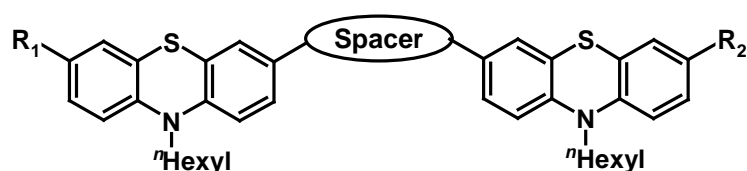
**Abb. 3.94:** Vergleich der UV/Vis-Spektren zwischen der alkanverbrückten Phenothiazin-Diade **148** (links) und *E*-alkenverbrückten Phenothiazin-Diade **146** (rechts) (gemessen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 20 °C).

Im Fall der alkinverbrückten Diaden **144** und **145** ist die  $\pi$ -Konjugation im Vergleich zur *E*-alken- und bisthiophenverbrückten Phenothiazin-Diaden **146** und **141** abgeschwächt, was durch einen hypochromen Effekt der niederenergetischen Bande verdeutlicht wird. Durch Aufweitung der  $\pi$ -Konjugation verschiebt sich zudem das längstwellige Absorptionsmaximum der alkinverbrückten Diaden, **144** und **145**, und *E*-konfigurierten alkenverbrückten Phenothiazin-Verbindung **146** bathochrom. Durch Einführung der elektronenziehenden Formylgruppe wird das Absorptionsmaximum im Vergleich zur unsubstituierten alkinverbrückten Phenothiazin-Diade **35** zusätzlich bathochrom verschoben.<sup>[27]</sup> Wie schon von C. Krämer beobachtet, wird die Quantenausbeute durch Einführung von Formylgruppen erniedrigt.<sup>[27]</sup> Dieser Trend wird durch die geringen Quantenausbeuten in den formylierten alkinverbrückten Phenothiazin-Diade **144** und **145** bestätigt. Trotz des ausgedehnten  $\pi$ -Systems in der *E*-alkenverbrückten Phenothiazin-Diade **146** ist die Quantenausbeute mit 9 % gering. In der phenylenverbrückten Triade **136** kommt es nicht zur Aufweitung des konjugierten Systems, wie durch das kurzwellige Absorptionsmaximum verdeutlicht wird. Dies geht einher mit der Orthogonalisierung der Phenothiazin-Einheiten zu den Phenylringen. Im Vergleich zur phenylenverbrückten Triade **150**, in der alle Phenothiazine am Stickstoffatom hexyliert sind, kann keine Verschiebung der Absorptionsbanden beobachtet werden. In der bisthiophenverbrückten Diade **141** kommt es

im Vergleich zur thiophenverbrückten Diade **151**<sup>[27]</sup> zu einer bathochromen Verschiebung des längstwelligsten Absorptionsmaximums, was mit dem Vorhandensein von zwei Chromophoren in der Brücke erklärbar ist. Auf Grund des Schweratomeffekts ist die Quantenausbeute von **141** ebenfalls gering. Die Absorptionsbanden der alkanverbrückten Phenothiazin-Diaden **148** und **149** liegen im gleichen Bereich, in dem die Absorptionsbanden von unsubstituiertem *N*-Alkyl-Phenothiazin mit  $\lambda = 254, 310 \text{ nm}$ <sup>[46]</sup> liegen. Dies lässt den Schluss zu, dass die Phenothiazin-Einheiten in den alkanverbrückten Diaden **148** und **149** elektronisch völlig entkoppelt sind. Allen Verbindungen ist gemeinsam, dass sich Absorptions- und Emissionsspektrum fast nicht überlagern, wobei die Stokes Shifts in den elektronisch völlig entkoppelten Systemen am größten sind.

Cyclovoltammetrische Experimente geben zusätzlich Aufschluss darüber, ob eine elektronische Kommunikation zwischen den Phenothiazin-Einheiten stattfindet. In allen über  $\pi$ -Systeme verbrückten Phenothiazin-Oligomeren findet eine sukzessive Oxidation der Phenothiazin-Einheiten statt (Tabelle 3.31).

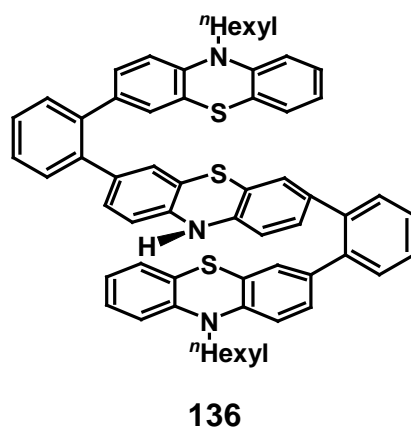
**Tabelle 3.31:** Cyclovoltammetrische Daten der unterschiedlich verbrückten Phenothiazin-Oligomere aufgenommen in einer 0.1 M Lösung von  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, vs. Ag/AgCl, bei  $\nu = 100 \text{ mV}$  und  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .



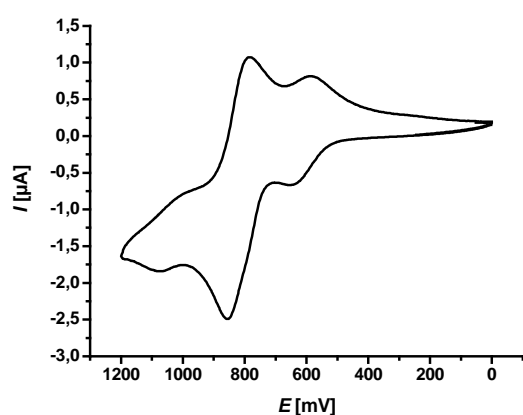
Nr.	Spacer	$R_1, R_2$	$E_{1/2}^{0/+1}$ [mV]	$E_{1/2}^{+1/+2}$ [mV]	$E_{pa}^{+1/+2}$ [mV]	$E_{pa}^{+2/+3}$ [mV]	$E_{pc}^{+1/+3}$ [mV]	$E_{1/2}^{0/+2}$ [mV]	$E_{1/2}^{0/+3}$ [mV]	$K_{sem}$
<b>150</b>		H, H	-	-	-	-	-	-	693	-
<b>136</b>		H, H	489	-	640	689	706	-	-	-
<b>151</b>		H, H	649	758	-	-	-	-	-	75
<b>141</b>		H, H	651	713	-	-	-	-	-	8

Nr.	Spacer	R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub>	$E_{1/2}^{0/+1}$ [mV]	$E_{1/2}^{+1/+2}$ [mV]	$E_{pa}^{+1/+2}$ [mV]	$E_{pa}^{+2/+3}$ [mV]	$E_{pc}^{+1/+3}$ [mV]	$E_{1/2}^{0/+2}$ [mV]	$E_{1/2}^{0/+3}$ [mV]	K <sub>sem</sub>
35		H, H	731	843	-	-	-	-	-	84
145		CHO, CHO	887	1001	-	-	-	-	-	92
144		CHO, H	740	962	-	-	-	-	-	6630
146		H, H	608	709	-	-	-	-	-	54
148		H, H	-	-	-	-	-	661	-	-
149		H, H	-	-	-	-	-	643	-	-

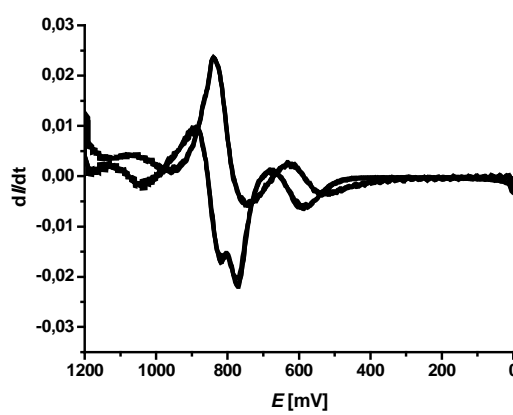
Vergleicht man die cyclovoltammetrischen Daten der phenylenverbrückten Verbindungen **150** und **136**, wird die Vermutung bestätigt, dass die Phenothiazin-Einheiten elektronisch entkoppelt sind. Zuerst erfolgt die Oxidation des inneren Phenothiazins bei einem Potential von  $E_{1/2}^{0/+1} = 489$  mV. In unsubstituierten Phenothiazin-Derivaten liegt die Energie des HOMOs im Vergleich zu *N*-alkylierten Phenothiazin-Derivaten höher.<sup>[165]</sup> Dies erklärt, dass die Oxidation zuerst aus dem inneren unsubstituierten Phenothiazin erfolgt. Die stark kathodische Verschiebung des Oxidationspotentials im Vergleich zu unsubstituiertem 10*H*-Phenothiazin (**20**) mit  $E_{1/2}^{0/+1} = 624$  mV<sup>[46]</sup> kann durch den elektronenschiebenden Effekt der benachbarten Phenylringe erklärt werden. Die darauffolgende Oxidation zum Dikation und Trikation erfolgt sukzessiv. Die Oxidation zum Dikation erfolgt bei  $E_{pa}^{+1/+2} = 640$  mV und die Oxidation zum Trikation bei  $E_{pa}^{+2/+3} = 689$  mV. Die Reduktion zum Radikalkation erfolgt dagegen gleichzeitig. Die sukzessive Oxidation kann dadurch erklärt werden, dass die zusätzliche Übertragung positiver Ladung auf das Radikalkation auf Grund elektrostatischer Abstoßungen erschwert ist. Die Oxidation zum Trikation erfolgt beim gleichen Potential wie die Oxidation zum Trikation in der phenylenverbrückten Triade **150** (Abb. 3.95). Dies zeigt, dass die äußeren Phenothiazin-Einheiten nicht zur Stabilisierung des Radikalkations beitragen.



a)

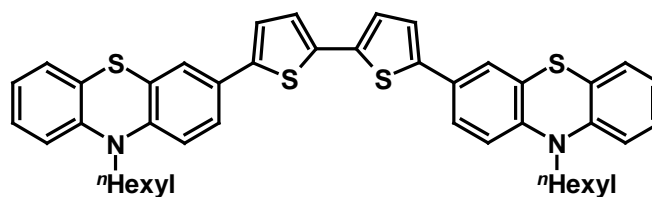


b)



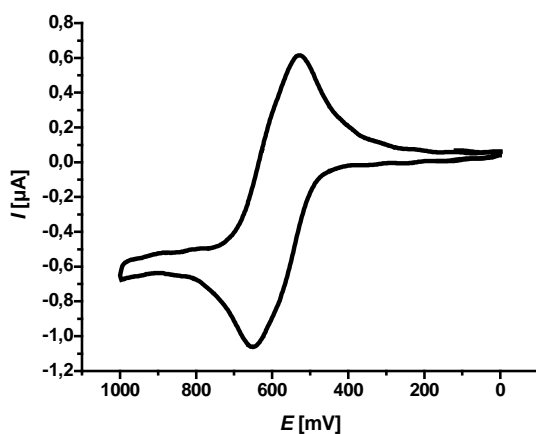
**Abb. 3.95:** a) Cyclovoltammogramm von **136** in einer 0.1 M Lösung von  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, vs. Ag/AgCl, bei  $v = 100$  mV und  $20^\circ\text{C}$ . b) Funktion nach Konvolution mit einer  $1/\sqrt{t}$ -Funktion.

In der bithiophenverbrückten Diade **141** kommt es im Vergleich zur thiophenverbrückten Diade **151** nur noch zu einer schwachen elektronischen Kommunikation zwischen den Phenothiazin-Körpern. Mit Hilfe der Konvolutionsmethode können die beiden separaten Oxidationsprozesse bestimmt werden (Abb. 3.96).

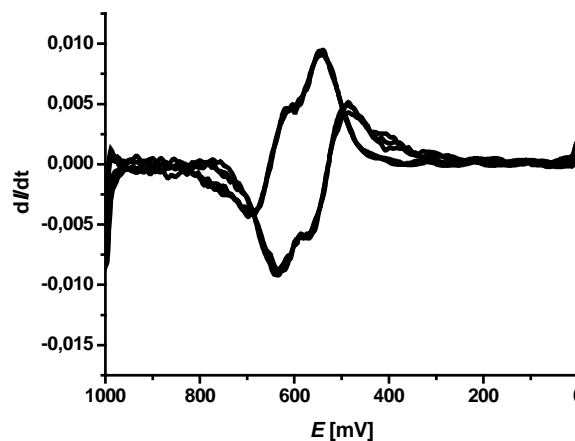


141

a)

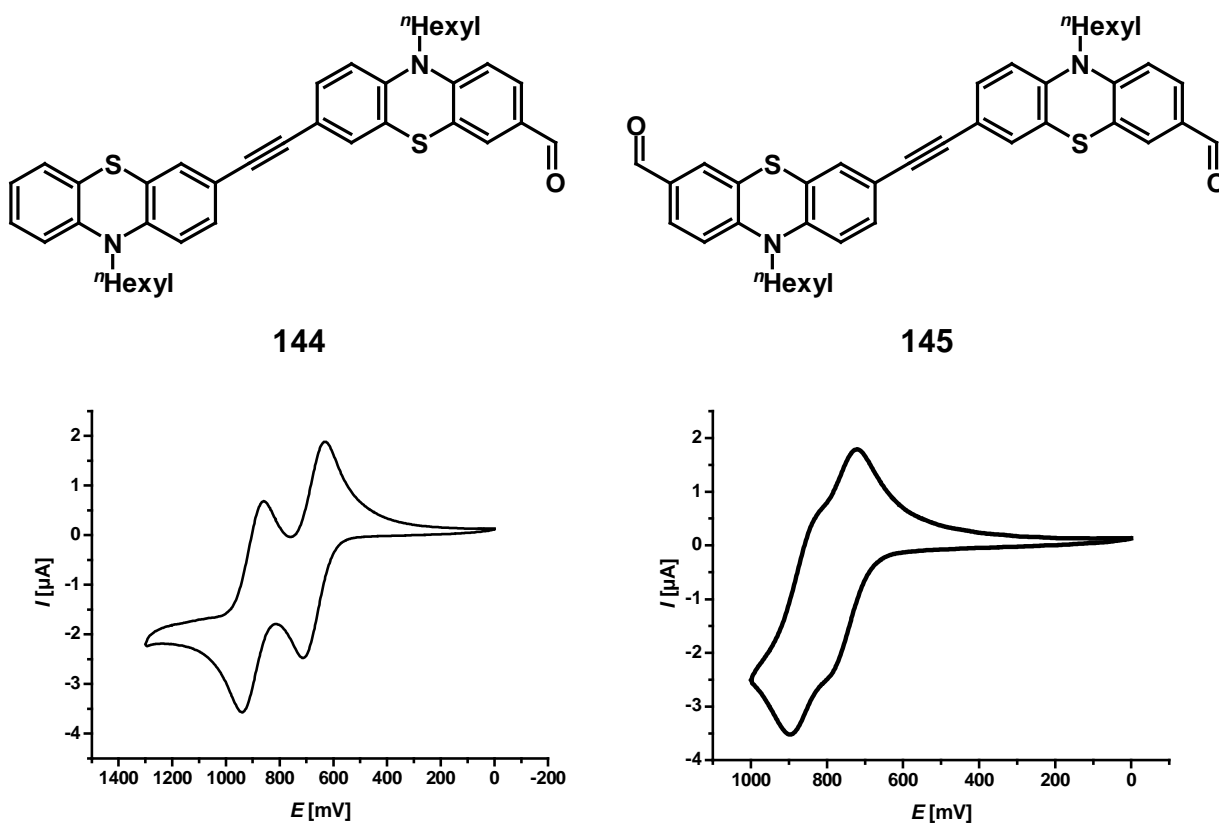


b)



**Abb. 3.96:** a) Cyclovoltammogramm von **141** in einer 0.1 M Lösung von  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, vs. Ag/AgCl, bei  $v = 100 \text{ mV}$  und  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . b) Funktion nach Konvolution mit einer  $1/\sqrt{t}$ -Funktion.

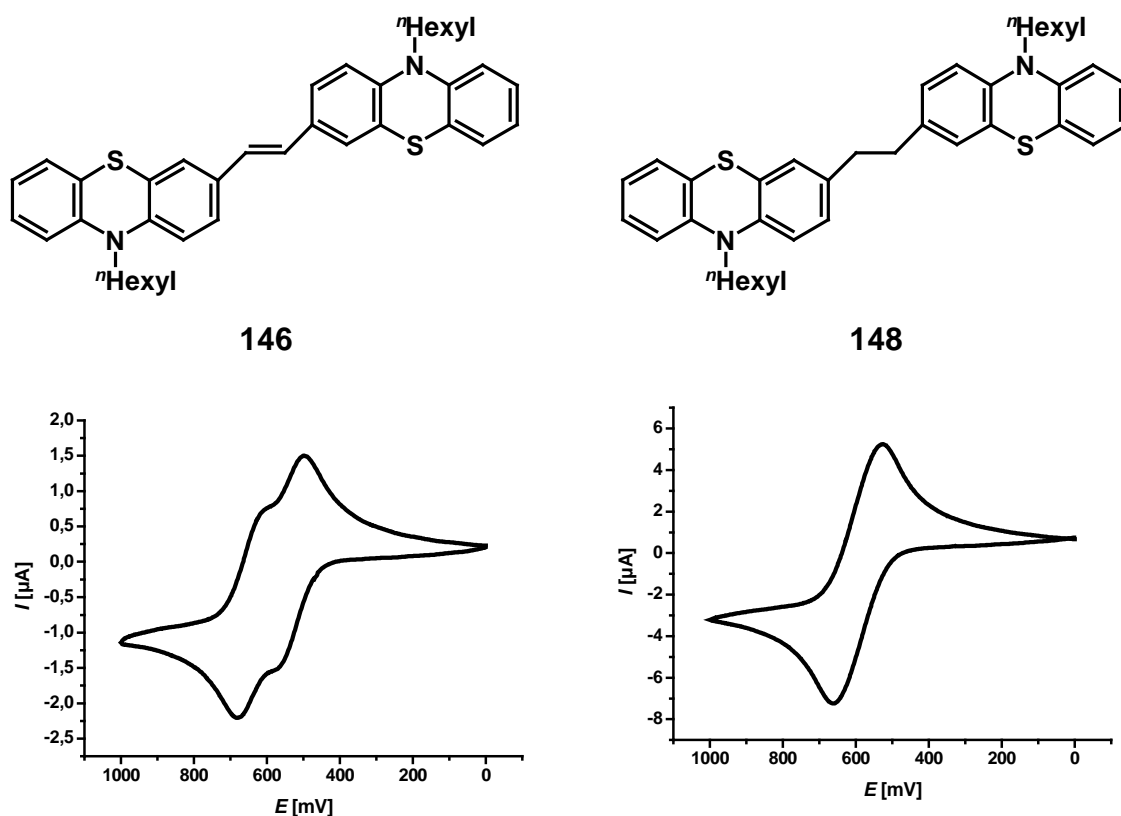
Das Oxidationspotential zur Bildung des Radikalkations entspricht dem Potential der thiophenverbrückten Diade **151**. Dagegen ist die Oxidation zum Dikation um 40 mV erleichtert. Dies geht einher mit der schwächeren Delokalisierung des gebildeten Radikalkations und der daraus folgenden schwächeren Stabilisierung. Zwischen den beiden Halbstufenpotentialen beträgt die Differenz nur  $\Delta E = 60 \text{ mV}$ , so dass sich beide Oxidationsprozesse überlagern. Wie schon von *C. Krämer* gezeigt wurde, findet die Oxidation in der unsubstituierten alkinverbrückten Diade **35** sukzessiv statt. Dies zeigt, dass beide Phenothiazin-Einheiten elektronisch gekoppelt sind. Die nacheinander folgenden Redoxpotentiale der zweifach formylierten Diade **145** sind im Vergleich zur unsubstituierten Diade **35** um ca. 150 mV anodisch verschoben, was durch den elektronenziehenden Effekt der Aldehydgruppen verursacht wird. In der einfach formylierten Phenothiazin-Diade **144** kommt die große Differenz zwischen den beiden Halbstufenpotentialen von  $\Delta E = 222 \text{ mV}$  durch die unsymmetrische Substitution der Phenothiazin-Diade zu Stande (Abb. 3.97). In diesem Fall wird zuerst die unsubstituierte und anschließend die elektronenärmere formylierte Phenothiazin-Einheit oxidiert.



**Abb. 3.97:** Cyclovoltammogramme von **144** und **145** in einer 0.1 M Lösung von  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, vs. Ag/AgCl, bei  $\nu = 100 \text{ mV}$  und  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Die Erstoxidation von **144** erfolgt schon bei einem Potential von  $E_{1/2}^{0/+1} = 740 \text{ mV}$ . Dies entspricht in etwa dem Wert, den man für die unsubstituierte alkinverbrückte Diade **35** findet. Die anschließende Oxidation zum Dikation ist durch die Formylgruppe wieder stark anodisch verschoben und erfolgt bei  $E_{1/2}^{+1/+2} = 962 \text{ mV}$ . Für die zweifach formylierte alkinverbrückte Phenothiazin-Diade **145** berechnet man eine Komproportionierungskonstante  $K_{\text{sem}}$  von 92, wodurch die Stabilisierung der radikalkationischen Zwischenstufe widerspiegelt wird. In der alkenverbrückten Phenothiazin-Diade **146** kommt es ebenfalls zu einer sukzessiven Oxidation der Phenothiazine. Im Vergleich zur alkinverbrückten Diade **35** kommt es zu einer stärkeren Separierung der beiden Oxidationsprozesse (Abb. 3.98).

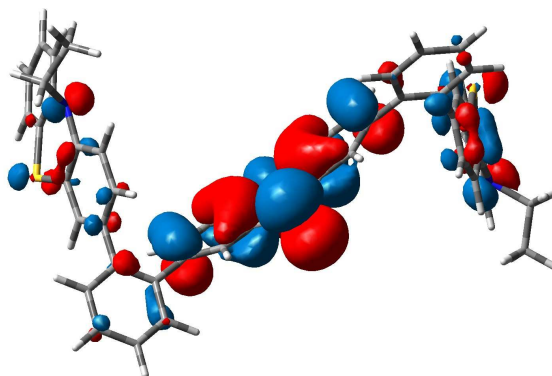




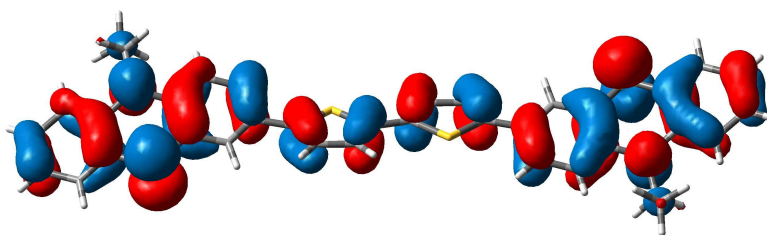
**Abb. 3.98:** Cyclovoltammogramm von **146** (links) und **148** (rechts) in einer 0.1 M Lösung von  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, vs. Ag/AgCl, bei  $v = 100$  mV und 20 °C.

Die Differenz der Halbstufenpotentiale im Cyclovoltammogramm der alkenverbrückten Diade **146** beträgt  $\Delta E = 101$  mV. Dies bestätigt die elektronische Kopplung zwischen beiden Phenothiazinen. Die kathodische Verschiebung des Redoxpotentials kann durch die Substitution der Alkin- durch die Alkenbrücke erklärt werden. Dadurch werden die stark elektronenziehenden  $sp$ -hybridisierten Kohlenstoffatome durch  $sp^2$ -hybridisierte Kohlenstoffatome ersetzt. Die Berechnung der Grenzorbitale von Verbindung **136** stützt die Vermutung, dass die Entfernung des ersten Elektrons aus dem HOMO erfolgt, das auf der zentralen Phenothiazin-Einheit lokalisiert ist (Abb. 3.99). In allen Phenothiazin-Diaden **141**, **145** und **146** unterstützt die Gestalt der Grenzorbitale die Vermutung, dass die Erstoxidation aus der über das ganze Molekül verteilten Elektronendichte erfolgt. Dies zeigt, dass bereits im Grundzustand eine intramolekulare elektronische Kopplung beider Phenothiazin-Einheiten besteht (Abb. 3.99).

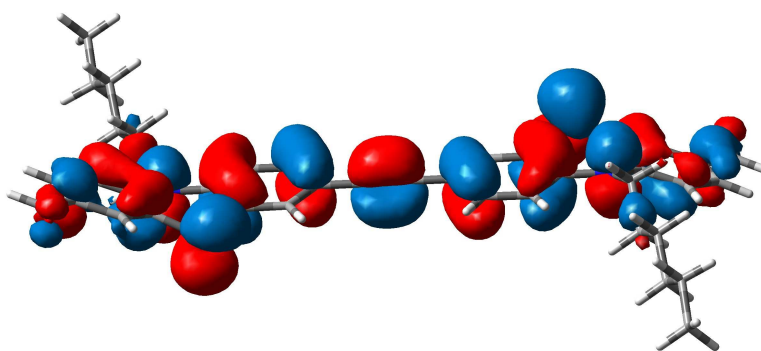
136\*



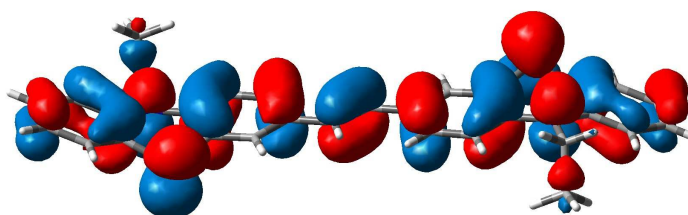
141



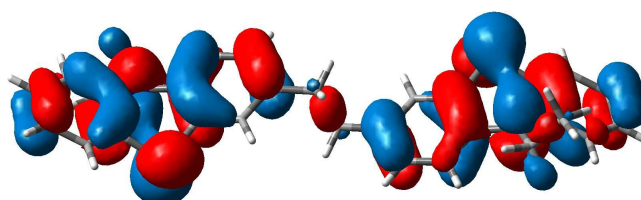
145



146



148



\* Strukturoptimierung mit PM3<sup>[153]</sup>

**Abb. 3.99:** Grenzorbitale (HOMO) für Verbindung **136**, **141**, **145**, **146** und **148** (B3LYP/631G+(d,p)).<sup>[153]</sup>

Wie oben erwähnt sind die Phenothiazin-Körper der alkanverbrückten Diaden **148** und **149** elektronisch entkoppelt. Im Cyclovoltammogramm findet die Oxidation beider Phenothiazine gleichzeitig statt. Bei Betrachtung der Grenzorbitale von Verbindung **148** wird ersichtlich, dass in diesem Fall eine Delokalisierung der Elektronendichte über beide Phenothiazin-Einheiten erschwert ist (Abb. 3.99). Ein Vergleich der Erstoxidationspotentiale mit den HOMO-Energien zeigt Tabelle 3.32.

**Tabelle 3.32:** Vergleich der berechneten HOMO-Energien (B3LYP/6-31G+(d,p)) mit den Erstoxidationspotentialen.

Nr.	<b>141</b>	<b>145</b>	<b>146</b>	<b>136</b>	<b>148</b>
<b>HOMO [eV]</b>	-4.91	-5.20	-4.72	-4.99	-5.50
$E_{1/2}^{0/+1}$ [mV]	651	887	608	489	661

Für Verbindung **141**, **145** und **146** lässt sich ein direkter Zusammenhang zwischen dem Erstoxidationspotential und der HOMO-Energie erkennen. Mit abnehmender HOMO-Energie verschiebt sich das Erstoxidationspotential anodisch. Die Ergebnisse von Verbindung **136** und **148** können nicht direkt mit den berechneten und gemessenen Ergebnissen von Verbindung **141**, **145** und **146** korreliert werden, da es sich bei Verbindung **136** und **148** zum einen um elektronisch unterschiedliche Spacer-Einheiten handelt und zum anderen in Verbindung **136** und **148** elektronisch entkoppelte Systeme vorliegen.

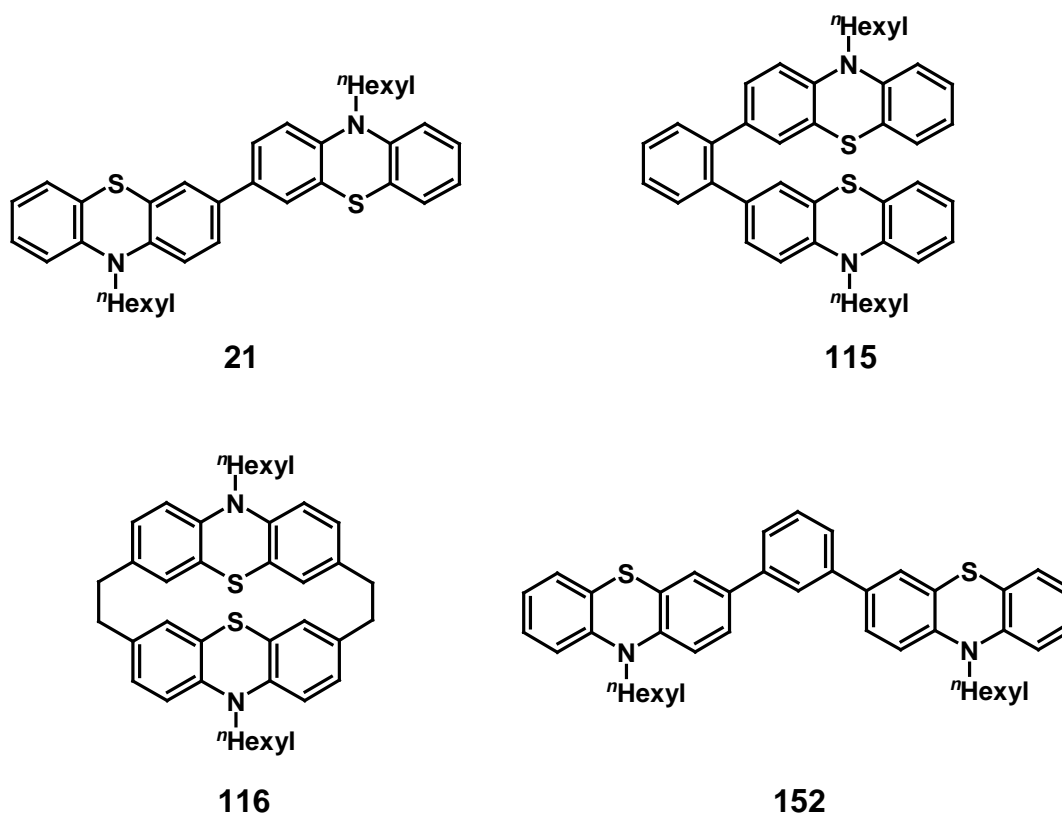
Anhand dieser Untersuchungen wird deutlich, dass durch den Einsatz unterschiedlich verbrückender  $\pi$ -Systeme und Substitution am PhenothiazinGrundkörper die elektronischen Eigenschaften gezielt modifiziert werden können. Als elektronisch kommunizierende Brücken können Alkin- oder Alkenbrücken verwendet werden. In der bistiophenverbrückten Diade **141** erfolgt die Kommunikation zwischen den Phenothiazin-Einheiten nur noch schwach. Eine elektronische Kommunikation kann man durch alkan- oder *o*-phenylenverbrückte Systeme vermeiden.

## 3.20 Phenothiazin-Radikalkationen

Wie von *C. Krämer* durch spektroelektrochemische Experimente gezeigt, kommt es während der elektrochemischen Oxidation zur Ausbildung radikalkationischer Zwischenstufen. Während des CV-Experiments kann man im UV/Vis-Spektrum das Ansteigen von zusätzlichen Absorptionsbanden im langwelligen Bereich zwischen 500 und 900 nm beobachten.<sup>[27]</sup> In der Literatur wird beschrieben, dass die gezielte Synthese radikalkationischer Phenothiazin-Verbindungen elektrochemisch oder durch den Einsatz von Oxidationsmitteln erfolgen kann.<sup>[166]</sup> Mittels ESR- und UV/Vis-Spektroskopie kann man einen Einblick in die elektronische Struktur der synthetisierten Radikalkation-Salze erhalten.

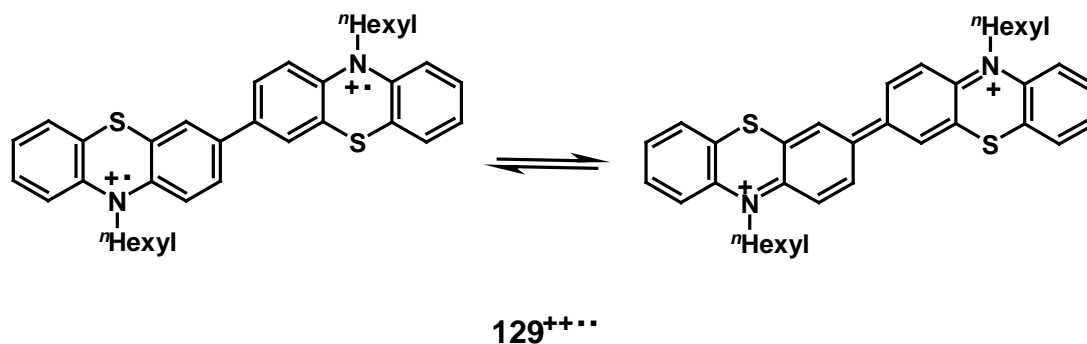
### 3.20.1 Synthese verschiedener Radikalkation-Salze

Die chemische Oxidation verschiedener Phenothiazin-Verbindungen gelingt mit Antimonpentachlorid als Oxidationsmittel. Folgende Phenothiazin-Verbindungen wurden umgesetzt (Abb. 3.100).



**Abb. 3.100:** Mit Antimonpentachlorid umgesetzte Phenothiazin-Verbindungen.

Die Phenothiazin-Diade **21** wurde schon von C. Krämer synthetisiert und im spektroelektrochemischen Experiment näher untersucht.<sup>[27]</sup> Dabei stellt sich die Frage, ob es sich bei der bis(radikalkationischen) Zwischenstufe, um eine Triplett- oder eine chinoide Singulett-Struktur handelt (Abb. 3.101).



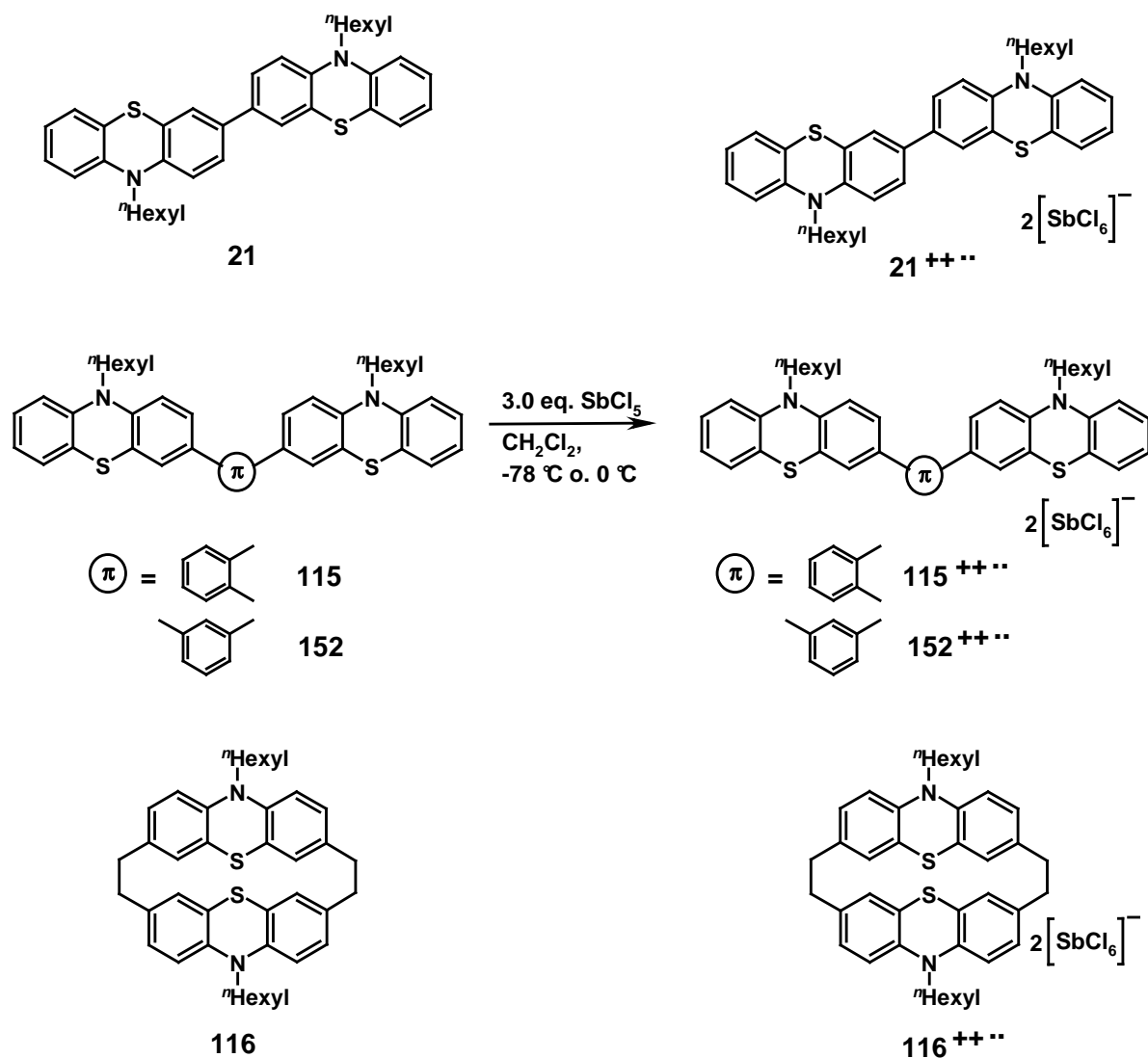
**Abb. 3.101:** Mögliche elektronische Zustände der bis(radikalkationischen) Spezies von **21**.

In den *o*- und *m*-phenylenverbrückten Diaden **115** und **152** liegen auf Grund der cyclovoltammetrischen Befunde elektronisch entkoppelte Systeme vor.<sup>[124]</sup> Die Untersuchung der Dikationen soll Aufschluss darüber geben, ob die resultierenden Gesamtspins parallel oder antiparallel ausgerichtet sind.

Schließlich soll die Oxidation des ethylenverbrückten Phenothiazinophans **116** einen Einblick in die elektronische Struktur der radikalkationischen Zwischenstufen cyclischer Phenothiazin-Verbindungen eröffnen. In allen Verbindungen sollte es als Folge der Oxidation zu einer Planarisierung der Phenothiazin-Struktur kommen.<sup>[62]</sup>

### 3.20.2 Strukturaufklärung und elektronische Eigenschaften der radikalkationischen Phenothiazin-Verbindungen

Nach Zugabe der ersten Tropfen einer 1.0 M Antimonpentachlorid-Lösung kommt es zu einer intensiven Farbveränderung. Die zuvor farblosen Lösungen verfärben sich tief schwarz. Durch Verdünnen der einzelnen Lösungen erkennt man, dass jede Verbindung in Lösung charakteristisch gefärbt ist (Abb. 3.102).

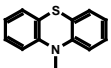
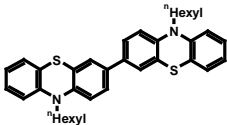
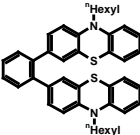
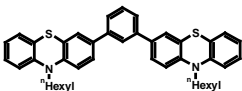
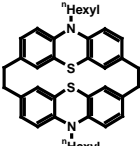


**Abb. 3.102:** Synthese der Phenothiazin-Radikalkationen-Salze.

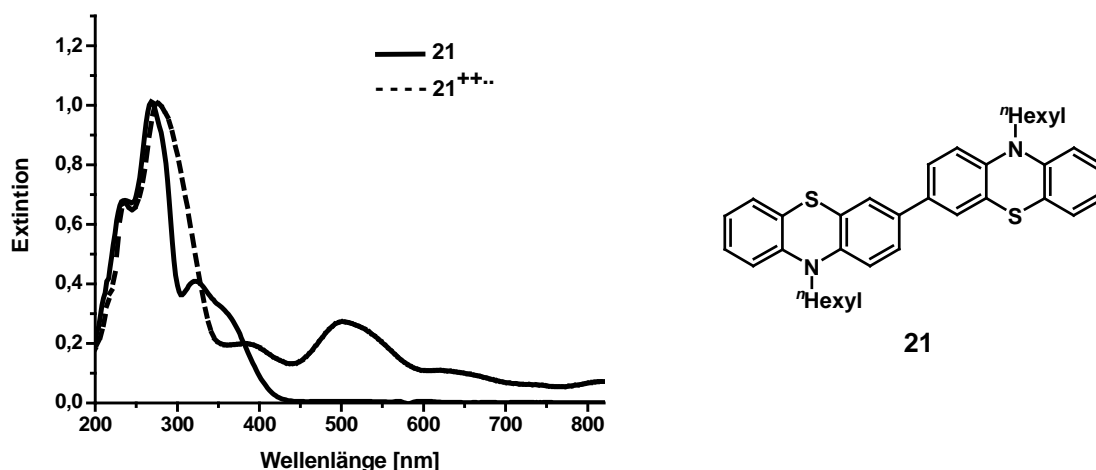
Sowohl die massenspektrometrische Analyse als auch die Elementaranalyse zeigen eindeutig die Synthese der bis(radikalkationischen) Phenothiazin-Verbindungen.

Im Vergleich zu den neutralen Referenzverbindungen erscheinen im UV/Vis-Spektrum der dikationischen Verbindungen zusätzliche Banden im sichtbaren Bereich zwischen 400 und 800 nm (Tabelle 3.33).

**Tabelle 3.33:** Vergleich der UV/Vis-Daten der neutralen und bis(radikalkationischen) Phenothiazin-Spezies (gemessen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 20 °C).

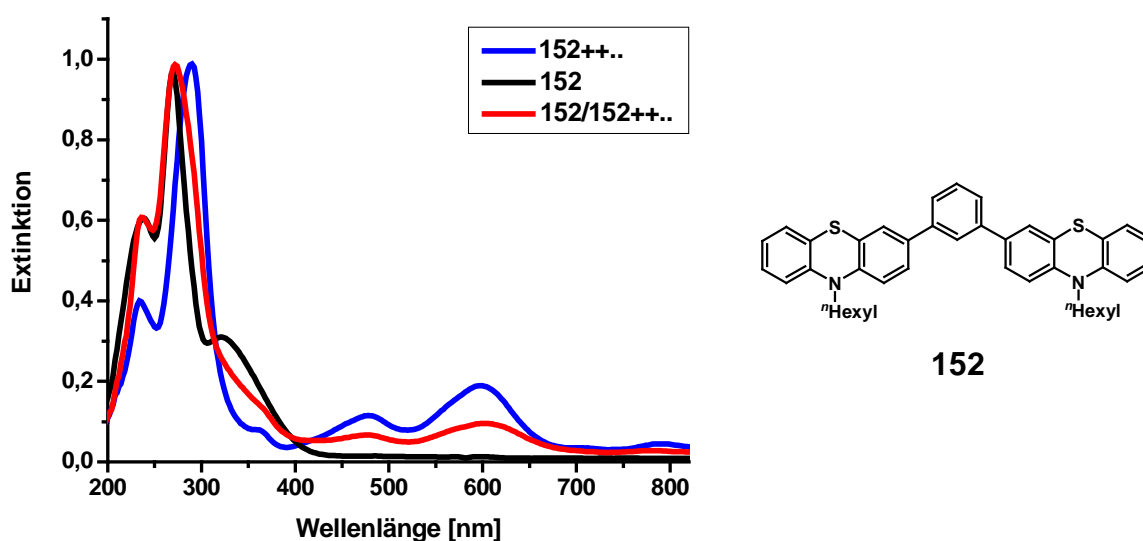
Nr.	Verbindung	neutral	$\chi^{++\cdot}$
47 <sup>[61]</sup>		255, 316	272, 320, 437, 519
21		236, 268, 280, 322, 356	276, 294, 340, 366, 498, 660, 714
115		264, 320	288, 361, 487, 598, 790
152		238, 270, 320	238, 280, 352, 476, 562, 776
116		256, 310	272, 337, 550

Wie schon von *C. Krämer* durch spektroelektrochemische Experimente gezeigt werden konnte, kann die Oxidation zum Bis(radikalkation) während des CV-Experiments mit Verbindung **21** durch das Anwachsen von Absorptionsbanden im langwelligen Bereich beobachtet werden.<sup>[27]</sup> Neben einer starken Bande bei  $\lambda = 498$  nm werden zusätzliche schwächere Banden bei 738 und 810 nm und eine ausgeprägte Schulter bei 606 nm beobachtet. Die gezielte Oxidation der Phenothiazin-Diade **21** zum Bis(radikalkation) kann anhand des UV/Vis-Spektrums nachgewiesen werden. Hier erscheint bei  $\lambda = 498$  nm eine ausgeprägte Absorptionsbande und bei  $\lambda = 660$  und 714 nm schwächere Banden im langwelligen Bereich. Einen direkten Vergleich zwischen den UV/Vis-Spektren der Neutral- und bis(radikalkationischen) Verbindung **21** zeigt Abb. 3.103.



**Abb. 3.103:** Vergleich der UV/Vis-Spektren zwischen Neutral- und bis(radikalkationischer) Phenothiazin-Verbindung **21**.

Auch die oxidierten *o*- und *m*-phenylenverbrückten Phenothiazin-Diaden **115<sup>++</sup>** und **152<sup>++</sup>** und das ethylenverbrückte Phenothiazinophan **116<sup>++</sup>** zeigen im UV/Vis-Experiment charakteristische Banden im langwelligeren Bereich, was darauf hindeutet, dass auch in diesen Fällen bis(radikalkationische) Spezies vorliegen. Wird eine 1:1-Mischung aus Neutralverbindung **152** und bis(radikalkationischer) Phenothiazin-Verbindung **152<sup>++</sup>** im UV/Vis-Experiment untersucht, kann lediglich eine Superposition der Spektren und keine neuen charakteristischen Banden beobachtet werden (Abb. 3.104). Hier kommt es vermutlich wegen der sehr kleinen Komproportionierungskonstante nicht zur Ausbildung einer mixed-valence-Verbindung kommt.

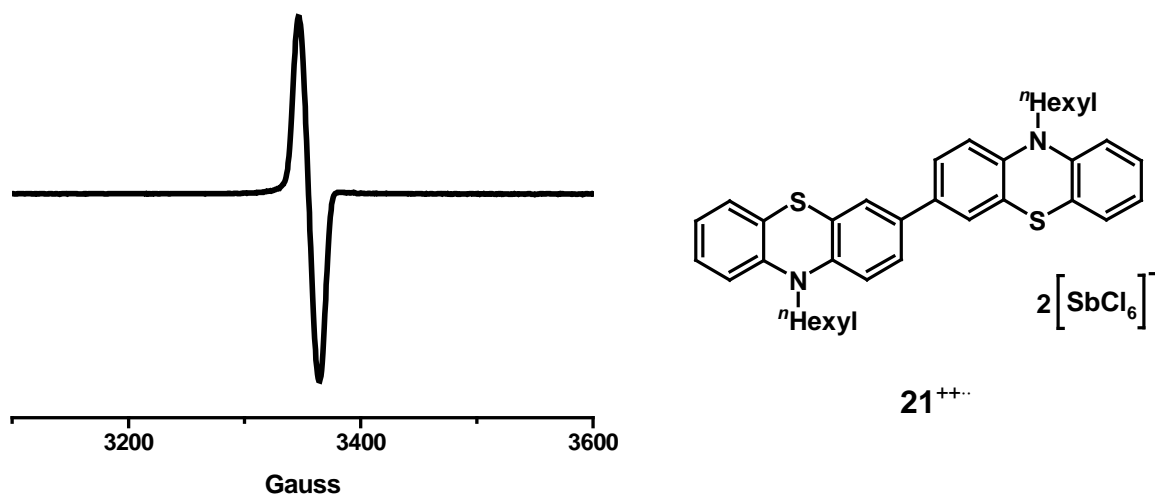


**Abb. 3.104:** Vergleich zwischen UV/Vis-Spektrum der *m*-phenylenverbrückten Phenothiazin-Diade **152**, bis(radikalkationischen) Verbindung **152<sup>++</sup>** und einer 1:1-Mischung aus Neutralverbindung **152** und Bis(radikalkation) **152<sup>++</sup>**.



Alle Verbindungen wurden ESR-spektroskopisch untersucht. Mit Hilfe der ESR-Spektroskopie kann man Aussagen über die Struktur der Radikale treffen. Das Konzept dieser Messmethode beruht auf der Messung des magnetischen Moments eines Elektrons. Die wichtigsten Werte, die man aus dem ESR-Spektrum erhält sind zum einen der g-Faktor und zum anderen die Hyperfeinaufspaltung (HFS), wobei der g-Faktor des Elektrons  $g_e = 2.00232$  beträgt. Der g-Wert des einzelnen Radikals ist jeweils abhängig von der Struktur der untersuchten Probe und stellt somit einen charakteristischen Wert dar. Im ESR-Spektrum entspricht der g-Faktor dem Spektrenschwerpunkt. Die Hyperfeinaufspaltung kommt durch die Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen mit dem Kernspin zustande. Die HFS besteht aus zwei Anteilen. Der isotrope Teil resultiert aus der Kontaktwechselwirkung und gibt Auskunft über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am Kern. Er wird auch als Fermikontakt-Wechselwirkung bezeichnet. Der zweite Anteil besteht aus der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment des Elektrons und dem Kernspin. Auf Grund des anisotropen Charakters der Dipol-Dipol-Wechselwirkung spielt sie bei ESR-Messungen in Lösung kaum eine Rolle.<sup>[167]</sup>

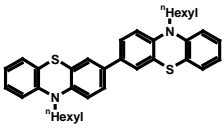
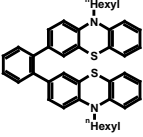
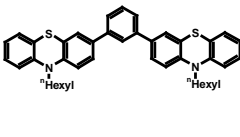
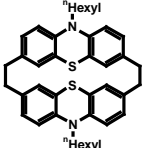
Alle dargestellten Bis(radikalkation)-Salze weisen bei Raumtemperatur im ESR-Spektrum ein einziges breites isotropes Signal ohne Hyperfeinaufspaltung auf. Exemplarisch ist das Spektrum von Verbindung **21**<sup>++</sup> dargestellt (Abb. 3.105).



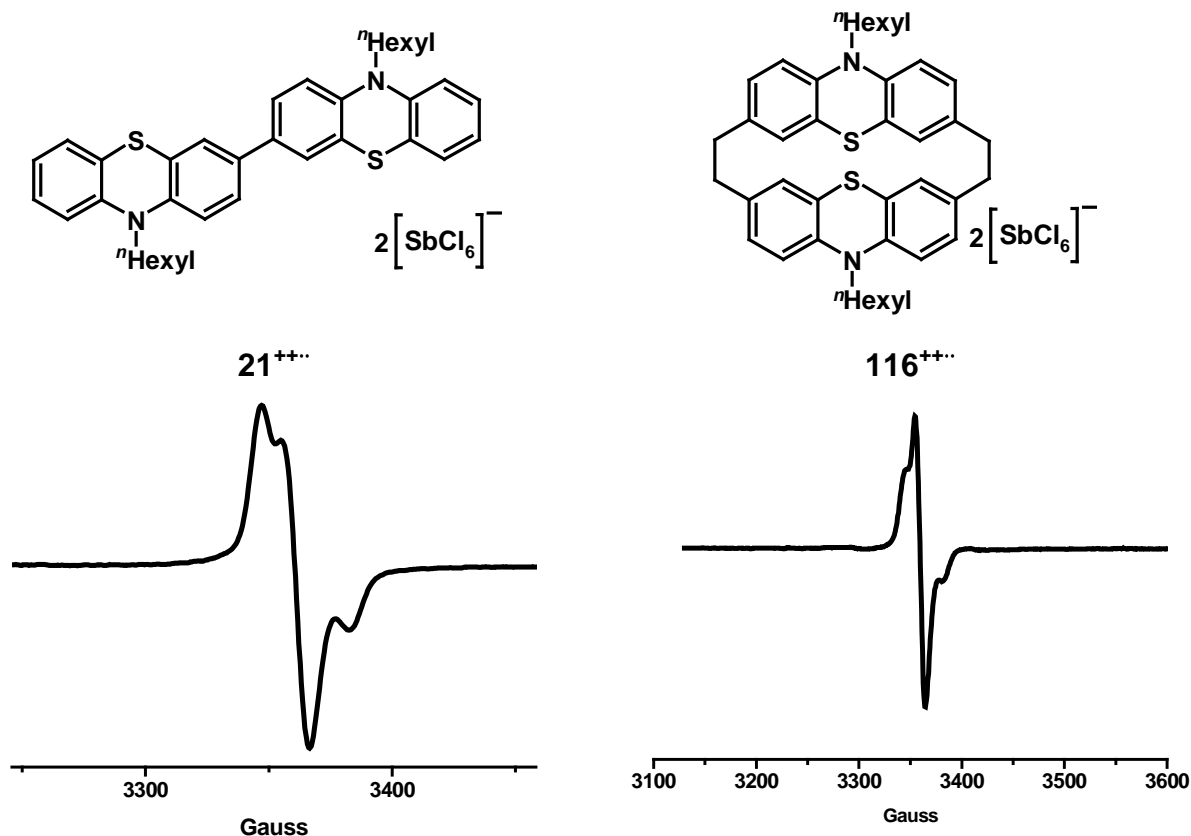
**Abb. 3.105:** ESR-Spektrum von Verbindung **21**<sup>++</sup> (gemessen in THF (abs.) bei 27 °C).

Die breiten Signale im ESR-Spektrum deuten allerdings auf eine Einhüllende einer Hyperfeinaufspaltung hin, die bei Raumtemperatur nicht aufgelöst werden kann. Die g-Werte lassen sich aus den ESR-Spektren ermitteln und besitzen den für organische Radikale typischen Wert von ca. 2 (Tabelle 3.34).

**Tabelle 3.34:** g-Werte der bis(radikalkationischen) Verbindungen (gemessen in THF (abs.) bei 27 °C).

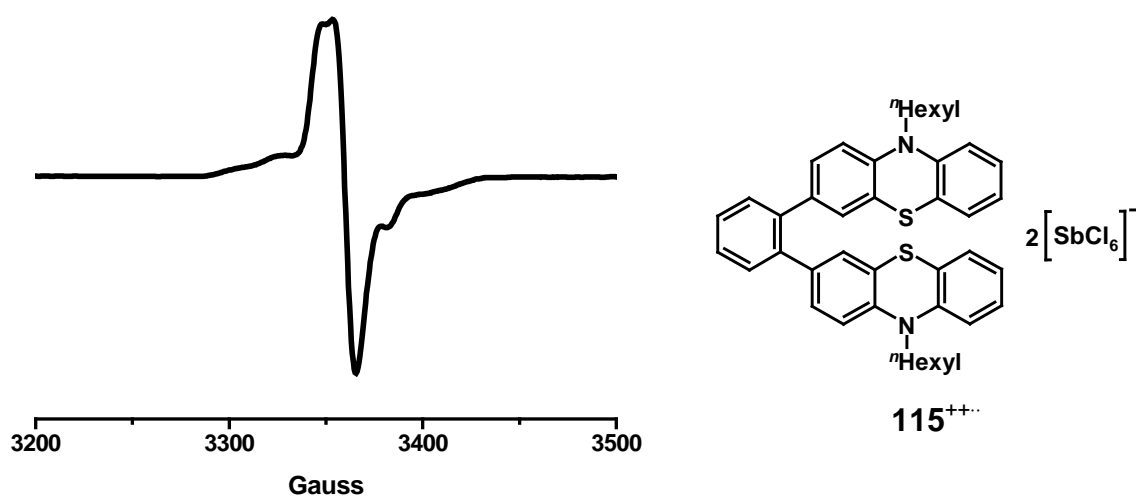
Nr.				
	<b>21</b>	<b>115</b>	<b>152</b>	<b>116</b>
<b>g-Wert (T = 27 °C)</b>	2.007275	2.00832	1.997825	2.00583

Durch Aufnahme der ESR-Spektren bei -153 °C können bei Verbindung **21<sup>+++</sup>** und **116<sup>+++</sup>** mehrere Signale im ESR-Spektrum beobachtet werden. Dies lässt vermuten, dass die Aufspaltung auf die Kristallresonanzen in den drei Raumrichtungen bei tiefen Temperaturen zurückgeführt werden kann. In der gefrorenen Matrix nehmen die Moleküle eine völlig ungeordnete Struktur ein, so dass jede Orientierung der Moleküle in die verschiedenen Raumrichtungen mit gleich großer Wahrscheinlichkeit vorkommt. Die Spektrenform in Abbildung 3.106 deutet darauf hin, dass es sich um überlagerte Signale der in unterschiedliche Raumrichtungen ausgerichteten Moleküle handelt (Abb. 3.106).



**Abb. 3.106:** ESR-Spektrum von Verbindung **21<sup>+++</sup>** (links) und **116<sup>+++</sup>** (rechts) (gemessen in THF bei  $T = -153\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Im Tieftemperaturspektrum von Verbindung **152<sup>+++</sup>** kommt es lediglich zu einer Linienverbreiterung des ESR-Signals. Im ESR-Spektrum der *o*-phenylenverbrückten Diade **115<sup>+++</sup>** kann man ebenfalls mehrere ESR-Linien beobachten (Abb. 3.107).<sup>[168]</sup>



**Abb. 3.107:** ESR-Spektrum von Verbindung **115<sup>+++</sup>** (gemessen in THF (abs.) bei  $-153\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Die Ursache der schwachen Aufspaltung bzw. breiten Signale könnte auch in der Viskosität des Lösungsmittels bzw. an der Konzentration der Probe liegen. Da in allen Fällen bei Raumtemperatur keine Hyperfeinaufspaltung beobachtet werden kann, ist eine klare Aussage über den elektronischen Spinzustand der Bis(radikalkation)-Salze an Hand der ESR-Spektren nicht möglich.

### 3.20.3 Berechnung der S-T-Energieraufspaltung und Spindichteverteilung

Die Strukturen aller synthetisierten bis(radikalkationischen) Verbindungen wurden mit Hilfe von semiempirischen Rechenmethoden (PM3) optimiert. Anschließend wurden auf Basis der erhaltenen Geometrien Single-Point-Berechnungen auf DFT-Niveau durchgeführt.

Zur Bestimmung der Spindichten  $\rho$  und um herauszufinden ob die bis(radikalkationischen) Phenothiazin-Derivate bevorzugt im Triplett- oder Singulett-Zustand vorliegen, wurden die optimierten Strukturen unrestricted DFT-Rechnungen unterzogen.<sup>[167,169]</sup> Die Spindichte  $\rho$  gibt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der ungepaarten Elektronen in verschiedenen Orbitalen wieder. Im Fall von Verbindung **152**<sup>++•</sup> wäre ein energetisch günstigerer Triplett-Zustand für die Entwicklung neuer molekularer Magneten von Vorteil.<sup>[170]</sup>

Ein Vergleich zwischen berechneten Energien des Triplett- und Singulett-Zustands der unterschiedlichen Verbindungen **115**<sup>++•</sup>, **116**<sup>++•</sup>, **21**<sup>++•</sup> und **152**<sup>++•</sup> zeigt Tabelle 3.35.

**Tabelle 3.35:** Berechnete Energien für den Triplett- und Singulett-Zustand von Verbindung **21**<sup>++•</sup>, **115**<sup>++•</sup>, **152**<sup>++•</sup> und **116**<sup>++•</sup> (UB3LYP/6-31G+(d,p)).<sup>[153]</sup>

	<b>21</b> <sup>++•</sup> Singulett	<b>21</b> <sup>++•</sup> Triplett	<b>115</b> <sup>++•</sup> Singulett	<b>115</b> <sup>++•</sup> Triplett
E [Hartree]	-1986.84788982	-1986.84637412	-2217.91973484	-2217.91613354
$\Delta E_{(S-T)}$	-0.001515		-0.003601	
Konvergenz [HF]	0.7007 $10^{-04}$	0.7179 $10^{-04}$	0.9517 $10^{-04}$	0.8857 $10^{-04}$
$S^{2*}$	0.9340	2.0134	1.0027	2.0151
$\Delta E_{(S-T)}$ [kJ/mol]	-3.98		-9.45	

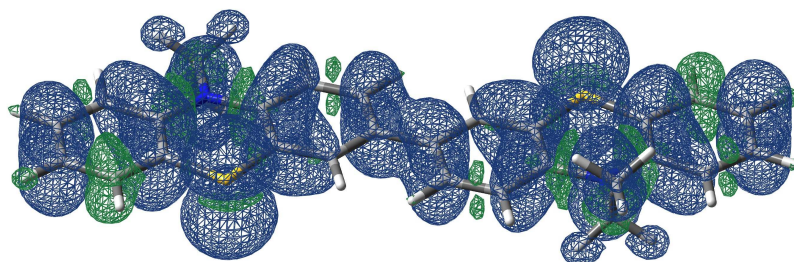
	<b>152<sup>++·</sup></b> Singulett	<b>152<sup>++·</sup></b> Triplett	<b>116<sup>++·</sup></b> Singulett	<b>116<sup>++·</sup></b> Triplett
E [Hartree]	-2217.93060373	-2217.93057104	-2142.89849104	-2142.89827883
$\Delta E(S-T)$	-0.003200		-0.000213	
Konvergenz [HF]	$0.6949 \cdot 10^{-04}$	$0.9729 \cdot 10^{-04}$	$0.5144 \cdot 10^{-04}$	$0.5059 \cdot 10^{-04}$
$S^2$	1.0136	2.0169	1.0102	2.0195
$\Delta E(S-T)$ [kJ/mol]	-8.40		-0.56	

$S^2$  = Spinkontamination

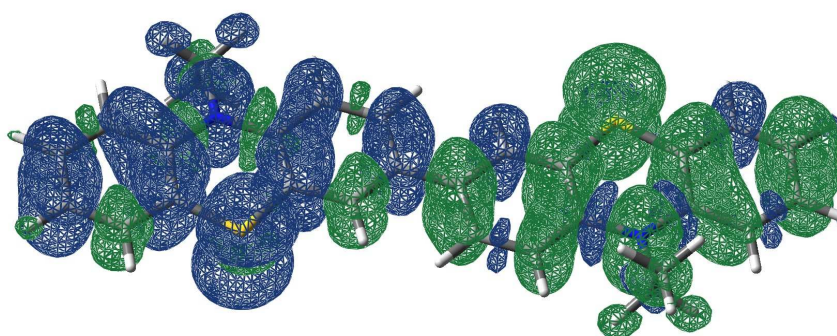
Die Rechnungen zeigen, dass der Singulett-Zustand in Verbindung **21<sup>++·</sup>** um 3.98 kJ/mol energieärmer ist als der Triplett-Zustand. Diese geringe Energiedifferenz erlaubt eigentlich keine klare Aussage über den energetisch bevorzugten Spin-Zustand. Interessanterweise weisen die für die bis(radikalkationischen) *o*- und *m*-phenylenverbrückten Phenothiazin-Diade **115<sup>++·</sup>** und **152<sup>++·</sup>** berechneten Energiezustände darauf hin, dass auch hier der Singulett-Zustand energetisch begünstigt ist. Die berechneten Energiedifferenzen zwischen dem Triplett- und Singulett-Zustand betragen mit 9.45 kJ/mol (**115<sup>++·</sup>**) und 8.40 kJ/mol (**152<sup>++·</sup>**). Im Fall von Cyclophan **116<sup>++·</sup>** bedeutet der berechnete minimale Energieunterschied von 0.056 kJ/mol, dass Singulett- und Triplett-Zustand mit nahezu gleicher Wahrscheinlichkeit populierte sind.

Die Spindichte-Verteilung der direkt verknüpften Phenothiazin-Diade **21<sup>++·</sup>** ist in Abb. 3.108 dargestellt.

Triplett-Zustand



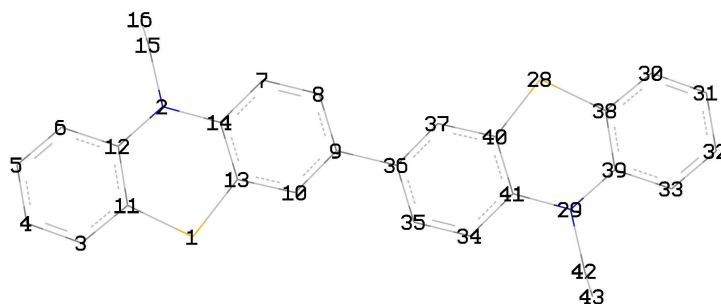
Singulett-Zustand



**Abb. 3.108:** Spindichteverteilung nach Mulliken in Verbindung  $21^{++}$  für Triplett-(oben) und Singulett-Zustand (unten). (Positive Spindichten = blau, negative Spindichten = grün).<sup>[153]</sup>

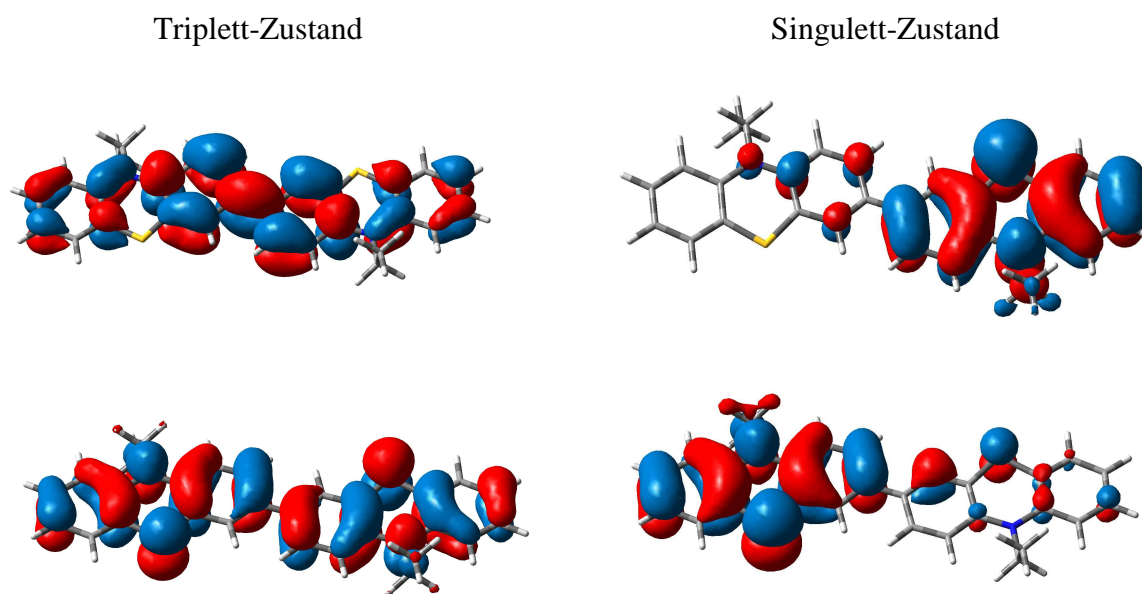
Bei genauer Betrachtung der Spindichteverteilung wird ersichtlich, dass im Triplett-Zustand etwa die Hälfte der Spindichte (55 %) auf den Schwefel- und Stickstoffatomen lokalisiert ist. Auch im Singulett-Zustand ist der Hauptanteil der Spindichte (52 %) auf den Schwefel- und Stickstoffatomen konzentriert. Aber im Singulett-Zustand ist die Verteilung der positiven und negativen Spindichte als Folge der antiparallelen Spinpaarung stärker unterschiedlich (Tabelle 3.36).

**Tabelle 3.36:** Berechnete Werte der Spindichte in  $\mathbf{21}^{++}$  für den Triplett- und Singulett-Zustand (UB3LYP/6-31+G(d,p)).<sup>[153]</sup> Die Nummerierung entspricht folgender Abbildung:



Triplett-Zustand				Singulett-Zustand			
Atom	Spindichte $\rho$	Atom	Spindichte $\rho$	Atom	Spindichte $\rho$	Atom	Spindichte $\rho$
<b>S (1)</b>	0.262150	<b>S (28)</b>	0.262152	<b>S (1)</b>	0.247646	<b>S (28)</b>	-0.247649
<b>N (2)</b>	0.287358	<b>N (29)</b>	0.287360	<b>N (2)</b>	0.273681	<b>N (29)</b>	-0.273677
<b>C (3)</b>	-0.071736	<b>C (30)</b>	-0.071735	<b>C (3)</b>	-0.068153	<b>C (30)</b>	-0.273677
<b>C (4)</b>	0.104205	<b>C (31)</b>	0.104205	<b>C (4)</b>	0.098466	<b>C (31)</b>	-0.098469
<b>C (5)</b>	0.040642	<b>C (32)</b>	0.040646	<b>C (5)</b>	0.034936	<b>C (32)</b>	-0.034942
<b>C (6)</b>	0.002517	<b>C (33)</b>	0.002516	<b>C (6)</b>	0.002651	<b>C (33)</b>	-0.002630
<b>C (7)</b>	0.009744	<b>C (34)</b>	0.009736	<b>C (7)</b>	0.027651	<b>C (34)</b>	-0.027641
<b>C (8)</b>	0.030803	<b>C (35)</b>	0.030807	<b>C (8)</b>	0.000706	<b>C (35)</b>	-0.000704
<b>C (9)</b>	0.057817	<b>C (36)</b>	0.057798	<b>C (9)</b>	0.089018	<b>C (36)</b>	-0.089007
<b>C (10)</b>	-0.035864	<b>C (37)</b>	-0.035862	<b>C (10)</b>	-0.081448	<b>C (37)</b>	0.081446
<b>C (11)</b>	0.093525	<b>C (38)</b>	0.093530	<b>C (11)</b>	0.088062	<b>C (38)</b>	-0.088072
<b>C (12)</b>	0.084617	<b>C (39)</b>	0.084623	<b>C (12)</b>	0.077863	<b>C (39)</b>	-0.077892
<b>C (13)</b>	0.074610	<b>C (40)</b>	0.074610	<b>C (13)</b>	0.086891	<b>C (40)</b>	-0.086895
<b>C (14)</b>	0.062150	<b>C (41)</b>	0.062154	<b>C (14)</b>	0.030499	<b>C (41)</b>	-0.030499
<b>C (15)</b>	-0.020196	<b>C (42)</b>	-0.020193	<b>C (15)</b>	-0.019011	<b>C (42)</b>	0.019014
<b>C (16)</b>	0.018686	<b>C (43)</b>	0.018689	<b>C (16)</b>	0.017408	<b>C (43)</b>	-0.017412

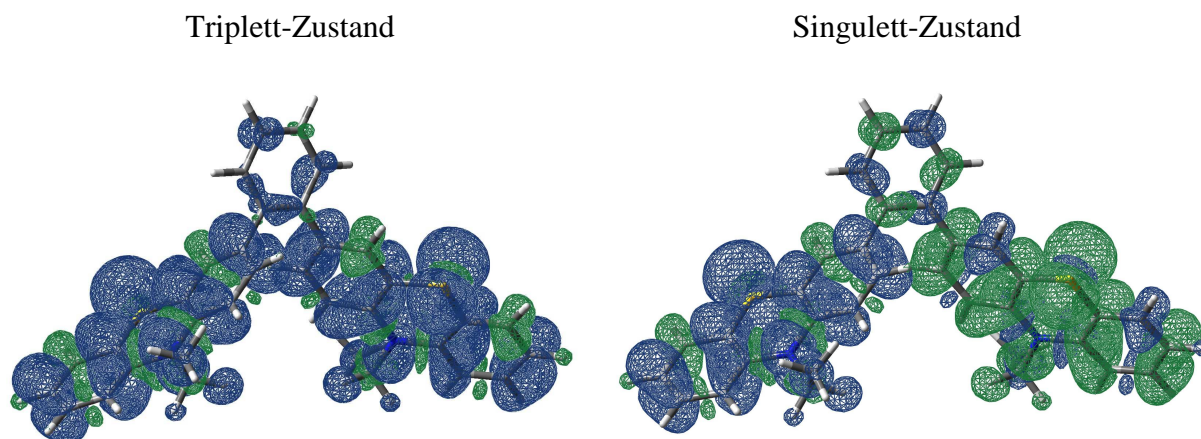
Im Triplett-Zustand von Verbindung  $21^{++}$  kann eine gleichmäßige Verteilung der Elektronendichte in den Grenzorbitalen beobachtet werden, im Singulett-Zustand sind dagegen HOMO und LUMO auf jeweils unterschiedlichen Phenothiazin-Einheiten lokalisiert (Abb. 3.109)



**Abb. 3.109:** Vergleich der Grenzorbitale des Triplett und Singulett-Zustands von Verbindung  $21^{++}$ . LUMO (oben), HOMO (unten) (B3LYP/6-31G+(d,p)).<sup>[153]</sup>

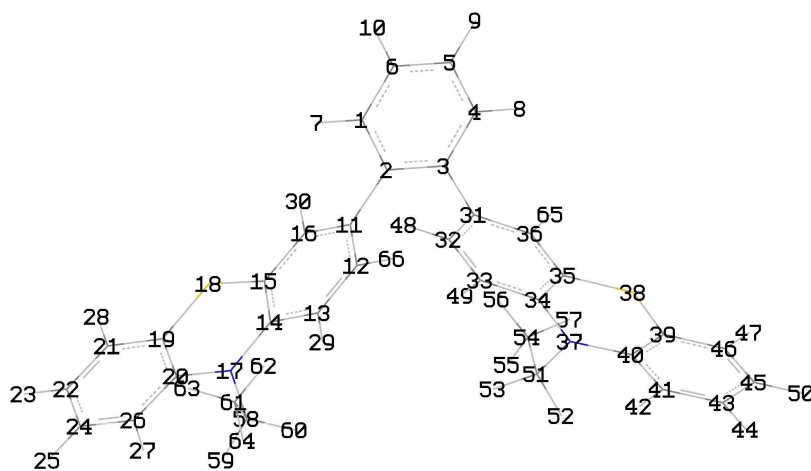
Die Verteilung der Spindichten im Triplett- und Singulett-Zustand von Phenothiazin-Diade  $115^{++}$  gleicht der von  $21^{++}$ . Bei Betrachtung der Spindichte des Bis(radikalkations) der *o*-phenylenverbrückten Phenothiazin-Diade  $115^{++}$  zeigt sich ebenso, dass im Fall des Triplett-Zustands die Spindichte gleichmäßig auf beiden Phenothiazin-Einheiten lokalisiert ist. Im Singulett-Zustand kommt es wiederum zu einer alternierenden Verteilung der Spindichte. (Abb. 3.110, Tabelle 3.37).





**Abb. 3.110:** Spindichteverteilung nach Mulliken in Verbindung  $115^{++}$  für Triplett-(links) und Singulett-Zustand (rechts). (Positive Spindichten = blau, negative Spindichten = grün).<sup>[153]</sup>

**Tabelle 3.37:** Berechnete Werte der Spindichte in  $115^{++}$  für den Triplett- und Singulett-Zustands (UB3LYP/6-31+G(d,p)).<sup>[153]</sup> Die Nummerierung entspricht folgender Abbildung:

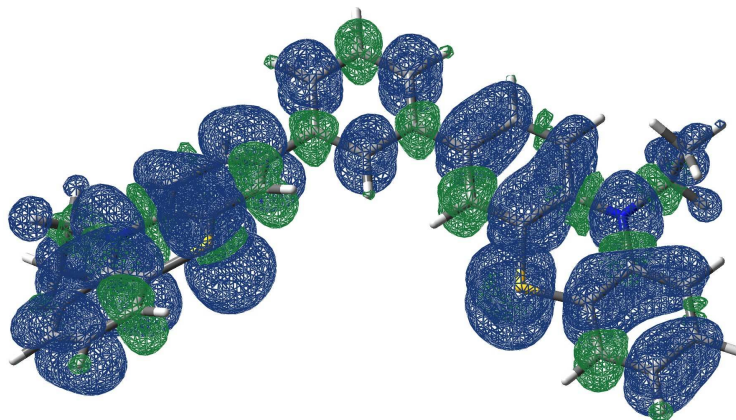


Triplett-Zustand				Singulett-Zustand			
Atom	Spindichte $\rho$	Atom	Spindichte $\rho$	Atom	Spindichte $\rho$	Atom	Spindichte $\rho$
<b>C (1)</b>	0.001113	<b>C (22)</b>	0.103275	<b>C (1)</b>	-0.005005	<b>C (22)</b>	-0.096800
<b>C (2)</b>	0.016738	<b>C (24)</b>	0.027276	<b>C (2)</b>	0.026053	<b>C (24)</b>	-0.027835
<b>C (3)</b>	0.001028	<b>C (26)</b>	0.005938	<b>C (3)</b>	-0.026047	<b>C (26)</b>	-0.005405
<b>C (4)</b>	0.016377	<b>C (31)</b>	0.060577	<b>C (4)</b>	0.005002	<b>C (31)</b>	0.060658

Triplett-Zustand				Singulett-Zustand			
Atom	Spindichte $\rho$	Atom	Spindichte $\rho$	Atom	Spindichte $\rho$	Atom	Spindichte $\rho$
<b>C (5)</b>	0.000586	<b>C (32)</b>	0.031391	<b>C (5)</b>	-0.012495	<b>C (32)</b>	0.039711
<b>C (6)</b>	0.020866	<b>C (33)</b>	0.011178	<b>C (6)</b>	0.012486	<b>C (33)</b>	0.016224
<b>C (11)</b>	0.063705	<b>C (34)</b>	0.073287	<b>C (11)</b>	-0.060670	<b>C (34)</b>	0.079064
<b>C (12)</b>	0.026407	<b>C (35)</b>	0.081900	<b>C (12)</b>	-0.039719	<b>C (35)</b>	0.080701
<b>C (13)</b>	0.012704	<b>C (36)</b>	-0.078004	<b>C (13)</b>	-0.016231	<b>C (36)</b>	-0.079463
<b>C (14)</b>	0.068120	<b>N (38)</b>	0.290966	<b>C (14)</b>	-0.079082	<b>N (38)</b>	0.289354
<b>C (15)</b>	0.079715	<b>S (38)</b>	0.256867	<b>C (15)</b>	-0.080689	<b>S (38)</b>	0.253804
<b>C (16)</b>	-0.069114	<b>C (39)</b>	0.080580	<b>C (16)</b>	0.079471	<b>C (39)</b>	0.082566
<b>N (17)</b>	0.297754	<b>C (40)</b>	0.005073	<b>N (17)</b>	-0.289352	<b>C (40)</b>	0.088604
<b>S (18)</b>	0.261136	<b>C (41)</b>	0.005073	<b>S (18)</b>	-0.253785	<b>C (41)</b>	0.005393
<b>C (19)</b>	0.087495	<b>C (43)</b>	0.029007	<b>C (19)</b>	-0.082548	<b>C (43)</b>	0.027845
<b>C (20)</b>	0.089898	<b>C (45)</b>	0.096380	<b>C (20)</b>	-0.088604	<b>C (45)</b>	0.096799
<b>C (21)</b>	-0.070631	<b>C (46)</b>	-0.065677	<b>C (21)</b>	0.066585	<b>C (46)</b>	-0.066587

Anders dagegen kommt es im Fall der bis(radikalkationischen) *m*-phenylenverbrückten Phenothiazin-Diade **152<sup>++</sup>** durch Spinpolarisation zu einer alternierenden Verteilung der Spindichte im Triplett-Zustand. Dieser Hochspinzustand könnte auch eine ferromagnetische Kopplung zwischen den ungepaarten Elektronen verursachen. Im Singulett-Zustand kommt es dagegen zu einer unregelmäßigen Spindichtverteilung. Mit ca. 54 % ist der Hauptanteil der Spindichte im Singulett-Zustand auf den Schwefel- und Stickstoffatomen lokalisiert (Abb. 3.111, Tabelle 3.38).

Triplett-Zustand

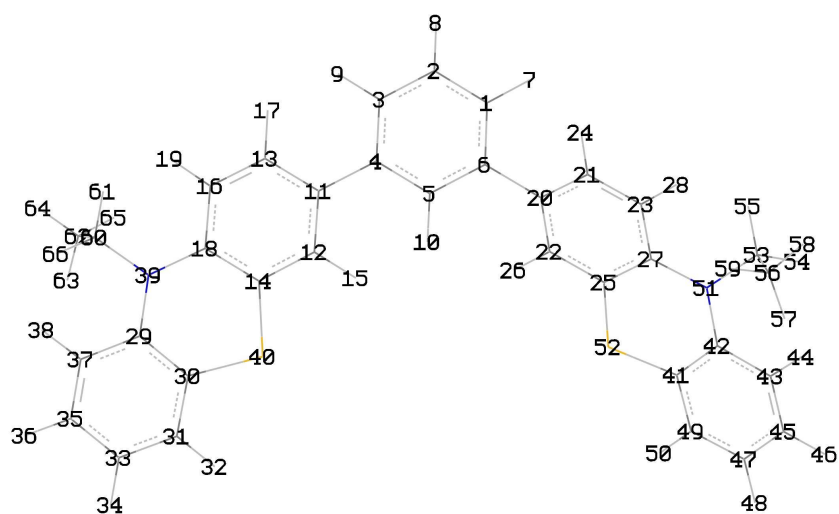


Singulett-Zustand



**Abb. 3.111:** Spindichteverteilung nach Mulliken in Verbindung  $152^{++}$  für Triplett- und Singulett-Zustand. (Positive Spindichten = blau, negative Spindichten = grün).<sup>[153]</sup>

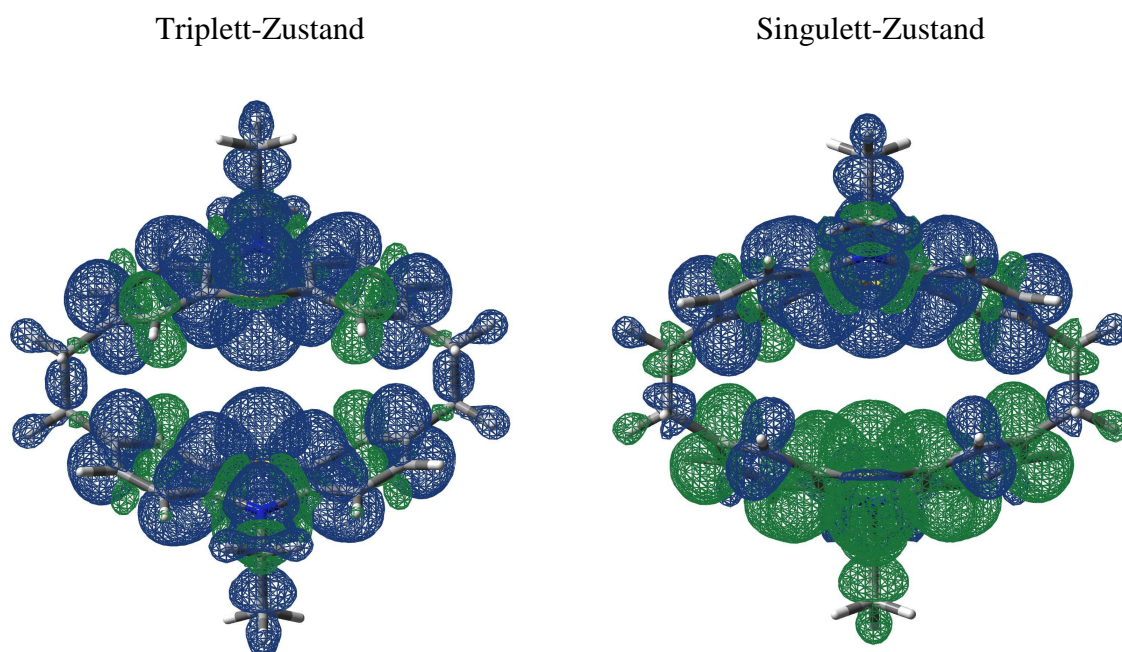
**Tabelle 3.38:** Berechnete Werte der Spindichte in  $152^{++}$  für den Triplett- und Singulett-Zustands (UB3LYP/6-31+G(d,p)).<sup>[153]</sup> Die Nummerierung entspricht folgender Abbildung:



Triplett-Zustand				Singulett-Zustand			
Atom	Spindichte $\rho$	Atom	Spindichte $\rho$	Atom	Spindichte $\rho$	Atom	Spindichte $\rho$
<b>C (1)</b>	0.068508	<b>C (27)</b>	0.075883	<b>C (1)</b>	0.022924	<b>C (27)</b>	-0.072549
<b>C (2)</b>	-0.021156	<b>C (29)</b>	0.054213	<b>C (2)</b>	-0.018017	<b>C (29)</b>	0.047145
<b>C (3)</b>	0.056593	<b>C (30)</b>	0.091064	<b>C (3)</b>	0.019392	<b>C (30)</b>	0.098113
<b>C (4)</b>	-0.024868	<b>C (31)</b>	-0.063950	<b>C (4)</b>	-0.021531	<b>C (31)</b>	-0.071016
<b>C (5)</b>	0.054578	<b>C (33)</b>	0.096063	<b>C (5)</b>	0.016820	<b>C (33)</b>	0.102061
<b>C (6)</b>	-0.045583	<b>C (35)</b>	0.016710	<b>C (6)</b>	0.008383	<b>C (35)</b>	0.011594
<b>C (11)</b>	0.097572	<b>C (37)</b>	0.016282	<b>C (11)</b>	0.094369	<b>C (37)</b>	0.022445
<b>C (12)</b>	-0.087709	<b>N (39)</b>	0.293924	<b>C (12)</b>	-0.084719	<b>N (39)</b>	0.300429
<b>C (13)</b>	0.027590	<b>S (40)</b>	0.233930	<b>C (13)</b>	0.022832	<b>S (40)</b>	0.235580
<b>C (14)</b>	0.097491	<b>C (41)</b>	0.083578	<b>C (14)</b>	0.099862	<b>C (41)</b>	-0.094644
<b>C (16)</b>	0.016221	<b>C (42)</b>	0.078040	<b>C (16)</b>	0.019210	<b>C (42)</b>	-0.081203
<b>C (18)</b>	0.058223	<b>C (43)</b>	0.006947	<b>C (18)</b>	0.052628	<b>C (43)</b>	-0.005900
<b>C (20)</b>	0.073163	<b>C (45)</b>	0.029339	<b>C (20)</b>	-0.054930	<b>C (45)</b>	-0.030289

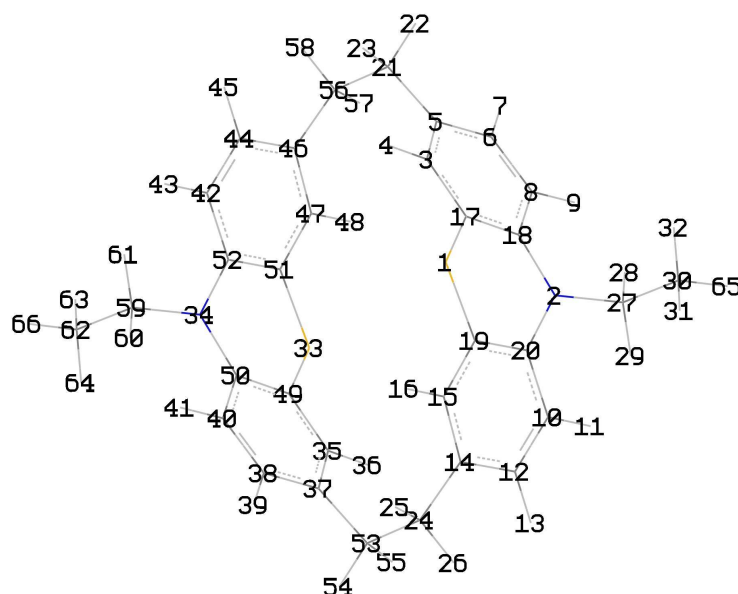
Triplett-Zustand				Singulett-Zustand			
Atom	Spindichte $\rho$	Atom	Spindichte $\rho$	Atom	Spindichte $\rho$	Atom	Spindichte $\rho$
C (21)	0.024636	C (47)	0.092701	C (21)	-0.027755	C (47)	-0.095461
C (22)	-0.081977	C (49)	-0.063725	C (22)	0.072034	C (49)	0.072501
C (23)	0.017815	N (51)	0.295758	C (23)	-0.017848	N (51)	-0.298158
C (25)	0.094384	S (52)	0.247515	C (25)	-0.088511	S (52)	-0.256999

Betrachtet man schließlich die Verteilung der Spindichte im bis(radikalkationischen) ethylenverbrückten Phenothiazinophan **116<sup>++</sup>** so stellt man fest, dass im Triplett-Zustand die Spindichte auf beiden Phenothiazin-Einheiten verteilt ist. Die verbrückenden Kohlenstoffatome der Ethylenbrücke tragen nur zu < 1% zur Spindichte bei, so dass nun offenbar eine Delokalisierung über die Brückenatome stark eingeschränkt erscheint. Die gleiche Situation stellt sich im Singulett-Zustand dar. Der Hauptteil der Spindichte ist mit jeweils 58 % in beiden Spin-Zuständen auf den Stickstoff- und Schwefelatomen lokalisiert (Abb. 3.112, Tabelle 3.39).



**Abb. 3.112:** Spindichteverteilung nach Mulliken in Verbindung **116<sup>++</sup>** für Triplett-(links) und Singulett-Zustand (rechts). (Positive Spindichten = blau, negative Spindichten = grün).<sup>[153]</sup>

**Tabelle 3.39:** Berechnete Werte der Spindichte in  $116^{++}$  für den Triplett- und Singulett-Zustands (UB3LYP/6-31+G(d,p)).<sup>[153]</sup> Die Nummerierung entspricht folgender Abbildung:



Triplett-Zustand				Singulett-Zustand			
Atom	Spindichte $\rho$	Atom	Spindichte $\rho$	Atom	Spindichte $\rho$	Atom	Spindichte $\rho$
<b>S (1)</b>	0.246261	<b>S (33)</b>	0.246172	<b>S (1)</b>	-0.251588	<b>S (33)</b>	0.251554
<b>N (2)</b>	0.327775	<b>N (34)</b>	0.327763	<b>N (2)</b>	-0.326175	<b>N (34)</b>	0.326166
<b>C (3)</b>	-0.102707	<b>C (35)</b>	-0.102858	<b>C (3)</b>	0.042050	<b>C (35)</b>	-0.042054
<b>C (5)</b>	0.096393	<b>C (37)</b>	0.096446	<b>C (5)</b>	-0.086050	<b>C (37)</b>	0.086043
<b>C (6)</b>	0.025620	<b>C (38)</b>	0.025671	<b>C (6)</b>	0.007997	<b>C (38)</b>	-0.008043
<b>C (8)</b>	0.043134	<b>C (40)</b>	0.043178	<b>C (8)</b>	-0.051623	<b>C (40)</b>	0.051715
<b>C (10)</b>	0.043094	<b>C (42)</b>	0.043124	<b>C (10)</b>	-0.051585	<b>C (42)</b>	0.051666
<b>C (12)</b>	0.025649	<b>C (44)</b>	0.025700	<b>C (12)</b>	0.007980	<b>C (44)</b>	-0.007991
<b>C (14)</b>	0.096385	<b>C (46)</b>	0.096393	<b>C (14)</b>	-0.086011	<b>C (46)</b>	0.085973
<b>C (15)</b>	-0.102673	<b>C (47)</b>	-0.102794	<b>C (15)</b>	0.042015	<b>C (47)</b>	-0.042042
<b>C (17)</b>	0.071446	<b>C (49)</b>	0.071249	<b>C (17)</b>	-0.065201	<b>C (49)</b>	0.064974
<b>C (18)</b>	0.065245	<b>C (50)</b>	0.065532	<b>C (18)</b>	-0.050778	<b>C (50)</b>	0.050986

Triplett-Zustand				Singulett-Zustand			
Atom	Spindichte $\rho$	Atom	Spindichte $\rho$	Atom	Spindichte $\rho$	Atom	Spindichte $\rho$
<b>C (19)</b>	0.071475	<b>C (51)</b>	0.071255	<b>C (19)</b>	-0.065224	<b>C (51)</b>	0.064975
<b>C (20)</b>	0.065191	<b>C (52)</b>	0.065470	<b>C (20)</b>	-0.050724	<b>C (52)</b>	0.050936
<b>C (21)</b>	0.003767	<b>C (53)</b>	0.003754	<b>C (21)</b>	0.022061	<b>C (53)</b>	-0.022041
<b>C (24)</b>	0.003760	<b>C (56)</b>	0.003751	<b>C (24)</b>	0.022034	<b>C (56)</b>	-0.022017

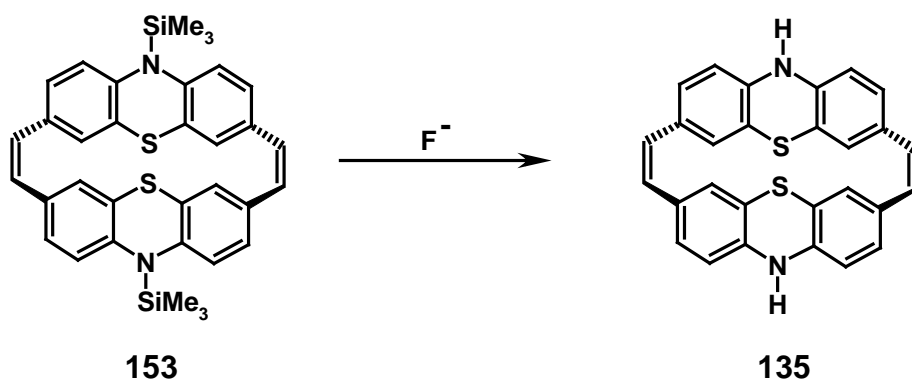
Da lediglich bei den bis(radikalkationischen) Phenothiazindiaden **21<sup>++</sup>** und **116<sup>++</sup>** die berechnete Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplettzustand gering genug ist um einen thermischen Singulett-Triplett-Übergang zu gewährleisten, erscheint es als sinnvoll zusätzliche ESR-Messungen (z. B. ENDOR) bei sehr tiefen Temperaturen durchzuführen. Auch könnten Untersuchungen des magnetischen Verhaltens durch SQUID-Messungen weiter Aufschluss über die elektronische und magnetische Struktur dieser beiden Spezies ergeben.

## 4 Schlussfolgerung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit konnte die Synthese neuartiger Phenothiazinophane erfolgreich etabliert werden. Die elektronenspektroskopischen (Absorption und Emission) und cyclovoltammetrischen Messungen der Verbindungen weisen auf interessante elektronische Eigenschaften dieser Substanzklasse hin.

Elektrochemischen Untersuchungen zufolge sind alle Phenothiazinophane elektronisch gekoppelt. Dabei erfolgt die Wechselwirkung zwischen den Phenothiazin-Einheiten vermutlich über eine Kombination aus intramolekularer Coulomb- und  $\sigma$ - $\pi$ -„through-bond“-Wechselwirkungen. Kristallographische Untersuchungen zeigen, dass die Phenothiazinophane regelmäßige Schichtenstrukturen im Kristall ausbilden, was sie zu Kandidaten für den Einsatz in organischen Feldeffekttransistoren macht. Erste Time of Flight-Messungen zeigen jedoch, dass es zu einem sofortigen Einfangen der induzierten Ladungsträger kommt. Ursache dafür können Fehlorderungen im Festkörper sein. Durch langsame Kristallisation der Phenothiazinacylophane könnten diese Fehlorderungen im Kristall vermieden werden.

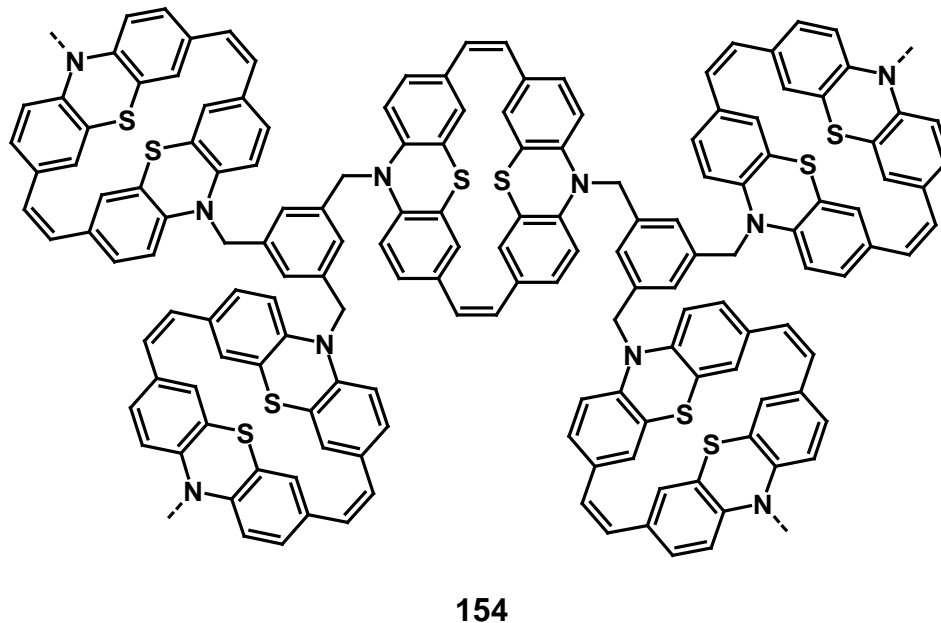
Des Weiteren können über die *McMurry*-Reaktion unterschiedlich *N*-alkylierte Phenothiazinophane **110a-d** synthetisiert werden, die anschließend weiter modifizierbar sind. Die Synthese des *N*-H-Phenothiazinophans **135** könnte beispielsweise durch Modifizierung der Schutzgruppe im Phenothiazinophan **153** verbessert werden. Möglich wäre es zum Beispiel eine Trimethylsilylschutzgruppe einzusetzen, die mit Fluorid-Ionen abspaltbar ist (Schema 4.1).



**Schema 4.1:** Modifizierte Schutzgruppe im Phenothiazinophan **153** zur Synthese des *N*-H-substituierten Phenothiazinophans **135**.

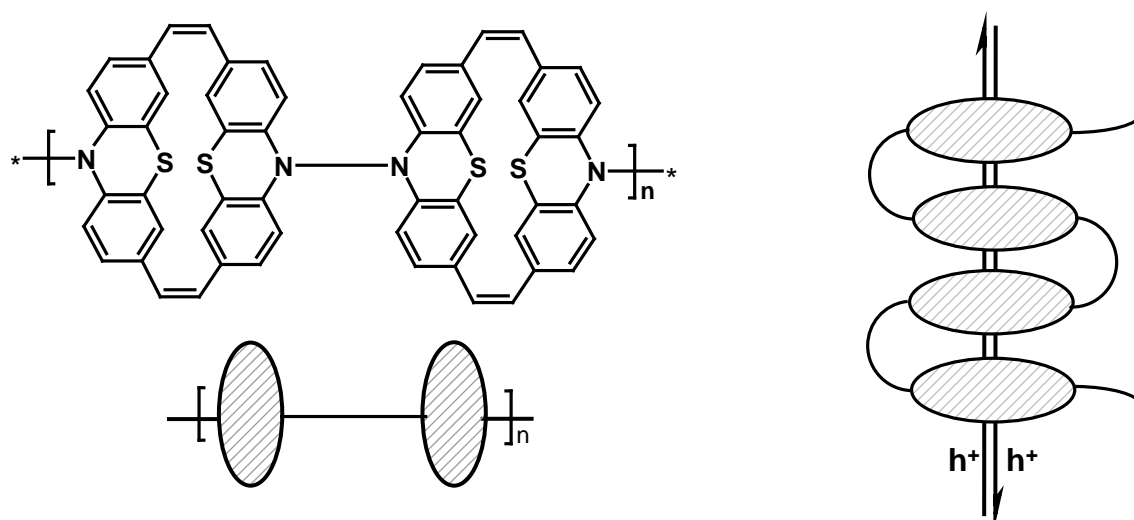


Durch anschließende Funktionalisierung von **135** könnte ein Zugang zu neuartigen dendritischen Systemen auf Phenothiazinophan-Basis **154** eröffnet werden. Diese Systeme sollten neuartige Lochtransportcharakteristika zeigen (Abb. 4.1).



**Abb. 4.1:** Phenothiazinophan-Dendrimer **154**.

Zudem wurde versucht polymere Phenothiazinophan-Systeme mittels acyclischer Dien-Metathese aufzubauen. Die polymeren Strukturen sollten in Analogie zu den Phenothiazinophanen über  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen in der Kette zur  $\pi$ -Stapelbildung führen und so die elektronische Ladungsübertragung durch den Raum gewährleisten (Abb. 4.2).



**Abb. 4.2:** Schematische Darstellung polymerer Phenothiazinophane und  $\pi$ -Stapelbildung.

Es zeigte sich, dass durch Substitution der *N*-Allyl-Gruppe im Phenothiazinophan **110b** durch einen *N*-Hexenyl-Rest die Metathese-Reaktion erreicht werden kann. Dabei kam es jedoch zur Bildung makrocyclischer oligomerer Phenothiazinophan-Systeme. In Zukunft könnte versucht werden, durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen oder durch Einführung eines längeren Kohlenstoffrestes die acyclische Metathese-Reaktion in Richtung linearer polymerer Produkte zu führen.

Bis(radikalkationische) Salze konnten aus den entsprechenden Phenothiazin-Diaden **115**, **116**, **21** und **152** synthetisiert werden. Dabei handelt es sich um stabile Verbindungen. ESR-Untersuchungen und quantenchemische Rechnungen zeigen, dass die Radikationen in den Phenothiazin-Untereinheiten lokalisiert sind und nicht miteinander wechselwirken. Eine zweifelsfreie Aufklärung der Struktur wird aber erst durch Kristallstrukturanalyse der Bis(radikalkationen) möglich sein.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeine experimentelle Bedingungen

Sämtliche Reaktionen wurden, falls nicht anders angegeben, in ausgeheizten Schlenk- oder Mehrhalskolben unter Argonatmosphäre und Verwendung der Septum- und Sprizentechnik durchgeführt. Reaktionen bei tiefer Temperatur wurden mit Kühlbädern mit Aceton/Trockeneis bzw. NaCl/Eis-Mischungen gekühlt. Die verwendeten absoluten Lösemittel wurden nach Standardvorschrift<sup>[171]</sup> unter Argon-Atmosphäre getrocknet. Beim Entfernen der Lösemittel am Rotationsverdampfer wurde in der Regel eine Wasserbadtemperatur von 35 °C nicht überschritten. Der Reaktionsverlauf wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt. Verwendet wurden dabei kieselgelbeschichtete Aluminiumfolien (60 F<sub>254</sub> Merck, Darmstadt). Die Detektion erfolgte mittels UV-Licht bei  $\lambda = 254$  nm (UV). Als eine der häufigsten Reinigungsmethoden wurde die Säulenchromatographie eingesetzt. Dabei kam Kieselgel 60, 0.063-0.2 mm / 70-230 mesh der Firma Merck, Darmstadt zum Einsatz. Die <sup>1</sup>H-NMR und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden auf den Geräten Bruker ARX250, Bruker DRX300, Bruker DRX500 und Bruker AC300 aufgenommen. Die Standardisierung erfolgte immer gegen das verwendete deuterierte Lösemittel. Verwendet wurden deuteriertes Chloroform ( $\delta_{\text{H}}$  7.26;  $\delta_{\text{C}}$  77.0), Aceton-d<sub>6</sub> ( $\delta_{\text{H}}$  2.05;  $\delta_{\text{C}}$  30.83, 206.8), Dichlormethan-d<sub>2</sub> ( $\delta_{\text{H}}$  5.31;  $\delta_{\text{C}}$  53.73), Tetrahydrofuran-d<sub>8</sub> ( $\delta_{\text{H}}$  1.72, 3.57;  $\delta_{\text{C}}$  25.2, 67.2). Die Spin-Multiplizitäten wurden mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), dd (Dublett von Dubletts), ddt (Dublett von Dublett von Triplet), m (Multiplet), m<sub>c</sub> (zentriertes Multiplet), br (breites Signal) abgekürzt. Die Zuordnung der quartären Kohlenstoffatome, CH, CH<sub>2</sub> und CH<sub>3</sub>-Gruppen wurde mit Hilfe von 135-DEPT-Spektren vorgenommen. Die ESR-Spektren einem Bruker ELEXSYS E500 aufgenommen. Als Lösemittel kam unter Standardbedingungen getrocknetes THF zum Einsatz, das vorher 5 min lang mit Stickstoff gespült wurde. Die Erfassung und Auswertung der Daten wurde mit der Software Xepr und Xepr view durchgeführt. Die IR-Spektren wurden mit einem Bruker Vector 22 FT-IR aufgenommen, wobei die untersuchten Feststoffe als KBr-Pressling gemessen wurden. Die Intensität der IR-Banden ist mit s (stark), m (mittel) und w (schwach) abgekürzt. Die Angaben des Lösemittels und der Matrix erfolgen jeweils in Klammern. Die UV/VIS-Spektren wurden mit einem Hewlett Packard HP 8452A Dioden-Array-Spektrometer gemessen. Die Angabe des Lösemittels erfolgt in Klammern. Die Fluoreszenzmessungen wurden mit einem Fluoreszenzspektrometer Perkin Elmer 3000

aufgenommen. Alle Fluoreszenzmessungen erfolgten in Dichlormethan. Als Standard zur Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute kam Perylen oder Coumarin 6 zum Einsatz. Massenspektren wurden auf den Geräten Joel JMS-700, Bruker Biflex und Finnigan TSQ 700 aufgenommen. Angegeben sind alle Peaks mit einer Intensität > 10 % des Basispeaks und  $m/z > 50$ , der Moleküllionenpeak und gegebenenfalls charakteristische Fragmentpeaks mit einer Intensität unter 10 %. Die kristallographischen Messungen wurden mit einem Bruker SMART APEX-Diffraktometer aufgenommen. Die Aufnahme der Cyclovoltammogramme erfolgten in einer kleinvolumigen Zelle (3.0 ml) mit einer Dreielektrodenanordnung. Als Arbeitselektrode wurde ein mit Glas ummantelter Platindraht (Scheibendurchmesser ~ 1 mm), als Referenzelektrode eine feste Ag/AgCl-Elektrode und als Gegenelektrode eine Platindrahtspirale eingesetzt. Eine 0.1 molare Lösung von Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (zwei Tage im Hochvakuum bei 50 °C getrocknet) in trockenem Lösemittel wurde als Elektrolyt verwendet. Die Leitsalzlösung und die Probe wurden in das aus dem Trockenschrank entnommene abgekühlte Messgefäß gebracht, und 5 min unter Rühren mit Argon gespült. Sämtliche Messungen erfolgten bei RT. Das Model 263A der Firma E&G Princeton Applied Research wurde als Potentiostat/Galvanostat eingesetzt. Mit der Software von PowerSuite Revision 2.12.1 der Firma Princeton Applied Research PerkinElmer Instruments wurde das Programm gesteuert. Als interne Standards wurden Ferrocen oder 9,10-Diphenylanthracen verwendet.<sup>[172]</sup> Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor der Chemischen Institute der Universität Heidelberg ausgeführt. Schmelzpunkte (unkorrigierte Werte) wurden mit den Apparaten von Reichert-Jung Thermovar oder Büchi Melting Point B-450 vom Beginn des Schmelzens bis zur vollständigen Verflüssigung der Verbindung ermittelt. Von den Firmen Aldrich, Fluka, Merck, Acros oder ABCR kommerziell erworbene Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

**Synthetisierte literaturbekannte Phenothiazin-Derivate:**

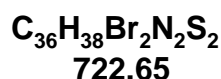
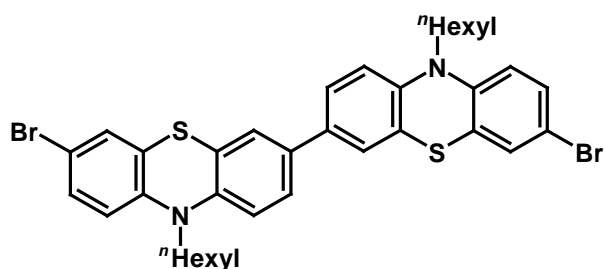
10-*n*-Hexyl-10*H*-phenothiazin (**108**),<sup>[27,173]</sup> 3-Brom-10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin (**99**),<sup>[27]</sup> 3,7-Dibrom-10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin (**111a**),<sup>[174]</sup> 10-*n*-Hexyl-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-10*H*-phenothiazin (**97**),<sup>[118]</sup> 10-*n*-Hexyl-3,7-bis-(4,4,5,5-tetra-methyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-10*H*-phenothiazin (**98**),<sup>[118]</sup> 3-Brom-10*H*-phenothiazin,<sup>[175]</sup> 3,7-Dibrom-10*H*-phenothiazin,<sup>[176]</sup> 3,7-Diethinyl-10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin, 3,7-Trimethylsilylethinyl-10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin (**120**),<sup>[27]</sup> 3-Brom-7-iod-10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin, 10-*n*-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd (**130**),<sup>[27]</sup> 7-Brom-10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd (**128**),<sup>[27]</sup> 10-*n*-Hexyl-7-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd (**130**), 1,3-Bis-(10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)benzol (**152**),<sup>[124]</sup> 1,3,5-Tri(10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)benzol (**155**),<sup>[124]</sup> 10, 10'-Di-*n*-hexyl-10*H*,10'*H*-[3,3']-biphenothiazin (**21**),<sup>[27]</sup> 10, 10', 10''-Tri-*n*-hexyl-10*H*,10'*H*,10''*H*-[3,3',7',3'']terphenothiazin-7,7''-dicarbaldehyd (**131**),<sup>[27]</sup> 1,2-Bis-(10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)benzol (**115**),<sup>[124]</sup> 1,2-Bis[10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl]-ethin (**35**).<sup>[27]</sup>

**Literaturbekannte Vorstufen:**

2-(4-Brom-2-nitro-phenylsulfanyl)-anilin,<sup>[173]</sup> *N*-[2-(4-Brom-2-nitro-phenylsulfanyl)-phenyl]-acetamid,<sup>[173]</sup> 6-Bromhexen,<sup>[177]</sup> 5,5'-Diod-[2,2']-bithiophen,<sup>[178]</sup> 1,8-Diiodnaphthalin.<sup>[179]</sup>

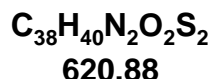
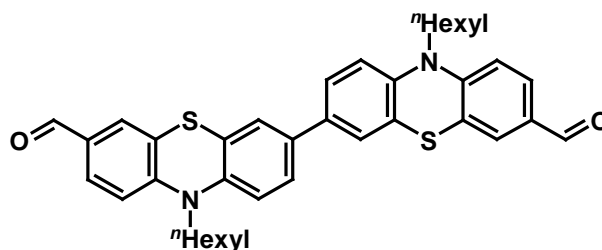
## 5.2 Synthese von Phenothiazin-Vorstufen für die *McMurry*-Kupplung

### 7,7'-Dibrom-10,10'-di-*n*-hexyl-10,10'*H*-[3,3']biphenothiazin (**127**)



6.27 g (11.1 mmol) 10, 10'-Di-*n*-hexyl-10*H*,10'*H*-[3,3']-biphenothiazin (**21**) wurden in 300 ml AcOH gelöst und unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nachdem sich der Feststoff gelöst hatte, wurden 1.26 g (24.4 mmol) Brom zu der abgekühlten Reaktionslösung zugetropft. Anschließend ließ man die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Nach Zugabe von 100 ml ges. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lsg. und zwei Stunden langem Rühren wurde die Lösung mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert (3 mal 60 ml). Die organische Phase wurde noch mit H<sub>2</sub>O gewaschen (2 mal 50 ml). Die vereinten organischen Phase wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel erhielt man 3.97 g (49 %) von **127** in Form eines gelben kristallinen Feststoffs (Schmelzbereich: 164-169 °C)

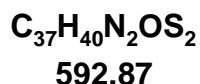
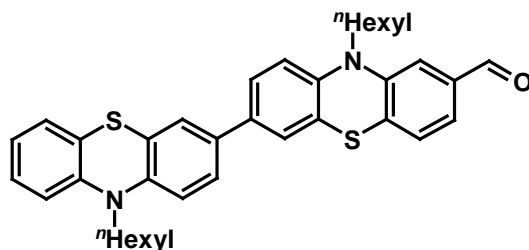
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 0.86 (m, 6 H), 1.26-1.33 (m, 8 H), 1.37-1.46 (m, 4 H), 1.71-1.81 (m, 4 H), 3.80 (t, *J* = 7.0 Hz, 4 H), 6.72 (dd, *J* = 1.3 Hz, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 6.88 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H), 7.22 (m, 3 H), 7.26 (m, 3 H), 7.32 (dd, *J* = 8.4 Hz, *J* = 2.1 Hz, 2 H). <sup>13</sup>C- NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 14.0 (CH<sub>3</sub>), 22.9 (CH<sub>2</sub>), 26.8 (CH<sub>2</sub>), 27.0 (CH<sub>2</sub>), 31.7 (CH<sub>2</sub>), 47.9 (CH<sub>2</sub>), 114.5 (C<sub>quart.</sub>), 116.0 (CH), 116.9 (CH), 124.7 (C<sub>quart.</sub>), 125.2 (CH), 125.7 (CH), 126.9 (C<sub>quart.</sub>), 129.7 (CH), 130.2 (CH), 134.5 (C<sub>quart.</sub>), 144.2 (C<sub>quart.</sub>), 144.6 (C<sub>quart.</sub>). FAB<sup>+</sup> MS *m/z* (%): 722 ([M]<sup>+</sup>, 15), 644 ([M-Br<sup>79</sup>]<sup>+</sup>, 27), 642 ([M-Br<sup>81</sup>]<sup>+</sup>, 24), 564 ([M-2Br<sup>79</sup>]<sup>+</sup>, 100), 479 ([M-Br<sup>79</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>]<sup>+</sup>, 14). UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 270 nm (41900), 330 nm (17800). IR (KBr): ν̄ 2954 (m) cm<sup>-1</sup>, 2927 (m), 2854 (m), 1602 (w), 1457 (s), 1416 (m), 1393 (m), 1332 (m), 1250 (m), 1193 (w), 1145 (w), 1108 (w), 871 (w), 807 (m), 741 (m), 544 (w). C<sub>36</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (722.7): ber.: C 59.84, H 5.30, N 3.88, S 8.87, Br 22.11; gef.: C 60.05, H 5.35, N 3.79, S 22.44.

**10,10'-Di-*n*-hexyl-10*H*,10'*H*-[3,3']biphenothiazinyl-7,7'-dicarbaldehyd (126)**


Zu einer entgasten Lösung von 117 mg (0.28 mmol) 10-*n*-Hexyl-7-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd, 109 mg (0.28 mmol) 7-Brom-10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd, 77 mg (0.56 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in 10 ml DME und 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  wurden 16 mg ( $1.4 \cdot 10^{-5}$  mmol)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  gelöst und anschließend 16 h lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  zu der Reaktionsmischung gegeben und anschließend mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 mal 25 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan/EE, 30 : 1) erhielt man 114 mg (66 %) eines orangefarbenen Feststoffs (Smp. 176 °C).

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  0.87 (m, 6 H), 1.31 (m, 8 H), 1.45 (m, 4 H), 1.81 (m, 4 H), 3.89 (t,  $J = 7.2$  Hz, 4 H), 6.93 (d,  $J = 8.3$  Hz, 4 H), 7.27 (d,  $J = 2.2$  Hz, 2 H), 7.33 (dd,  $J = 8.5$  Hz,  $J = 2.2$  Hz, 2 H), 7.56 (d,  $J = 1.9$  Hz, 2 H), 7.63 (dd,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 1.9$  Hz, 2 H), 9.77 (s, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  14.0 ( $\text{CH}_3$ ), 22.9 ( $\text{CH}_2$ ), 26.7 ( $\text{CH}_2$ ), 26.9 ( $\text{CH}_2$ ), 31.7 ( $\text{CH}_2$ ), 48.4 ( $\text{CH}_2$ ), 115.1 (CH), 116.5 (CH), 124.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 124.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 125.2 (CH), 125.7 (CH), 128.2 (CH), 130.5 (CH), 131.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 135.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 142.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 150.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 190.0 (CH). FAB<sup>+</sup> MS  $m/z$  (%): 620 ( $[\text{M}]^+$ , 28), 549 ( $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_{11}]^+$ , 13), 536 ( $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{13}]^+$ , 12), 212 ( $[\text{M}-(2(\text{C}_6\text{H}_{13})-(\text{PT}))]^+$ , 100). UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 290 nm (69900), 404 nm (20300). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  2955 (w)  $\text{cm}^{-1}$ , 2929 (w), 2857 (w), 1685 (s), 1653 (w), 1647 (w), 1636 (m), 1617 (m), 1603 (m), 1580 (m), 1559 (w), 1465 (s), 1416 (w), 1379 (m), 1345 (m), 1280 (w), 1245 (m), 1199 (m), 810 (w).  $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$  (614.9): ber.: C 73.51, H 6.49, N 4.51, S 10.33; gef.: C 73.40, H 6.52, N 4.56, S 10.22.

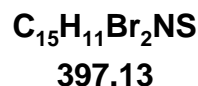
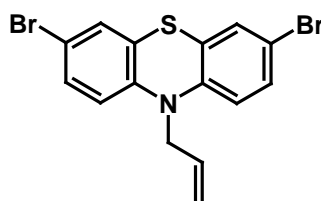
**10,10'-Di-*n*-hexyl-10*H*,10'*H*-[3,3']biphenothiazinyl-7-carbaldehyd (156)**



Nebenprodukt von **126**. Orangefarbenes Harz.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 0.89 (m, 6 H), 1.31 (m, 8 H), 1.42 (m, 4 H), 1.78 (m, 4 H), 3.82 (t, *J* = 7.1 Hz, 4 H), 6.89 (m, 4 H), 6.92 (dd, *J* = 7.5 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1 H), 7.14 (m, 2 H), 7.23-7.31 (m, 4 H), 7.52 (d, *J* = 1.9 Hz, 1 H), 7.58 (dd, *J* = 8.4 Hz, *J* = 2.0 Hz, 1 H), 9.75 (s, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 14.11 (CH<sub>3</sub>), 14.13 (CH<sub>3</sub>), 22.91 (CH<sub>2</sub>), 22.93 (CH<sub>2</sub>), 26.7 (CH<sub>2</sub>), 26.9 (CH<sub>2</sub>), 27.1 (CH<sub>2</sub>), 31.68 (CH<sub>2</sub>), 31.77 (CH<sub>2</sub>), 47.7 (CH<sub>2</sub>), 48.2 (CH<sub>2</sub>), 115.7 (CH), 115.8 (CH), 116.4 (CH), 122.6 (CH), 124.2 (C<sub>quart.</sub>), 124.5 (C<sub>quart.</sub>), 124.6 (C<sub>quart.</sub>), 125.1 (CH), 125.12 (CH), 125.38 (CH), 125.40 (C<sub>quart.</sub>), 125.6 (CH), 127.56 (CH), 127.61 (CH), 128.1 (CH), 130.4 (CH), 131.4 (CH), 133.8 (C<sub>quart.</sub>), 134.4 (C<sub>quart.</sub>), 135.4 (C<sub>quart.</sub>), 142.4 (C<sub>quart.</sub>), 144.7 (C<sub>quart.</sub>), 145.3 (C<sub>quart.</sub>), 150.5 (C<sub>quart.</sub>), 189.9 (CH). MALDI/TOF *m/z*: 592 [M]<sup>+</sup>. UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 250 nm (30000), 266 (33200), 288 (50700), 396 (12500). IR (KBr): ν̄ 2953 (m) cm<sup>-1</sup>, 2928 (m), 2852 (m), 1685 (m), 1602 (m), 1579 (m), 1461 (s), 1335 (m), 1245 (m), 1199 (m), 780 (m), 720 (m). C<sub>37</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>2</sub> (592.9): ber.: C 74.96, H 6.80, N 4.73, S 10.82; gef.: C 74.76, H 6.76, N 4.65, S 10.63.

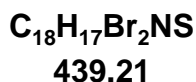
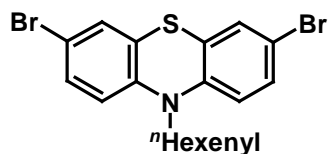


**10-Allyl-3,7-dibrom-10H-phenothiazin (100b)**

10.1 g (28.3 mmol) N-*H*-3,7-Dibromphenothiazin wurden in 200 ml THF (abs.) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurden 3.59 g (31.1 mmol) Kalium-*tert*-butylat zugegeben. Nach 1½-stündigem Rühren bei 0 °C gab man 4.11 g (33.4 mmol) Allylbromid dazu und ließ die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Danach gab man 50 ml H<sub>2</sub>O zu der Lösung und extrahierte die organische Phase mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 mal 40 ml). Die vereinten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach anschließender Säulenchromatographie (*n*-Hexan) erhielt man 8.72 g (78 %) eines hellgelben kristallinen Feststoffs (Smp. 77 °C).

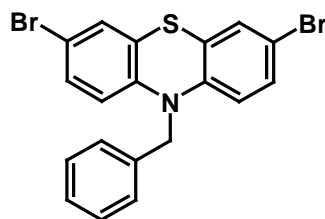
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 4.52 (m, 2 H), 5.18-5.33 (m, 2 H), 5.99 (ddt, *J* = 19.1 Hz, *J* = 10.7 Hz, *J* = 4.2 Hz, 1 H), 6.84 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 7.23 (d, *J* = 2.3 Hz, 2 H), 7.27 (dd, *J* = 8.7 Hz, *J* = 2.3 Hz, 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>, 75 MHz): δ 52.6 (CH<sub>2</sub>), 116.2 (C<sub>quart.</sub>), 119.0 (CH<sub>2</sub>), 119.2 (CH), 126.4 (C<sub>quart.</sub>), 130.6 (CH), 132.1 (CH), 134.5 (CH), 145.5 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, m/z (%)): 355 ([M-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 20), 41 ([C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 100). UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 264 nm (50300), 326 (6700). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  3088 (m) cm<sup>-1</sup>, 3058 (m), 2978 (m), 2914 (w), 2866 (m), 2644 (w), 2547 (w), 1849 (w), 1729 (m), 1640 (m), 1585 (m), 1468 (s), 1395 (s), 1346 (s), 1297 (w), 1270 (s), 1253 (s), 1218 (m), 1153 (m), 1125 (m), 1093 (m), 1069 (m), 1023 (m), 992 (m), 928 (s), 917 (s), 894 (s), 869 (s), 792 (s), 747 (s), 698 (m), 668 (w), 650 (w), 578 (m), 559 (m), 542 (m), 530 (w), 469 (m), 459 (m), 448 (m). C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>Br<sub>2</sub>NS (397.1): ber.: C 45.37, H 2.79, N 3.53, S 8.07, Br 40.24; gef.: C 45.31, H 2.87, N 3.57, S 8.27, Br 40.54.

**3,7-Dibrom-10-*n*-hex-1-en-6-yl-10*H*-phenothiazin (100c)**



14.3 g (40.0 mmol) 3,7-Dibrom-10*H*-phenothiazin wurden in 200 ml THF (abs.) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurden 5.39 g (48.0 mmol) Kalium-*tert*-butylat zugegeben. Nach 1½-stündigem Rühren bei 0 °C gab man 5.5 ml (41.4 mmol) *n*-Hexenylbromid dazu und ließ die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Anschließend wurde die Reaktionsmischung absorptiv an Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach anschließender Säulenchromatographie (*n*-Hexan) erhielt man 14.2 g (81 %) eines gelben Öls.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 1.44-1.54 (m, 2 H), 1.74 (m<sub>c</sub>, 2 H), 2.05 (m<sub>c</sub>, 2 H), 3.77 (t, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 4.91-4.99 (m, 2 H), 5.72-5.86 (ddt, *J* = 16.9 Hz, *J* = 10.2 Hz, *J* = 6.7 Hz, 1 H), 6-7.1 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H), 7.21 (d, *J* = 2.2 Hz, 2 H), 7.25 (dd, *J* = 8.5 Hz, *J* = 2.3 Hz, 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 26.2 (CH<sub>2</sub>), 26.3 (CH<sub>2</sub>), 33.5 (CH<sub>2</sub>), 47.6 (CH<sub>2</sub>), 114.83 (CH<sub>2</sub>), 114.85 (C<sub>quart.</sub>), 117.1 (CH), 126.7 (C<sub>quart.</sub>), 129.8 (CH), 130.4 (CH), 138.8 (CH), 144.5 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, m/z (%)): 439 ([M]<sup>+</sup>, 56), 437 ([M-Br<sup>79</sup>]<sup>+</sup>, 28), 327 ([M-Br<sup>81</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 11), 370 ([M-Br<sup>79</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>]<sup>+</sup>, 21), 358 ([M-Br<sup>81</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>]<sup>+</sup>, 40), 358 ([M-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>]<sup>+</sup>, 75), 354 ([M-Br<sup>79</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>]<sup>+</sup>, 37), 291 ([M-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>-Br]<sup>+</sup>, 15), 289 ([M-Br<sup>79</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>-Br]<sup>+</sup>, 14), 277 ([M-2Br<sup>81</sup>]<sup>+</sup>, 19), 197 ([M-2Br<sup>79</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>]<sup>+</sup>, 21), 196 ([M-2Br-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>]<sup>+</sup>, 100). UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 264 nm (45000), 320 nm (6300). IR (KBr): ν̃ 3073 cm<sup>-1</sup> (w), 2931 (m), 2854 (m), 1735 (w), 1639 (m), 1591 (m), 1481 (s), 1455 (s), 1414 (m), 1389 (m), 1329 (m), 1295 (m), 1267 (m), 1250 (m), 1109 (m), 912 (m), 869 (m), 808 (s), 752 (m). C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>Br<sub>2</sub>NS (439.2): ber.: C 49.22, H 3.90, N 3.19, S 7.30, Br 36.38; gef.: C 49.51, H 3.96, N 3.21, S 7.52, Br 35.87.

**10-Benzyl-3,7-dibrom-10H-phenothiazin (100d)**

447.19

6.00 g (16.8 mmol) 3,7-Dibrom-10H-phenothiazin wurden in 50 ml THF (abs.) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurden 1.88 g (16.8 mmol) Kalium-*tert*-butylat zugegeben. Nach 1½-stündigem Rühren bei 0 °C gab man 2.21 ml (18.5 mmol) Benzylbromid dazu und ließ die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Anschließend wurde die Reaktionsmischung absorptiv an Kieselgel filtriert das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach anschließender Säulenchromatographie (*n*-Hexan/EE, 15:1) erhielt man 6.88 g (92 %) eines farblosen kristallinen Feststoffs (Smp. 140 °C).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 5.01 (s, 2 H), 6.51 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 7.08 (dd, *J* = 8.7 Hz, *J* = 2.3 Hz, 2 H), 7.19 (d, *J* = 2.3 Hz, 2 H), 7.23-7.35 (m, 5 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 52.8 (CH<sub>2</sub>), 115.2 (CH), 117.2 (C<sub>quart.</sub>), 125.4 (C<sub>quart.</sub>), 127.0 (CH), 127.6 (CH), 129.1 (CH), 129.4 (CH), 130.4 (CH), 136.1 (C<sub>quart.</sub>), 143.9 (C<sub>quart.</sub>). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 447 ([M]<sup>+</sup>, 10), 356 ([M-Benzyl]<sup>+</sup>, 90), 275 ([M-Benzyl-Br<sup>81</sup>]<sup>+</sup>, 10), 196 ([M-Benzyl-2 Br<sup>81</sup>]<sup>+</sup>, 20). UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 264 nm (53600), 322 (7500). IR (KBr): ν̄ 1629 (w) cm<sup>-1</sup>, 1587 (w), 1495 (m), 1485 (s), 1462 (m), 1397 (m), 1347 (w), 1302 (m), 1271 (m), 1255 (s), 1219 (m), 1115 (w), 1082 (m), 865 (m), 802 (m), 752 (m), 724 (s), 697 (m), 543 (w). C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>2</sub>NS (447.2): ber.: C 51.03, H 2.93, N 3.13, S 7.17, Br 35.74; gef.: C 51.26, H 3.00, N 3.09, S 7.14, Br 35.80.

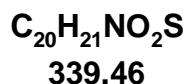
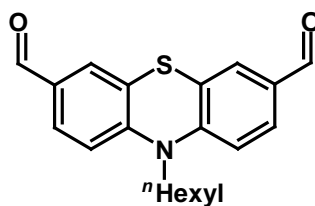
**Allgemeine Synthesevorschrift für Bisaldehyde<sup>[180]</sup>**

Zu einer Lösung der entsprechenden 3,7-dibromierten Phenothiazin-Verbindung in abs. THF wurden bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter Schutzgasatmosphäre eine  $2.5\text{ M}$  *n*-Butyllithiumlösung in Hexan langsam dazugetropft. Nach 1½-stündigem Rühren wurde bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  DMF zugegeben. Die Reaktionsmischung ließ man über Nacht langsam auftauen. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde  $\text{H}_2\text{O}$  gequenchet. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase noch mehrmals mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde an Kieselgel (Eluent: a) Petrolether/Diethylether, 1:1; b) *n*-Hexan/EE, 1:1; c) *n*-Hexan/Diethylether, 10:1) chromatographiert (Tabelle 12).

**Tabelle 5.1:** Ansatzgrößen und Reaktionsbedingungen

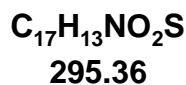
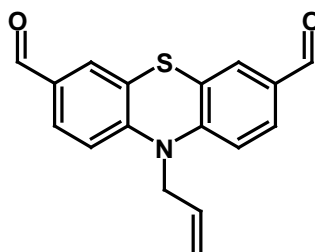
Eintrag	3,7-Dibrom-10-Alkyl-10H-Phenothiazin-	<i>n</i> -BuLi (2.5 M)	DMF	SC*	Ausbeute
1	<b>100a</b> 2.00 g (4.51 mmol)	3.6 ml (9.02 mmol)	0.80 ml (10.4mmol)	a	1.24 g (81 %)
2	<b>100b</b> 5.03 g (12.70 mmol)	11.6 ml (29.00 mmol)	4.2 ml (54.5 mmol)	b	2.14 g (57 %)
4	<b>100c</b> 5.32 g (12.1 mmol)	10.1 ml (25.5 mmol)	1.96 ml (25.5 mmol)	c	2.07 g (51 %)
3	<b>100d</b> 3.00 g (6.71 mmol)	6.70 ml (16.8 mmol)	3.10 ml (40.3 mmol)	c	1.49 g (65 %)

\* Säulenchromatographie

**10-*n*-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3,7-dicarbaldehyd (111a)**

Orangefarbener kristalliner Feststoff (Smp. 68 °C).

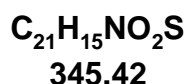
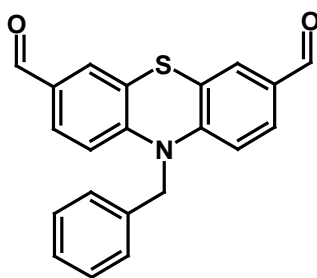
$^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $\text{d}_6$ , 300 MHz):  $\delta$  0.85 (m, 3 H), 1.31 (m, 2 H), 1.48 ( $\text{m}_c$ , 2 H), 1.84 (m, 2 H), 4.10 (t,  $J = 7.1$ , 2 H), 7.24 (d,  $J = 8.2$ , 2 H), 7.62 (d,  $J = 2.2$ , 2 H), 7.76 (m, 2 H), 9.86 (s, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (Aceton- $\text{d}_6$ , 75 MHz):  $\delta$  15.2 ( $\text{CH}_3$ ), 24.2 ( $\text{CH}_2$ ), 27.9 ( $\text{CH}_2$ ), 28.3 ( $\text{CH}_2$ ), 33.1 ( $\text{CH}_2$ ), 49.9 ( $\text{CH}_2$ ), 118.2 (CH), 126.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 129.7 (CH), 131.9 (CH), 134.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 150.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 191.5 (CH). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 339 ( $[\text{M}]^+$ , 100), 268 ( $[\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}]$ , 51), 255 ( $[\text{M} + \text{H} - \text{C}_6\text{H}_{13}]^+$ , 13), 254 ( $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{13}]^+$ , 39). UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 256 nm (7700), 264 (7700), 292 (40400), 404 (8300). IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  2929  $\text{cm}^{-1}$  (m), 2732 (m), 2616 (m), 1990 (w), 1936 (w), 1685 (s), 1601 (s), 1577 (s), 1471 (s), 1416 (s), 1358 (s), 1288 (s), 1247 (s), 1196 (s), 928 (m), 816 (8m), 690 (m), 655 (w).  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S}$  (339.5): ber.: C 70.77, H 6.24, N 4.13, S 9.45, O 9.43; gef.: C 70.55, H 6.12, N 4.24, S 9.43.

**10-Allyl-10*H*-phenothiazin-3,7-dicarbaldehyd (111b)**

Orangefarbener kristalliner Feststoff (Smp. 128-133 °C).

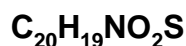
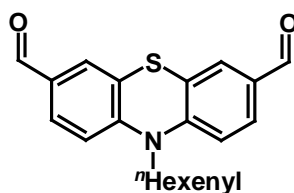
$^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $\text{d}_6$ , 300 MHz):  $\delta$  4.69 (m, 2 H), 5.29 (m, 2 H), 6.09 (ddt,  $J = 17.4$  Hz,  $J = 10.7$  Hz,  $J = 4.0$  Hz, 1 H), 7.10 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2 H), 7.56 (d,  $J = 1.9$  Hz, 2 H), 7.68 (dd,  $J = 8.5$  Hz,  $J = 1.9$  Hz, 2 H), 9.83 (s, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (Aceton- $\text{d}_6$ , 75 MHz):  $\delta$  53.4 ( $\text{CH}_2$ ), 118.0 (CH), 119.1 ( $\text{CH}_2$ ), 124.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 129.0 (CH), 132.0 (CH), 133.8 (CH), 134.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 149.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 191.5 (CH). EI MS (70 eV, m/z (%)): 295 ( $[\text{M}^+]$ , 14), 254 ( $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_5]^+$ , 40), 41 ( $[\text{C}_3\text{H}_5]$ , 100). UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 254 nm (11000), 266 (9800), 292 (48100), 412 (8200). IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  3052  $\text{cm}^{-1}$  (w), 2927 (w), 2848 (w), 2615 (w), 1686 (s), 1601 (s), 1577 (s), 1552 (m), 1474 (s), 1416 (w), 1379 (m), 1357 (s), 1322 (m), 1292 (m), 1265 (m), 1225 (s), 1201 (s), 1176 (w), 1115 (w), 1097 (w), 1060 (w), 992 (w), 925 (m), 815 (m), 751 (w), 737 (w), 722 (w), 689 (w), 658 (w), 644 (w), 555 (w).  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$  (295.4): ber.: C 69.13, H 4.44, N 4.74, S 10.86, O 10.83; gef.: C 68.87, H 4.52, N 4.75, S 10.84.

### 10-Benzyl-10*H*-phenothiazin-3,7-dicarbaldehyd (111c)



Orangefarbener kristalliner Feststoff (Smp. 196-197 °C).

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  5.17 (s, 2 H), 6.51 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H), 7.27-7.39 (m, 5 H), 7.47 (dd,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 2.0$  Hz, 2 H), 7.55 (d,  $J = 1.9$  Hz, 2 H), 9.75 (s, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  63.5 ( $\text{CH}_2$ ), 116.2 (CH), 123.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 126.7 (CH), 127.7 (CH), 127.9 (CH), 129.4 (CH), 130.6 (CH), 132.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 135.3 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 148.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 189.9 (CH). FAB $^+$  MS m/z (%): 346 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 16), 345 ( $[\text{M}]^+$ , 15). UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 254 nm (11500), 292 (49100), 408 (9300). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  3058  $\text{cm}^{-1}$  (w), 3029 (w), 2836 (w), 2730 (w), 1687 (s), 1600 (s), 1576 (s), 1552 (s), 1496 (s), 1473 (s), 1453 (s), 1415 (s), 1379 (s), 1360 (s), 1292 (s), 1264 (s), 1197 (m), 923 (m), 818 (m), 739 (m), 726 (m), 689 (m).  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}$  (345.4): ber.: C 73.02, H 4.38, N 4.05, S 9.28; gef.: C 72.70, H 4.40, N 3.94, S 9.27.

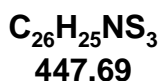
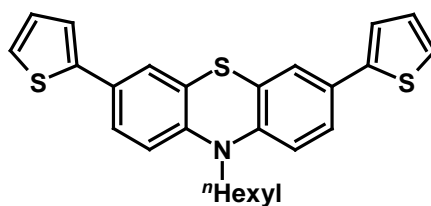
**10-*n*-Hex-1-en-6-yl-10*H*-phenothiazin-3,7-dicarbaldehyd (111d)**

**337.4439**

Orangefarbener kristalliner Feststoff (Smp. 73 °C).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 1.58 (m, 2 H), 1.86 (m, 2 H), 2.10 (m, 2 H), 4.12 (t, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 4.88-5.02 (m, 2 H), 5.79 (ddt, *J* = 16.9 Hz, *J* = 10.1 Hz, *J* = 6.7 Hz, 1 H), 7.24 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H), 7.62 (d, *J* = 1.9 Hz, 2 H), 7.55 (dd, *J* = 8.5 Hz, *J* = 1.9 Hz, 2 H), 9.86 (s, 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 27.5 (CH<sub>2</sub>), 27.7 (CH<sub>2</sub>), 34.8 (CH<sub>2</sub>), 49.6 (CH<sub>2</sub>), 116.2 (CH<sub>2</sub>), 118.2 (CH), 125.9 (C<sub>quart.</sub>), 129.7 (CH), 131.9 (CH), 134.3 (C<sub>quart.</sub>), 140.3 (CH), 150.8 (C<sub>quart.</sub>), 191.6 (CH). EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 338 ([M+H]<sup>+</sup>, 29), 337 ([M]<sup>+</sup>, 100), 268 ([M-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 48), 256 ([M+H-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>]<sup>+</sup>, 22), 255 ([M-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>]<sup>+</sup>, 49). UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 256 nm (14300), 264 nm (13500), 292 nm (40400), 404 nm (11000). IR (KBr): ν̄ 2936 cm<sup>-1</sup> (w), 2924 (w), 1681 (s), 1639 (m), 1602 (m), 1576 (m), 1549 (m), 1468 (s), 1416 (m), 1351 (m), 1292 (m), 1250 (s), 1196 (s), 1167 (s), 1144 (m), 1095 (m), 921(m), 895 (w), 817 (m), 690(w). C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>S (337.4): ber.: C 71.19, H 5.68, N 4.15, S 9.50. gef.: C 71.30, H 5.81, N 4.17, S 9.67.

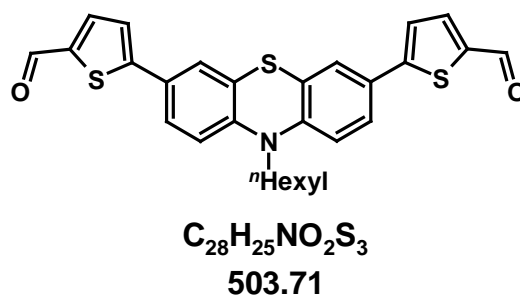
**3,7-Dithiophenyl-10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin (123)**



Zu einer entgasten Lösung von 1.07 g (2.00 mmol) 10-*n*-Hexyl-3,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl [1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-10*H*-phenothiazin, 840 mg (4.00 mmol) 2-Iodthiophen und 1.11 g (8.00 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 100 ml DME und 50 ml H<sub>2</sub>O wurden 3.00 mol % des Katalysators Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> gegeben und die Reaktionsmischung zum Sieden erhitzt. Nach Rühren über Nacht wurde die Reaktionsmischung mit H<sub>2</sub>O versetzt und die organische Phase mehrmals mit Dichlormethan (3 mal 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton, 5:1) erhielt man 563 mg (63 %) eines gelben Feststoffs (Smp. 61-62 °C).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 0.85 (m, 3 H), 1.32 (m, 4 H), 1.45 (m, 2 H), 1.81 (m, 2 H), 3.89 (t, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 6.87 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.06 (dd, *J* = 8.7 Hz, *J* = 1.3 Hz, 2 H), 7.22-7.26 (m, 4 H), 7.37 (d, *J* = 1.8 Hz, 2 H), 7.40 (dd, *J* = 6.1 Hz, *J* = 2.2 Hz, 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 14.1 (CH<sub>3</sub>), 22.9 (CH<sub>2</sub>), 26.9 (CH<sub>2</sub>), 27.1 (CH<sub>2</sub>), 31.8 (CH<sub>2</sub>), 47.8 (CH<sub>2</sub>), 115.8 (CH), 115.9 (CH), 122.8 (CH), 123.3 (CH), 124.30 (CH), 124.31 (CH), 124.7 (CH), 124.8 (CH), 125.7 (C<sub>quart.</sub>), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 128.7 (C<sub>quart.</sub>), 136.2 (C<sub>quart.</sub>), 142.4 (C<sub>quart.</sub>), 145.1 (C<sub>quart.</sub>), 145.2 (C<sub>quart.</sub>). FAB<sup>+</sup> MS *m/z* (%): 447 ([M]<sup>+</sup>, 100), 362 ([M-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>]<sup>+</sup>, 22), 280 ([M-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>S]<sup>+</sup>, 25). UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 246 nm (23200), 292 (42900), 352 (16100). IR (KBr): ν̃ 2927 cm<sup>-1</sup> (w), 2854 (w), 2227 (w), 1638 (m), 1528 (s), 1476 (m), 1430 (m), 1403 (m), 1364 (m), 1261 (m), 876 (w), 851 (m), 809 (w), 696 (m). C<sub>26</sub>H<sub>25</sub>NS<sub>3</sub> (447.7): ber.: C 69.76, H 5.63, N 3.13, S 21.49; gef.: C 69.36, H 5.59, N 3.27, S 21.52.

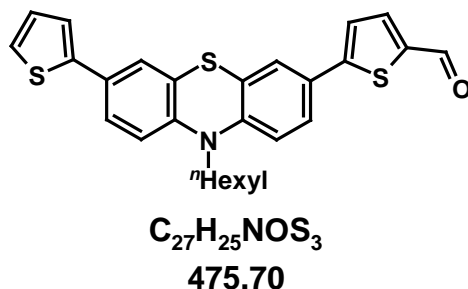


**10-*n*-Hexyl-3,7-bis-(2-formylthiophen-5-yl)-10*H*-phenothiazin (122)**

2.99 g (6.67 mmol) 10-*n*-Hexyl-3,7-(2,2'-dithiophenyl)-10*H*-phenothiazin (**123**) und 2.06 ml (16.7 mmol) *N*-Methylformanilid wurden in einem Zweihalskolben in 50 ml 1,2-Dichlorethan vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wurden 1.53 ml (16.7 mmol) Phosphorylchlorid in 50 ml 1,2-Dichlorethan langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde zwei Tage lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 20 ml einer 20 % igen Natriumacetatlösung zugegeben und weitere zwei Stunden lang gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (4 mal 50 ml) extrahiert. Die Extrakte wurden mit 200 ml Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit (*n*-Hexan/EE, 3:1) an Kieselgel chromatographiert. Man erhielt 2.26 g (67 %) von (**122**) in Form orangefarbener, kristalliner Nadeln (Smp. 123 °C).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 0.87 (m, 3 H), 1.31 (m, 4 H), 1.44 (m, 2 H), 1.79 (m, 2 H), 3.85 (t, *J* = 7.2 Hz, 2 H), 6.88 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H), 7.32 (d, *J* = 4.0 Hz, 2 H), 7.40 (d, *J* = 2.2 Hz, 2 H), 7.46 (dd, *J* = 8.5 Hz, *J* = 2.2 Hz, 2 H), 7.70 (d, *J* = 4.0 Hz, 2 H), 9.83 (s, 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 14.0 (CH<sub>3</sub>), 22.9 (CH<sub>2</sub>), 26.8 (CH<sub>2</sub>), 26.9 (CH<sub>2</sub>), 31.7 (CH<sub>2</sub>), 48.2 (CH<sub>2</sub>), 116.0 (CH), 123.7 (CH), 124.8 (C<sub>quart.</sub>), 125.1 (CH), 126.1 (CH), 128.1 (CH), 137.9 (C<sub>quart.</sub>), 142.2 (C<sub>quart.</sub>), 145.6 (C<sub>quart.</sub>), 153.1 (C<sub>quart.</sub>), 182.8 (CH). FAB<sup>+</sup> MS *m/z* (%): 503 (M<sup>+</sup>, 100), 418 (M-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, 22). UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 242 nm (12600), 288 (15400), 328 (33500), 428 (25200). IR (KBr): ν̄ 2953 cm<sup>-1</sup> (w), 2927 (w), 2853 (w), 1655 (s), 1582 (m), 1485 (w), 1436 (s), 1403 (m), 1363 (m), 1339 (m), 1273 (w), 1230 (m), 1195 (w), 1059 (m), 802 (m), 765 (w), 672 (m), 502 (w), 442 (w). C<sub>28</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (503.7): ber.: C 66.77, H 5.00, N 2.78, S 19.10; gef.: C 66.77, H 5.03, N 2.91, S 18.83.

**10-*n*-Hexyl-3-(2-formylthiophen-5-yl)-7-(thiophen-2-yl)-10*H*-phenothiazin (157)**



Nebenprodukt von (**122**). Orangefarbener Feststoff (Smp. 127 °C).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 0.86 (m, 3 H), 1.31 (m, 4 H), 1.49 (m, 2 H), 1.83 (m, 2 H), 4.01 (t, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 7.07-7.12 (m, 2 H), 7.39-7.42 (m, 2 H), 7.47 (dd, *J* = 8.5 Hz, *J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.55-7.63 (m, 3 H), 7.93 (d, *J* = 4.0 Hz, 1 H), 9.91 (s, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 15.2 (CH<sub>3</sub>), 24.3 (CH<sub>2</sub>), 28.1 (CH<sub>2</sub>), 28.4 (CH<sub>2</sub>), 33.1 (CH<sub>2</sub>), 49.1 (CH<sub>2</sub>), 117.9 (CH), 118.1 (CH), 124.6 (CH), 125.7 (CH), 125.9 (CH), 126.1 (C<sub>quart.</sub>), 126.39 (CH), 126.44 (CH), 126.6 (C<sub>quart.</sub>), 126.9 (CH), 127.7 (CH), 129.4 (C<sub>quart.</sub>), 130.1 (CH), 131.3 (CH), 140.2 (C<sub>quart.</sub>), 143.9 (C<sub>quart.</sub>), 144.7 (C<sub>quart.</sub>), 145.6 (C<sub>quart.</sub>), 147.8 (C<sub>quart.</sub>), 154.2 (C<sub>quart.</sub>), 184.6 (CH). MALDI-TOF MS (Matrix: Dithranol): *m/z* 474 [M]<sup>+</sup>. UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 242 nm (20400), 308 (2800), 418 (17600). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  2954 cm<sup>-1</sup> (w), 2928 (w), 1660 (s), 1607 (m), 1584 (w), 1479 (m), 1442 (s), 1403 (m), 1379 (m), 1362 (m), 1337(w), 1258 (w), 1059 (w), 803 (m), 761 (w), 685 (m), 671 (w). C<sub>27</sub>H<sub>25</sub>NOS<sub>3</sub> (475.7): ber.: C 68.17, H 5.30, N 2.94, S 20.22; gef.: C 68.26, H 5.39, N 3.01, S 20.17.

### 5.3 McMurry-Kupplung

#### Allgemeine Vorgehensweise:

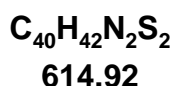
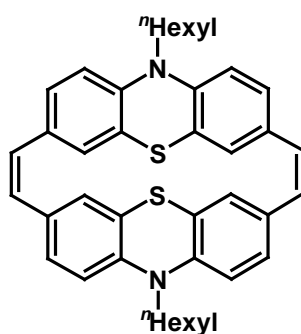
In einem ausgeheizten Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurde Zink in Dioxan (abs.) vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Parallel dazu wurde in einem ausgeheizten Schlenkkolben eine 1.0 M-Lösung von TiCl<sub>4</sub> in Dichlormethan (abs.) hergestellt. Anschließend wurde die TiCl<sub>4</sub>-Lösung zu der gekühlten Zink-Dioxan-Mischung unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre zugegeben. Danach wurde die Suspension 2 h lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, wobei sich die Reaktionsmischung von gelb-grün nach violett-schwarz verfärbte. Nach vollendeter Aktivierung tropfte man langsam die Lösung des jeweiligen Aldehyds in Dioxan (abs.) zu der Reaktionsmischung dazu. Die dunkle Reaktionsmischung wurde mehrere Tage lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf RT gab man langsam eine 10 %ige K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung dazu. Anschließend wurde die Lösung über Celite filtriert. Die gelbe Lösung wurde mehrmals mit Diethylether/THF-Gemisch extrahiert und mit ges. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und die Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan/Toluol, 2:1; *n*-Hexan/THF, 2:1) konnte das entsprechende Produkt isoliert werden.

**Tabelle 5.2:** Ansatzgrößen und Reaktionsbedingungen für die McMurry-Kupplung

Eintrag	Zink	Dioxan	TiCl <sub>4</sub>	Phenothiazin-Aldehyd	Dioxan	t [h]	Ausbeute
<b>1</b>	6.24 g (95.4 mmol)	300 ml	5.26 ml (47.7 mmol)	1.40 g <b>111a</b> (4.11 mmol)	150 ml	96	986 mg 78 %
<b>2</b>	14.6 g (0.22 mol)	300 ml	12.3 ml (0.11 mol)	1.65 g <b>111b</b> (5.57 mmol)	100 ml	72	1.23 g 84 %
<b>3</b>	3.88 g (65.4 mmol)	200 ml	3.27 ml (29.6 mmol)	500 mg <b>111c</b> (1.48 mmol)	100 ml	72	222 mg 49 %
<b>4</b>	1.50 g (23.0 mmol)	100 ml	1.32 ml (12.0 mmol)	345 mg <b>111d</b> (1.00 mmol)	100 ml	72	169 mg 54 %
<b>5</b>	1.50 g (23.0 mmol)	100 ml	1.32 ml (12.0 mmol)	503 mg <b>122</b> (1.00 mmol)	100 ml	72	382 mg 81 %
<b>6</b>	3.70 (56.6 mmol)	50 ml DME	3.12 ml (28.3 mmol)	1.76 g <b>130</b> (5.66 mmol)	150 ml DME	72	535 mg 32 % <sup>a)</sup>
<b>7</b>	1.31 (20.0 mmol)	100 ml THF	1.10 (10.0 mmol)	320 mg <b>128</b> (1.00 mmol)	100 ml THF <sup>b)</sup>	24	129 mg 42 %

a) Ausbeute auf E/Z-Gemisch bezogen. b) plus Zugabe von 1.34 ml Pyridin.

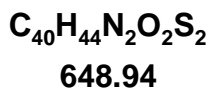
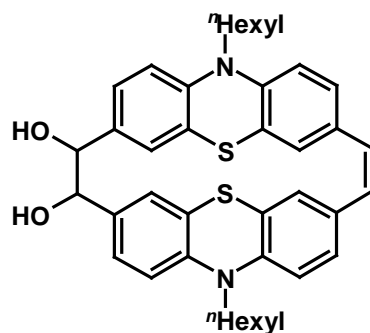
**1<sup>10</sup>,4<sup>10</sup>-Di-*n*-hexyl-1,4(3,7)-diphenothiazinacyclophan-2,5-dien (110a)**



Gelber kristalliner Feststoff, Schmelzbereich 270-272 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 0.84 (m, 6 H), 1.27 (m, 8 H), 1.40 (m, 4 H), 1.76 (m, 4 H), 3.85 (t, *J* = 7.0 Hz, 4 H), 6.53 (s, 4 H), 6.56 (d, *J* = 1.8 Hz, 4 H), 6.90 (d, *J* = 8.3 Hz, 4 H), 7.06 (dd, *J* = 8.3 Hz, *J* = 1.9 Hz, 4 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 14.0 (CH<sub>3</sub>), 22.9 (CH<sub>2</sub>), 26.9 (CH<sub>2</sub>), 27.4 (CH<sub>2</sub>), 31.8 (CH<sub>2</sub>), 46.9 (CH<sub>2</sub>), 115.4 (CH), 124.9 (C<sub>quart.</sub>), 127.7 (CH), 129.5 (CH), 130.2 (CH), 132.5 (C<sub>quart.</sub>), 144.6 (C<sub>quart.</sub>). MALDI-TOF MS (Matrix: Dithranol): *m/z* 614 [M]<sup>+</sup>. UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 268 nm (59100), 316 nm (25000), 346 nm (11400). IR (KBr): ν̄ 2955 cm<sup>-1</sup> (m), 2924 (m), 2854 (m), 1604 (m), 1579 (m), 1499 (m), 1466 (s), 1400 (w), 1330 (m), 1284 (m), 1249 (s), 1206 (w), 1157 (m), 1106 (w), 898 (m), 829 (m), 752 (w), 724 (w), 608 (w). C<sub>40</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (614.9): ber.: C 78.13, H 6.88, N 4.56, S 10.43; gef.: C 78.51, H 7.28, N 4.21, S 10.04.

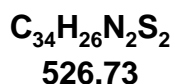
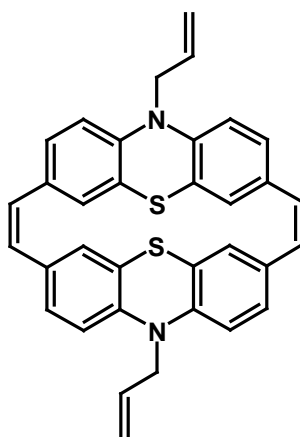
**1<sup>10</sup>,4<sup>10</sup>-Di-*n*-hexyl-1,4(3,7)-diphenothiazinacyclophan-2-en-5-ethandiol (112)**



Gelber Feststoff, Zersetzungsbereich 209-278 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  0.78 (m, 6 H), 1.19 (m, 8 H), 1.32 (m, 4 H), 1.63 (m, 4 H), 3.36 (bs, 2 H), 3.87 (t,  $J = 6.5$  Hz, 4 H), 4.10 (s, 2 H), 5.69 (d,  $J = 1.8$  Hz, 2 H), 6.18 (d,  $J = 1.8$  Hz, 2 H), 6.61 (s, 2 H), 6.98 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H), 7.03 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2 H), 7.08 (dd,  $J = 8.3$  Hz,  $J = 1.8$  Hz, 2 H), 7.36 (dd,  $J = 8.5$  Hz,  $J = 1.7$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  13.7 ( $\text{CH}_3$ ), 21.9 ( $\text{CH}_2$ ), 25.63 ( $\text{CH}_2$ ), 25.64 ( $\text{CH}_2$ ), 30.6 ( $\text{CH}_2$ ), 45.7 ( $\text{CH}_2$ ), 79.1 (CH), 114.6 (CH), 115.3 (CH), 122.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 122.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 124.4 (CH), 126.8 (CH), 126.0 (CH), 129.3 (CH), 129.4 (CH), 131.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 136.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 143.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 144.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). MALDI-TOF MS (Matrix: Dithranol):  $m/z$  648  $[\text{M}]^+$ . UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 262 nm (56500), 300 nm (11600). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  3009  $\text{cm}^{-1}$  (w), 2954 (m), 2926 (m), 2854 (m), 1723 (w), 1709 (w), 1690 (w), 1608 (m), 1585 (m), 1549 (w), 1533 (m), 1501 (m), 1469 (s), 1331 (m), 1281 (m), 1247 (s), 1202 (m), 1155 (w), 1106 (w), 1056 (m), 895 (w), 746 (w), 591 (w).  $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$  (648.9): ber.: C 74.04, H 6.83, N 4.32, S 9.88; gef.: C 73.87, H 6.88, N 4.25, S 9.96.

### **$1^{10},4^{10}$ -Diallyl-1,4(3,7)-diphenothiazinacyclophan-2,5-dien (110b)**

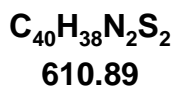
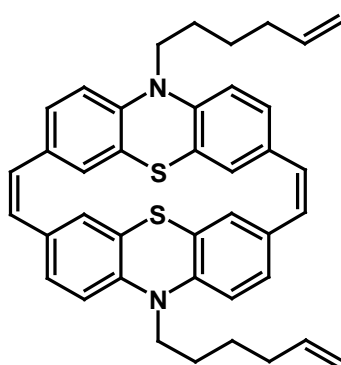


Farbloser Feststoff, Zersetzungsbereich 266-277 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, 55 °C,  $\text{THF-d}_8$ ):  $\delta$  4.54 (m, 4 H), 5.30 (m, 4 H), 5.99 (ddt,  $J = 17.4$  Hz,  $J = 10.1$  Hz,  $J = 4.9$  Hz, 2 H), 6.48 (s, 4 H), 6.53 (d,  $J = 1.9$  Hz, 4 H), 6.92 (d,  $J = 8.3$  Hz, 4 H), 6.98 (dd,  $J = 8.3$  Hz,  $J = 1.9$  Hz, 4 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz, 55 °C,  $\text{THF-d}_8$ ):  $\delta$  50.3 ( $\text{CH}_2$ ),

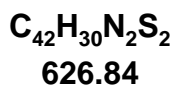
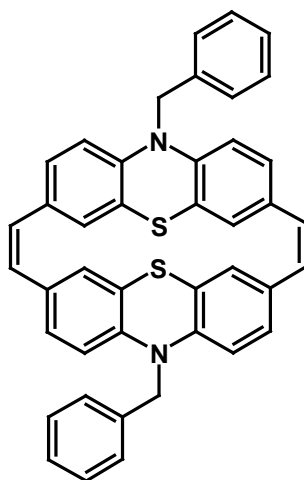
115.9 (CH), 117.2 (CH<sub>2</sub>), 124.6 (C<sub>quart.</sub>), 127.7 (CH), 129.7 (CH), 130.3 (CH), 133.1 (C<sub>quart.</sub>), 134.9 (CH), 144.9 (C<sub>quart.</sub>). MALDI-TOF MS (Matrix: Dithranol): m/z 526 [M]<sup>+</sup>. UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 266 nm (57100), 314 nm (24000), 346 nm (10500). IR (KBr): ν̄ 3009 cm<sup>-1</sup> (w), 1632 (m), 1604 (w), 1580 (w), 1500 (m), 1469 (s), 1402 (w), 1357 (m), 1284 (m), 1253 (s), 1230 (m), 1213 (m), 1157 (m), 923 (m), 898 (m), 753 (s), 722 (w), 607 (w). C<sub>34</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (526.7): ber.: C 77.53, H 4.98, N 5.32, S 12.17; gef.: C 77.05, H 5.15, N 5.22, S 12.00.

**1<sup>10</sup>,4<sup>10</sup>-Di-*n*-hexenyl-1,4(3,7)-diphenothiazinacyclophan-2,5-dien (110c)**



Gelber Feststoff, Schmelzbereich 238-240 °C.

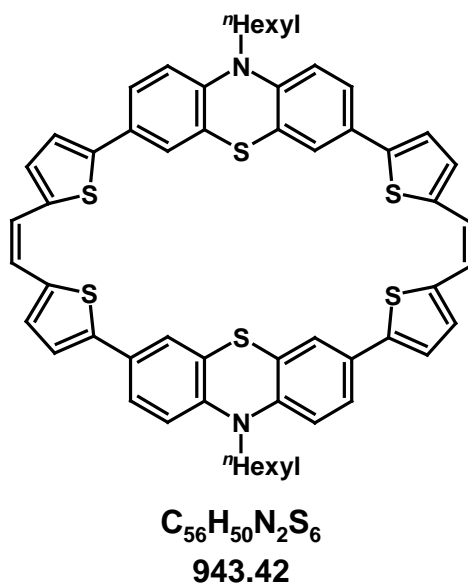
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 1.44-1.51 (m, 4 H), 1.77 (m<sub>c</sub>, 4 H), 2.00 (m<sub>c</sub>, 4 H), 3.86 (t, J = 7.0 Hz, 4 H), 4.93 (m, 4 H), 5.76 (ddt, J = 16.9 Hz, J = 10.2 Hz, J = 3.6 Hz, 2 H), 6.53 (s, 4 H), 6.56 (d, J = 2.0 Hz, 4 H), 6.90 (d, J = 8.3 Hz, 4 H), 7.07 (dd, J = 8.3 Hz, J = 2.0 Hz, 4 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 26.4 (CH<sub>2</sub>), 26.8 (CH<sub>2</sub>), 33.6 (CH<sub>2</sub>), 46.6 (CH<sub>2</sub>), 114.6 (CH<sub>2</sub>), 115.4 (CH), 124.9 (C<sub>quart.</sub>), 127.7 (CH), 129.4 (CH), 130.2 (CH), 132.5 (C<sub>quart.</sub>), 139.0 (CH), 144.5 (C<sub>quart.</sub>). MALDI-TOF MS (Matrix: Dithranol): m/z 610 [M]<sup>+</sup>. UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 268 nm (33900), 316 (13900), 346 (5900). IR (KBr): ν̄ 3008 cm<sup>-1</sup> (w), 2934 (w), 2855 (w), 1638 (s), 1580 (w), 1500 (w), 1466 (s), 1337 (w), 1284 (w), 1249 (m), 1207(w), 1157 (w), 1108 (w), 900 (m), 828 (m), 778 (m), 753 (m), 724 (m), 608 (m), 542 (m). C<sub>40</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (610.9): ber.: C 78.65, H 6.27, N 4.59; gef.: C 78.19, H 6.32, N 4.83.

**1<sup>10</sup>,4<sup>10</sup>-Dibenzyl-1,4(3,7)-diphenothiazinacyclophan-2,5-dien (110d)**

Gelber Feststoff, Zersetzungsbereich 285-302 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, 55 °C, THF-d<sub>8</sub>): δ 5.13 (s, 4 H), 6.44 (s, 4 H), 6.55 (d, *J* = 1.8 Hz, 4 H), 6.82 (d, *J* = 8.3 Hz, 4 H), 6.90 (dd, *J* = 8.3 Hz, *J* = 1.9 Hz, 4 H), 7.06-7.16 (m, 2 H), 7.21-7.16 (m, 4 H), 7.39 (d, *J* = 7.5 Hz, 4 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, 55 °C, THF-d<sub>8</sub>): δ 51.6 (CH<sub>2</sub>), 116.2 (CH<sub>2</sub>), 125.1 (C<sub>quart.</sub>), 127.4 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (CH), 129.0 (CH), 129.8 (CH), 130.4 (CH), 133.2 (C<sub>quart.</sub>), 138.2 (CH), 145.1 (C<sub>quart.</sub>). MALDI-TOF MS (Matrix: Dithranol): *m/z* 626 [M]<sup>+</sup>. UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 266 nm (73200), 312 (29500), 346 (9400), 340 (22400). IR (KBr): ν̄ 3063 cm<sup>-1</sup> (w), 3027 (w), 3008 (m), 2850 (w), 2197 (w), 1603 (m), 1580 (m), 1498 (m), 1469 (s), 1454 (m), 1400 (m), 1358 (m), 1336 (m), 1284 (m), 1258 (s), 1230 (m), 1213 (m), 1158 (m), 899 (m), 824 (s), 751 (m), 726 (m), 696 (m). C<sub>42</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (626.8): ber.: C 80.48, H 4.82, N 4.47, S 10.23; gef.: C 80.11, H 4.92, N 4.34, S 10.02.

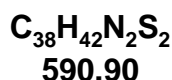
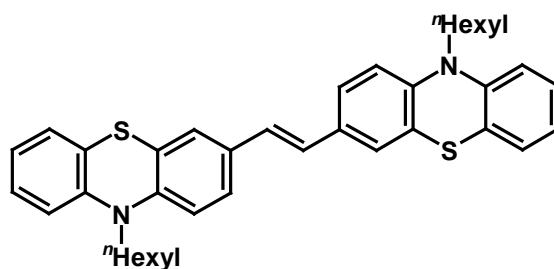
**2<sup>10</sup>,7<sup>10</sup>-Di-*n*-hexyl-1,3,6,8(2,5)tetrathioena-2,7(3,7)-diphenothiazinacyclodeca-phan-4,9-dien (124)**



Orangefarbener Feststoff, Zersetzungsbereich 232-261 °C.

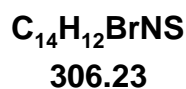
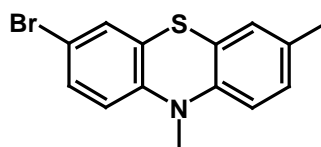
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 0.86 (m, 6 H), 1.28-1.33 (m, 8 H), 1.39-1.47 (m, 4 H), 3.84 (t, *J* = 7.5 Hz, 4 H), 6.57 (s, 4 H), 6.86 (d, *J* = 8.5 Hz, 4 H), 7.00 (d, *J* = 3.7 Hz, 4 H), 7.14 (d, *J* = 3.7 Hz, 4 H), 7.35 (d, *J* = 2.1 Hz, 4 H), 7.40 (dd, *J* = 8.5 Hz, *J* = 2.2 Hz, 4 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 14.1 (CH<sub>3</sub>), 22.9 (CH<sub>2</sub>), 30.0 (CH<sub>2</sub>), 30.4 (CH<sub>2</sub>), 31.7 (CH<sub>2</sub>), 47.8 (CH<sub>2</sub>), 115.9 (CH), 122.3 (CH), 122.4 (CH), 124.96 (C<sub>quart.</sub>), 124.98 (CH), 125.1 (CH), 129.2 (C<sub>quart.</sub>), 131.4 (CH), 138.0 (C<sub>quart.</sub>), 144.3 (C<sub>quart.</sub>), 144.7 (C<sub>quart.</sub>). MALDI-TOF MS (Matrix: Dithranol): *m/z* 942 [M]<sup>+</sup>. UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 248 nm (97000), 302 (128000), 352 (83500), 388 (97000). IR (KBr): ν̄ 2953 cm<sup>-1</sup> (m), 2925 (s), 2853 (m), 1629 (m), 1605 (m), 1582 (m), 1502 (s), 1475 (s), 1444 (s), 1402 (s), 1361 (m), 1336 (m), 1294 (m), 1250 (s), 1196 (m), 1167 (m), 1109 (m), 1067 (m), 804 (s), 500 (w). C<sub>56</sub>H<sub>50</sub>N<sub>2</sub>S<sub>6</sub> (943.4): ber.: C 71.30, H 5.34, N 2.97; gef.: C 71.40, H 5.54, N 2.75.



**(E)-1,2-Bis[10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl]-ethen (146)**


Gelber, kristalliner Feststoff, Zersetzungsbereich 99-102 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  0.86 (m, 6 H), 1.28-1.32 (m, 8 H), 1.47 (m<sub>c</sub>, 4 H), 1.80 (m<sub>c</sub>, 4 H), 3.95 (t,  $J = 6.9$  Hz, 4 H), 6.93 (td,  $J = 7.5$  Hz,  $J = 1.0$  Hz, 4 H), 6.99-7.03 (m, 6 H), 7.14 (dd,  $J = 7.6$  Hz,  $J = 1.4$  Hz, 2 H), 7.17-7.21 (m, 2 H), 7.35-7.38 (m, 4 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  15.2 (CH<sub>3</sub>), 24.3 (CH<sub>2</sub>), 28.1 (CH<sub>2</sub>), 28.5 (CH<sub>2</sub>), 33.2 (CH<sub>2</sub>), 48.9 (CH<sub>2</sub>), 117.61 (CH), 117.63 (CH), 124.3 (CH), 126.0 (C<sub>quart.</sub>), 126.4 (CH), 126.7 (C<sub>quart.</sub>), 127.66 (CH), 127.68 (CH), 129.0 (CH), 129.3 (CH), 134.2 (C<sub>quart.</sub>), 146.3 (C<sub>quart.</sub>), 145.0 (C<sub>quart.</sub>). MALDI-TOF MS (Matrix: Dithranol):  $m/z$  590 [M]<sup>+</sup>. UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (ε) 242 nm (28400), 274 (27600), 304 (33600), 396 (27600). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  2954 cm<sup>-1</sup> (s), 2928 (s), 2868 (m), 2853 (m), 1600 (m), 1575 (m), 1498 (s), 1467 (s), 1442 (s), 1411 (m), 1359 (m), 1334 (m), 1289 (m), 1249 (m), 1192 (s), 1141 (m), 958 (m), 813 (m), 747 (s). C<sub>38</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (590.9): ber.: C 77.24, H 7.16, N 4.74, S 10.85; gef.: C 77.27, H 7.17, N 4.74, S 10.85.

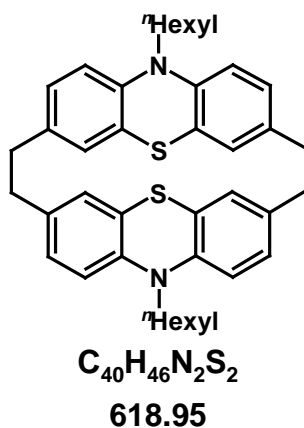
**3-Brom-7,10-dimethyl-10*H*-phenothiazin (158)**


Nebenprodukt der *McMurry*-Reaktion mit **129**. Farbloser Feststoff, Smp.: 103 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  2.23 (s, 3 H), 3.29 (s, 3 H), 6.65 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1 H), 6.71 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1 H), 6.93 (m, 1 H), 6.98 (ddd,  $J = 8.2$  Hz,  $J = 2.0$  Hz,  $J = 0.7$  Hz, 1 H), 7.22 (dd,  $J = 2.3$  Hz,  $J = 0.4$  Hz, 1 H), 7.25 (dd,  $J = 8.5$  Hz,  $J = 2.3$  Hz, 1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  20.3 ( $\text{CH}_3$ ), 35.5 ( $\text{CH}_3$ ), 114.35 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 114.37 (CH), 115.4 (CH), 122.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 125.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 127.8 (CH), 128.5 (CH), 129.4 (CH), 130.3 (CH), 132.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 143.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 145.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ).  $\text{FAB}^+$  MS  $m/z$ : 307 ( $[\text{Br}^{81}\text{M}]^+$ , 74), 305 ( $[\text{Br}^{79}\text{M}]^+$ , 70), 289 ( $[\text{M-CH}_3]^+$ , 18). UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 260 nm (43000), 314 (7700). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  2962  $\text{cm}^{-1}$  (w), 2919 (w), 2883 (w), 2815 (w), 1632 (w), 1496 (m), 1465 (s), 1384 (m), 1330 (m), 1262 (m), 1155 (w), 1131 (w), 1112 (w), 871 (w), 807 (m), 766 (m), 622 (w), 572 (w), 547 (w).  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{BrNS}$  (306.2): ber.: C 54.91, H 3.95, N 4.57, S 10.47, Br 26.09; gef.: C 55.21, H 4.10, N 4.50, S 10.73, Br 26.08.

## 5.4 Synthese weiterer Phenthiazinophane

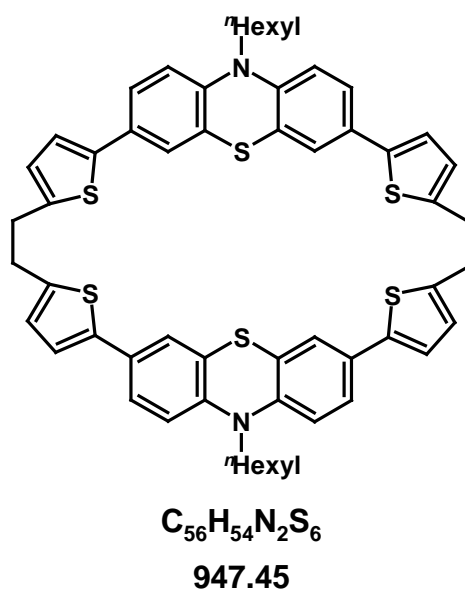
### $1^{10},4^{10}$ -Di-*n*-hexyl-1,4(3,7)-diphenothiazinacyclohexaphan (116)



Eine Lösung von 467 mg (0.37 mmol)  $1^{10},4^{10}$ -Di-*n*-hexyl-1,4(3,7)-diphenothiazinacyclophan-2,5-dien (**110a**) in Toluol wurde zehn Minuten lang mit  $\text{N}_2$  entgast. Anschließend wurden 12 mg (2.70 mol%) des Katalysators Pd/C hinzugegeben und die Reaktionsmischung unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre gesetzt. Nachdem fünf Tage lang bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Anschließende Säulenchromatographie (*n*-Hexan/THF, 1:1) ergab 198 mg (85 %) der hydrierten Verbindung als farblosen kristallinen Feststoff (Smp. 217 °C).

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  0.82 (m, 6 H), 1.24 (m, 8 H), 1.37 (m, 4 H), 1.70 (m, 4 H), 2.39 (d,  $J = 8.0$  Hz, 4 H), 2.95 (d,  $J = 8.1$  Hz, 4 H), 3.81 (t,  $J = 6.9$  Hz, 4 H), 5.76 (d,  $J = 1.9$  Hz, 4 H), 6.83 (d,  $J = 8.3$  Hz, 4 H), 6.97 (dd,  $J = 8.2$  Hz,  $J = 1.9$  Hz, 4 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  14.1 ( $\text{CH}_3$ ), 23.3 ( $\text{CH}_2$ ), 27.2 ( $\text{CH}_2$ ), 27.7 ( $\text{CH}_2$ ), 32.2 ( $\text{CH}_2$ ), 37.8 ( $\text{CH}_2$ ), 47.2 ( $\text{CH}_2$ ), 115.5 (CH), 125.3 (CH), 126.9 (CH), 129.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 135.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 144.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). MALDI-TOF MS (Matrix: Dithranol):  $m/z$  618  $[\text{M}]^+$ . UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 256 nm (47300), 310 (9100). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  2924  $\text{cm}^{-1}$  (s), 2854 (m), 1609 (m), 1501 (m), 1474 (s), 1411 (w), 1329 (m), 1247 (s), 1135 (w), 1104 (w), 880 (m), 811 (m), 723 (m), 649 (m), 582 (m).  $\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{S}_2$  (619.0): ber.: C 77.62, H 7.49, N 4.53, S 10.36; gef.: C 77.30, H 7.45, N 4.45, S 10.37.

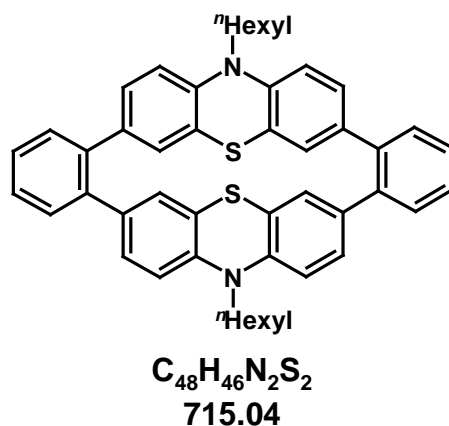
**$2^{10},7^{10}$ -Di-*n*-hexyl-1,3,6,8(2,5)tetrathioena-2,7(3,7)-diphenothiazinacyclodecaphan (125)**



Eine Lösung von 25 mg (26.0  $\mu\text{mol}$ )  $2^{10},7^{10}$ -Di-*n*-hexyl-1,3,6,8(2,5)tetrathioena-2,7(3,7)-diphenothiazinacyclodecaphan-4,9-dien (**124**) in 6 ml Toluol wurde zehn Minuten lang mit  $\text{N}_2$  entgast. Anschließend wurden 10 mg (36 mol%) des Katalysators Pd/C hinzugegeben und die Reaktionsmischung unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre gesetzt. Nach 4-Tage langem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt. Anschließende Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Toluol, 2:1) ergab 20 mg (80 %) der hydrierten Verbindung als gelben Feststoff (Zersetzungsbereich 211-236  $^\circ\text{C}$ ).

MALDI-TOF MS (Matrix: Dithranol):  $m/z$  946  $[M]^+$ . UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 242 nm (40990), 291 (69258), 350 (35336). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  2952  $\text{cm}^{-1}$  (m), 2926 (s), 2853 (m), 1635 (m), 1507 (m), 1489 (s), 1456 (s), 1402 (m), 1333 (m), 1263 (m), 1243 (m), 1191 (m), 1107 (m), 1054 (m), 983 (w), 877 (w), 795 (w), 755 (s), 545 (w), 419 (w).  $\text{C}_{56}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{S}_6$  (943.4): ber.: C 71.30, H 5.34, N 2.97; gef.: C 71.40, H 5.54, N 2.75.

**1<sup>10</sup>,4<sup>10</sup>-Di-*n*-hexyl-1,4(3,7)-diphenothiazinacyclophan-2,5-di-(1,2-phenylen) (107a)**

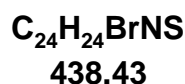
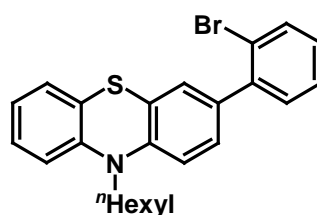


493.5 mg (1.50 mmol) 1,2-Diiodbenzol, 829.5 mg (6.00 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  wurden in 75 ml DME und 35 ml  $\text{H}_2\text{O}$  vorgelegt und die Reaktionsmischung mit  $\text{N}_2$  entgast. Anschließend gab man 4.00 mol% des Katalysators  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  dazu. Parallel wurden 803 mg (1.50 mmol) 10-*n*-Hexyl-3,7-bis-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-10*H*-phenothiazin (**98**) in 75 ml DME gelöst und mit  $\text{N}_2$  entgast. Die vorgelegte Reaktionslösung aus 1,2-Diiodbenzol wurde unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und anschließend die Lösung des Bisboronsäureesters **98** mittels Spritzenpumpentechnik innerhalb von 7.5 h zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktionslösung noch 16 h lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Anschließend wurden 25 ml  $\text{H}_2\text{O}$  zugegeben und die wässrige Phase mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert (3 mal 20 ml). Die vereinten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend unter vermindertem Druck eingeeengt. Über Nacht kam es zur Ausbildung feiner kristalliner, farbloser Nadelchen, die abfiltriert und mit DME gewaschen wurden. Man erhielt 71 mg (13 %) des dimeren Cyclophans (Schmelzbereich 308-309 °C). Der Rest der Reaktionsmischung wurde säulenchromatographisch aufgetrennt (*n*-Hexan/Toluol, 2:1).

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  0.86 (m, 6 H), 1.26-1.33 (m, 8 H), 1.44 ( $m_c$ , 4 H), 1.81 ( $m_c$ , 4 H), 3.93 (t,  $J = 7.0$  Hz, 4 H), 6.46 (d,  $J = 2.0$  Hz, 4 H), 7.08 (d,  $J = 8.4$  Hz, 4 H), 7.34-7.45 (m, 12 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  14.1 ( $\text{CH}_3$ ), 22.9 ( $\text{CH}_2$ ), 27.0 ( $\text{CH}_2$ ), 27.5 ( $\text{CH}_2$ ), 31.8 ( $\text{CH}_2$ ), 47.2 ( $\text{CH}_2$ ), 116.3 (CH), 125.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 128.0 (CH), 129.1 (CH), 130.2 (CH), 130.3 (CH), 135.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 138.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 145.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). MALDI-TOF MS (Matrix: Dithranol):  $m/z$  714  $[\text{M}]^+$ . UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 240 nm (61500), 268 (66500), 304 (21600), 330 (12300). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  2954  $\text{cm}^{-1}$  (m), 2927 (s), 2855 (m), 1606 (w), 1585 (w), 1500 (m), 1460 (s), 1330 (m), 1271 (m), 1252 (m), 1233 (w), 1105 (w), 898 (m), 821 (m), 761 (s), 723 (w), 707 (w), 592 (w), 556 (w).  $\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{S}_2$  (715.0): ber.: C 80.63, H 6.48, N 3.92, S 8.97; gef.: C 80.35, H 6.63, N 3.84, S 8.80.

## 5.4 Synthese $\pi$ - und $\sigma$ -System verbrückter Phenothiazin-Derivate

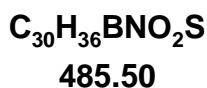
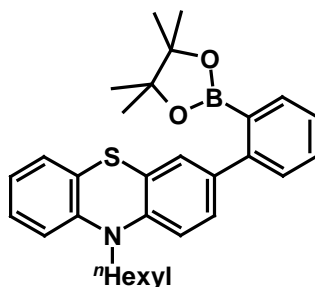
### 3-(2-Brom-phenyl)-10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin (138)



Zu einer Lösung von 1.63 g (3.98 mmol) 10-*n*-Hexyl-3-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]-dioxaborolan-2-yl)-10*H*-phenothiazin, 1.13 g (3.98 mmol) 1-Brom-2-iodbenzol und 1.01 g (7.32 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in 50 ml DME und 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$  wurden 2.3 mol %  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  zugegeben und die Reaktionsmischung zum Sieden erhitzt. Nach 16 h Rühren unter Rückfluss wurden 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$  dazugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 mal 40 ml) extrahiert. Die vereinten organischen Extrakte wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Pentan) erhielt man 1.50 g (86 %) eines gelben Öls.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, Aceton- $\text{d}_6$ ):  $\delta$  0.87 (m, 3 H), 1.32 (m, 4 H), 1.45 ( $m_c$ , 2 H), 1.82 ( $m_c$ , 2 H), 3.87 (t,  $J = 7.4$  Hz, 2 H), 6.92 (m, 3 H), 7.12 (m, 1 H), 7.17 (m, 3 H), 7.21 (m, 1 H), 7.29 (m, 1 H), 7.34 (m, 1 H), 7.64 (ddd,  $J = 8.0$  Hz,  $J = 1.2$  Hz,  $J = 0.3$  Hz, 1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz, Aceton- $\text{d}_6$ ):  $\delta$  14.1 ( $\text{CH}_3$ ), 22.9 ( $\text{CH}_2$ ), 27.0 ( $\text{CH}_2$ ), 27.2 ( $\text{CH}_2$ ), 31.8 ( $\text{CH}_2$ ), 47.8 ( $\text{CH}_2$ ), 115.0 (CH), 115.8 (CH), 122.76 (CH), 122.85 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 124.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 124.7 (CH), 127.63 (CH), 127.64 (CH), 127.8 (CH), 128.3 (CH), 128.8 (CH), 129.0 (CH), 131.6 (CH), 133.4 (CH), 135.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 141.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 145.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 145.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 439 ( $[\text{M-Br}^{81}]^+$ , 71), 437 ( $[\text{M-Br}^{79}]^+$ , 67), 368 ( $[\text{M-Br}^{81}\text{-(C}_5\text{H}_{11})]^+$ , 67), 366 ( $[\text{M-Br}^{79}\text{-(C}_5\text{H}_{11})]^+$ ), 354 ( $[\text{Br}^{81}\text{-M-(C}_6\text{H}_{13})]^+$ , 100), 352 ( $[\text{M-Br}^{79}\text{-(C}_5\text{H}_{11})]^+$ , 97), 272 (58). UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 264 nm (4100), 316 (82400). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  2954  $\text{cm}^{-1}$  (s), 2929 (s), 2853 (s), 2582 (w), 1924 (w), 1888 (w), 1602 (s), 1577 (s), 1500 (s), 1460 (s), 1395 (s), 1377 (s), 1361 (s), 1333 (s), 1295 (s), 1275 (s), 1250 (s), 1194 (m), 1135 (m), 1106 (m), 1020 (s), 818 (s), 754 (s).  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{BrNS}$  (438.4): ber.: C 65.75, H 5.52, N 3.19, S 7.31, Br 18.22; gef.: C 65.43, H 5.49, N 3.17, S 7.24, Br 18.09.

**3-(2-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-10-*n*-hexyl-10H-phenothiazin (137)**

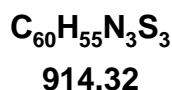
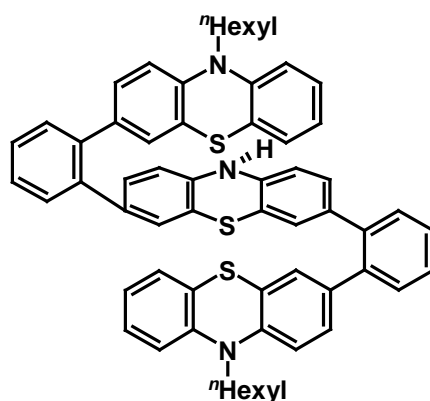


586 mg (1.34 mmol) 3-(2-Brom-phenyl)-10-*n*-hexyl-10H-phenothiazin (**138**) wurden in 30 ml THF (abs.) gelöst und auf  $-78$  °C gekühlt. Nach Zugabe von 0.80 ml (2.01 mmol) einer 2.5 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan ließ man die Reaktionsmischung noch 2 h lang bei  $-78$  °C rühren. Anschließend wurden 0.18 ml (1.61 mmol) Trimethylboronsäureester zugegeben und man ließ die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur auftauen. Nach Rühren über Nacht wurden 187 mg (1.61 mmol) Pinakol in 20 ml THF (abs.) zu der

Lösung dazugetroppt. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur weitere 48 h lang gerührt. Danach gab man 0.12 ml (1.38 mmol) AcOH hinzu und man ließ die Reaktionsmischung erneut 16 h lang rühren. Nach Zugabe von 10 ml ges. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung wurde die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan/EE, 6:1) erhielt man 639 mg (98 %) eines farblosen, kristallinen Feststoffs (Smp. 106 °C).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 0.87 (m, 3 H), 1.23 (s, 12 H), 1.31 (m, 4 H), 1.44 (m<sub>c</sub>, 2 H), 1.81 (m<sub>c</sub>, 2 H), 3.87 (m, 2 H), 6.90 (m, 3 H), 7.12 (m, 2 H), 7.17 (m, 2 H), 7.27-7.36 (m, 2 H), 7.43 (m, 1 H), 7.67 (ddd, *J* = 7.3 Hz, *J* = 1.5 Hz, *J* = 0.6 Hz, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 14.1 (CH<sub>3</sub>), 22.9 (CH<sub>2</sub>), 24.8 (CH<sub>3</sub>), 26.9 (CH<sub>2</sub>), 27.2 (CH<sub>2</sub>), 31.8 (CH<sub>2</sub>), 47.7 (CH<sub>2</sub>), 84.1 (C<sub>quart.</sub>), 115.2 (CH), 115.7 (CH), 122.5 (CH), 122.52 (C<sub>quart.</sub>), 124.55 (C<sub>quart.</sub>), 126.4 (CH), 127.53 (CH), 127.56 (CH), 128.1 (CH), 128.2 (CH), 128.9 (CH), 130.5 (CH), 135.1 (CH), 137.6 (C<sub>quart.</sub>), 144.6 (C<sub>quart.</sub>), 145.8 (C<sub>quart.</sub>), 146.6 (C<sub>quart.</sub>). FAB<sup>+</sup> MS *m/z* (%): 485 ([M]<sup>+</sup>, 100), 484 ([M-H]<sup>+</sup>, 30), 400 ([M-(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)]<sup>+</sup>, 13). UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 266 nm (36700), 314 (9200). IR (KBr): ν̄ 2974 cm<sup>-1</sup>(m), 2953 (m), 2927 (m), 2855 (m), 1596 (w), 1502 (m), 1463 (s), 1440 (s), 1376 (s), 1348 (s), 1315 (s), 1274 (m), 1252 (m), 1145 (s), 1114 (m), 1082 (m), 1043 (m), 858 (m), 747 (m). C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>BNO<sub>2</sub>S (485.5): ber.: C 74.22, H 7.47, N 2.88, S 6.60, O 6.59, B 2.23; gef.: C 74.08, H 7.50, N 2.85, S 6.52.

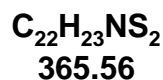
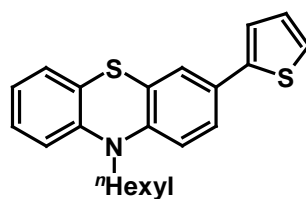
### 3,7-Bis-(2-(10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin)-phenyl)*N*-*H*-phenothiazin (136)



Zu einer entgasten Lösung von 372 mg (0.76 mmol) 3-(2-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]-dioxaborolan-2-yl) phenyl)-10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin (**137**), 137 mg (0.38 mmol) 3,7-Dibrom-*N*-*H*-phenothiazin und 423 mg (3.06 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 30 ml DME und 15 ml H<sub>2</sub>O wurden 2.3 mol % Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> zugegeben und die Lösung 18 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 10 ml H<sub>2</sub>O wurde die organische Phase mit Diethylether (3 mal 25 ml) extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phasen im Vakuum wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach anschließender Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Pentan/Et<sub>2</sub>O, 4:1) erhielt man 225 mg (64 %) eines gelben Harzes.

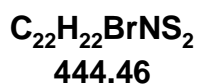
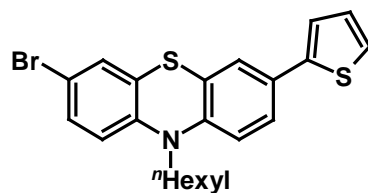
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 0.82 (m, 6 H), 1.24-1.31 (m, 8 H), 1.43 (m<sub>c</sub>, 4 H), 1.74 (m<sub>c</sub>, 4 H), 3.89 (t, *J* = 7.0 Hz, 4 H), 6.50 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H), 6.68 (dd, *J* = 8.2 Hz, *J* = 2.0 Hz, 2 H), 6.78 (d, *J* = 1.8 Hz, 2 H), 6.84 (m, 2 H), 6.88 (d, *J* = 1.8 Hz, 2 H), 6.91 (m, 2 H), 6.98 (m, 2 H), 7.04 (d, *J* = 1.9 Hz, 2 H), 7.10 (dd, *J* = 7.6 Hz, *J* = 1.5 Hz, 2 H), 7.17 (ddd, *J* = 8.3 Hz, *J* = 7.3 Hz, *J* = 1.6 Hz), 7.34 (m, 8 H), 7.80 (s, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 15.3 (CH<sub>3</sub>), 24.3 (CH<sub>2</sub>), 28.1 (CH<sub>2</sub>), 28.5 (CH<sub>2</sub>), 33.2 (CH<sub>2</sub>), 48.9 (CH<sub>2</sub>), 115.8 (CH), 117.0 (CH), 117.6 (CH), 119.0 (CH), 124.2 (CH), 126.26 (C<sub>quart.</sub>), 126.30 (C<sub>quart.</sub>), 129.0 (CH), 129.1 (CH), 129.24 (CH), 129.27 (CH), 129.32 (CH), 129.7 (CH), 130.7 (C<sub>quart.</sub>), 130.9 (CH), 132.1 (CH), 132.3 (CH), 137.4 (C<sub>quart.</sub>), 137.7 (C<sub>quart.</sub>), 140.9 (C<sub>quart.</sub>), 141.2 (C<sub>quart.</sub>), 142.6 (C<sub>quart.</sub>), 145.8 (C<sub>quart.</sub>), 147.1 (C<sub>quart.</sub>). FAB<sup>+</sup> MS *m/z* (%): 914 ([M]<sup>+</sup>, 78), 913 ([M-H]<sup>+</sup>, 100), 829 ([M-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>]<sup>+</sup>, 18). UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 266 nm (40800), 326 (11200). IR (KBr): ν̄ 3050 cm<sup>-1</sup> (m), 2960 (s), 2930 (s), 2871 (m), 1605 (m), 1579 (m), 1462 (s), 1381 (m), 1334 (m), 1301 (m), 1247 (m), 1210 (m), 1134 (m), 1301 (m), 1247 (m), 1210 (m), 1136 (m), 1105 (m), 1039 (m), 882 (m), 822 (w), 757 (m), 576 (w), 518 (w). HR-MS C<sub>60</sub>H<sub>55</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub> (914.3): ber.: 913.3558; gef.: 913.3585 (HR-MS).



**10-*n*-Hexyl-3-thiophen-2-yl-10*H*-phenothiazin (159)**

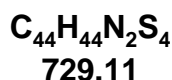
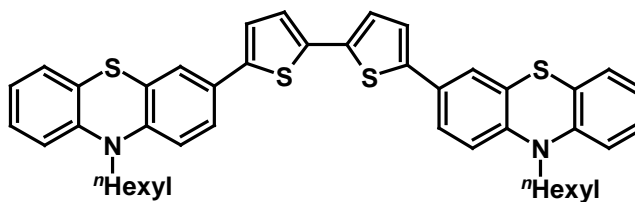
In einem 250 ml Zweihalskolben wurden 820 mg (2.00 mmol) 10-*n*-Hexyl-3-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]-dioxaborolan-2-yl)-10*H*-phenothiazin (**97**), 420 mg (2.0 mmol) 2-Iodthiophen und 565 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 50 ml DME und 25 ml H<sub>2</sub>O vorgelegt und die Reaktionsmischung entgast. Anschließend wurden 4.00 mol% des Katalysators Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> zugegeben und die Reaktionsmischung 21 h lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf RT versetzte man die Reaktionslösung mit 90 ml H<sub>2</sub>O und extrahierte die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 mal 120 ml). Die vereinten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach anschließender Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan) erhielt man 572 mg (80 %) eines gelben Öls.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 0.85 (m, 3 H), 1.29 (m, 4 H), 1.46 (m, 2 H), 1.80 (m, 2 H), 3.95 (t, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 6.94 (m, 1 H), 7.03 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H), 7.08 (dd, *J* = 5.1 Hz, *J* = 3.7 Hz, 1 H), 7.15 (m, 1 H), 7.20 (ddd, *J* = 8.2 Hz, *J* = 7.3 Hz, *J* = 1.6 Hz, 1 H), 7.37 (m, 2 H), 7.42 (m, 1 H), 7.46 (dd, *J* = 8.4 Hz, *J* = 2.2 Hz, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 15.2 (CH<sub>3</sub>), 24.3 (CH<sub>2</sub>), 28.1 (CH<sub>2</sub>), 28.5 (CH<sub>2</sub>), 33.2 (CH<sub>2</sub>), 48.9 (CH<sub>2</sub>), 117.7 (CH), 117.9 (CH), 124.42 (CH), 124.43 (CH), 125.8 (CH), 126.2 (CH), 126.7 (CH), 127.2 (C<sub>quart.</sub>), 129.1 (CH), 129.4 (CH), 130.0 (CH), 130.8 (C<sub>quart.</sub>), 145.0 (C<sub>quart.</sub>), 146.6 (C<sub>quart.</sub>), 146.9 (C<sub>quart.</sub>). FAB<sup>+</sup> MS *m/z* (%): 365 ([M]<sup>+</sup>, 100), 294 ([M-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>]<sup>+</sup>, 13), 280 ([M-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>]<sup>+</sup>, 25). UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 246 nm (17100), 280 (21100), 336 (9100). IR (KBr): ν̄ 2954 cm<sup>-1</sup> (s), 2927 (s), 2854 (m), 1600 (w), 1581 (w), 1533 (w), 1491 (m), 1466 (s), 1444 (m), 1431 (m), 1333 (m), 1276 (m), 1250 (m), 810 (m), 748 (m), 694 (m). C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>NS<sub>2</sub> (365.6): ber. C 72.28, H 6.34, N 3.83, S 17.54. gef.: C 72.17, H 6.35, N 3.77, S 16.92.

**3-Brom-10-*n*-hexyl-7-thiophen-2-yl-10*H*-phenothiazin (140)**


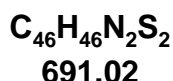
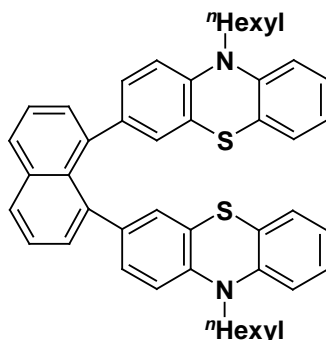
Zu einer entgasten Lösung von 976 mg (2.00 mmol) 3-Brom-7-iod-10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin, 420 mg (2.00 mmol) 2-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]-dioxaborolan-2-yl)-thiophen und 610 mg (4.40 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in 25 ml DME und 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  wurden 2.3 mol %  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  zugegeben und zum Sieden erhitzt. Nach 19 h Rühren unter Rückfluss versetzte man die Reaktionsmischung mit  $\text{H}_2\text{O}$  und extrahierte die wässrige Phase mehrmals mit Dichlormethan (3 mal 50 ml). Die organischen Extrakte wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Pentan) erhielt man 569 mg (64 %) eines gelben zähen Harzes.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  0.87 (m, 3 H), 1.27-1.34 (m, 4 H), 1.43 ( $m_c$ , 2 H), 1.77 ( $m_c$ , 2 H), 3.81 (t,  $J = 7.1$  Hz, 2 H), 6.73 (m, 1 H), 6.86 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1 H), 7.06 (m, 1 H), 7.21-7.27 (m, 4 H), 7.34 (d,  $J = 2.2$  Hz, 1 H), 7.39 (dd,  $J = 8.5$  Hz,  $J = 2.2$  Hz, 1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  14.1 ( $\text{CH}_3$ ), 22.9 ( $\text{CH}_2$ ), 26.8 ( $\text{CH}_2$ ), 27.0 ( $\text{CH}_2$ ), 31.7 ( $\text{CH}_2$ ), 48.0 ( $\text{CH}_2$ ), 114.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 116.1 (CH), 117.0 (CH), 122.7 (CH), 124.6 (CH), 124.8 (CH), 124.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 125.4 (CH), 126.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 128.4 (CH), 129.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 129.8 (CH), 130.3 (CH), 143.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 144.55 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 144.61 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)): 445 ( $[\text{Br}^{81}\text{-M}]^+$ , 100), 443 ( $[\text{Br}^{79}\text{-M}]^+$ , 81), 374 ( $[\text{Br}^{81}\text{-M-C}_5\text{H}_{11}]^+$ , 31), 372 ( $[\text{Br}^{79}\text{-M-C}_5\text{H}_{11}]^+$ , 18), 360 ( $[\text{Br}^{81}\text{-M-C}_6\text{H}_{13}]^+$ , 84), 358 ( $[\text{Br}^{79}\text{-M-C}_6\text{H}_{13}]^+$ , 69), 293 ( $[\text{M-C}_5\text{H}_{11}\text{-Br}^{81}]^+$ , 10), 279 ( $[\text{M-C}_6\text{H}_{13}\text{-Br}^{81}]^+$ , 10). UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 244 nm (17100), 285 (21000), 335 (9100). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  2945  $\text{cm}^{-1}$  (s), 2954, 2920, 2800, 1597, 1500, 1462, 1365, 1340, 1310, 1264, 1250, 1140, 1107, 1069, 850, 752.  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{BrNS}_2$  (444.5): ber. C 59.45, H 4.99, N 3.15, S 14.43, Br 17.98; gef.: C 59.56, H 5.01, N 3.14, S 13.78, Br 17.18.

**5,5'-Di-10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin-[2,2']-bithiophen (141)**


211 mg (0.50 mmol) 5,5'-Diiod-[2,2']-bithiophen, 409 mg (1.00 mmol) 10-*n*-Hexyl-3-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]-dioxaborolan-2-yl)-10*H*-phenothiazin und 276 mg (2.00 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  wurden in 50 ml DME und 25 ml  $\text{H}_2\text{O}$  vorgelegt und die Lösung entgast. Nach Zugabe von 2.3 mol%  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  wurde die Reaktionsmischung 48 h lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf RT versetzte man die Reaktionslösung mit  $\text{H}_2\text{O}$  und extrahierte die wässrige Phase mehrmals mit Dichlormethan (3 mal 50 ml). Die organischen Extrakte wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt, wobei das Produkt ausfiel und anschließend über die Nutsche gefiltert wurde. Man erhielt 280 mg (70 %) eines glänzenden, orangefarbenen Feststoffs (Smp. 146-148 °C).

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  0.88 (m, 6 H), 1.26-1.34 (m, 8 H), 1.44 ( $m_c$ , 4 H), 1.80 ( $m_c$ , 4 H), 3.85 (t,  $J = 7.2$  Hz, 4 H), 6.87 (m, 4 H), 6.93 (m, 2 H), 7.1 (m, 6 H), 7.16 (m, 2 H), 7.35 (d,  $J = 1.9$  Hz, 2 H), 7.38 (dd,  $J = 8.3$  Hz,  $J = 2.2$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  14.1 ( $\text{CH}_3$ ), 22.9 ( $\text{CH}_2$ ), 26.9 ( $\text{CH}_2$ ), 27.1 ( $\text{CH}_2$ ), 31.8 ( $\text{CH}_2$ ), 47.8 ( $\text{CH}_2$ ), 115.8 (CH), 115.9 (CH), 122.8 (CH), 123.3 (CH), 124.30 (CH), 124.31 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 124.7 (CH), 124.8 (CH), 125.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 128.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 136.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 142.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 145.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 145.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ).  $\text{FAB}^+$  MS  $m/z$  (%): 728 ( $[\text{M-H}]^+$ , 6), 307 ( $[\text{M-PT-C}_2\text{HS}]^+$ , 100). UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 250 nm (38300), 266 (37300), 338 (17800), 418 (4400). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  3061  $\text{cm}^{-1}$  (s), 2953 (m), 2924 (m), 2910 (m), 2853 (m), 1491 (s), 1471 (s), 1442 (s), 1433 (s), 1365 (s), 1270 (m), 1251 (s), 1244 (s), 798 (s), 750 (s).  $\text{C}_{44}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{S}_4$  (729.1): ber.: C 72.48, H 6.08, N 3.84; gef.: C 71.80, H 6.12, N 3.84.

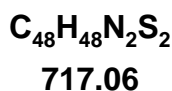
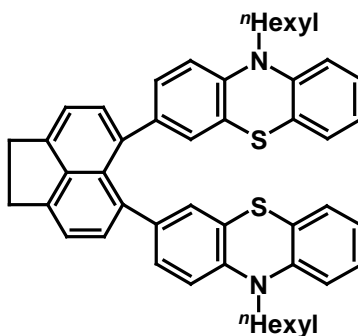
**1,8-Bis[10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl]-naphthalin (117)**


324 mg (0.81 mmol) 1,8-Diodnaphthalin, 570 mg (1.39 mmol) 10-*n*-Hexyl-3-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-10*H*-phenothiazin (**97**) und 576 mg (4.17 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  wurden in 30 ml DME und 15 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und die Lösung 10 Minuten lang mit  $\text{N}_2$  entgast. Anschließend wurden 96 mg ( $8.30 \cdot 10^{-2}$  mmol)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  dazugegeben und die Reaktionsmischung 16 h lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung auf RT wurde die Reaktionsmischung mit 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 mal 30 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach anschließender Säulenchromatographie (*n*-Hexan/THF, 10:1) erhielt man 89 mg (14 %) von **117** in Form eines gelben, kristallinen Feststoffs (Smp. 87-90 °C).

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, Aceton- $\text{d}_6$ ):  $\delta$  0.81 (m, 6 H), 1.11-1.22 (m, 8 H), 1.43 (m, 4 H), 1.73 ( $\text{m}_c$ , 4 H), 3.62 (m, 4 H), 6.44 (d,  $J = 1.7$  Hz, 2 H), 6.63 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2 H), 6.82-6.95 (m, 6 H), 7.04 (m, 2 H), 7.16 (m, 2 H), 7.39 (dd,  $J = 7.0$  Hz,  $J = 1.2$  Hz, 2 H), 7.56 (m, 2 H), 7.98 (dd,  $J = 8.2$  Hz,  $J = 1.2$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz, Aceton- $\text{d}_6$ ):  $\delta$  15.3 ( $\text{CH}_3$ ), 24.3 ( $\text{CH}_2$ ), 28.4 ( $\text{CH}_2$ ), 28.5 ( $\text{CH}_2$ ), 33.2 ( $\text{CH}_2$ ), 49.2 ( $\text{CH}_2$ ), 115.5 (CH), 117.0 (CH), 123.64 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 123.65 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 123.8 (CH), 125.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 127.1 (CH), 128.7 (CH), 129.0 (CH), 129.9 (CH), 130.2 (CH), 130.3 (CH), 131.9 (CH), 137.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 138.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 141.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 144.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 146.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ).  $\text{FAB}^+$  MS  $m/z$  (%): 690 ( $[\text{M-H}]^+$ , 100), 606 ( $[\text{M-C}_6\text{H}_{13}]^+$ , 18), 564 ( $[\text{M-C}_6\text{H}_{13}\text{-C}_5\text{H}_{11}]^+$ , 22). UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 258 nm (60700), 296 (33500), 324 (23000). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  2954  $\text{cm}^{-1}$  (m), 2926 (m), 2869 (m), 2854 (m), 1600 (w), 1577 (w), 1495 (m), 1467 (s), 1451 (m), 1443 (m), 1397 (m), 1367 (m), 1343 (m), 1332 (m), 1292 (m),

1264 (m), 1249 (m), 1106 (w), 808 (m), 774 (m), 744 (m). C<sub>46</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (691.0): ber.: C 79.96, H 6.71, N 4.05, S 9.28. gef.: C 80.02, H 7.17, N 3.74, S 8.72.

### 5,6-Bis[10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl]-acenaphthalin (**118**)

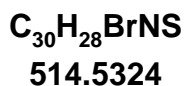
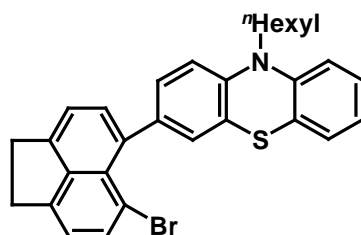


195 mg (0.62 mmol) 5,6-Dibrom-acenaphthalin, 639 mg (1.56 mmol) 10-*n*-Hexyl-3-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-10*H*-phenothiazin (**97**) und 539 mg (3.90 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wurden in 30 ml DME und 15 ml H<sub>2</sub>O gelöst und die Lösung zehn Minuten lang mit N<sub>2</sub> entgast. Anschließend wurden 57 mg (4.9 · 10<sup>-2</sup> mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> dazugegeben und die Reaktionsmischung 16 h lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung wurde die Reaktionsmischung mit 20 ml H<sub>2</sub>O versetzt und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 mal 30 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Nach anschließender Säulenchromatographie (*n*-Hexan/THF, 10:1) erhielt man 204 mg (46 %) von **118** in Form eines gelben Feststoffs (Smp. 67-75 °C).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 0.80 (m, 6 H), 1.16-1.31 (m, 12 H), 1.74 (m, 4 H), 3.45 (s, 4 H), 3.67 (m, 4 H), 6.46 (s, 2 H), 6.53 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 6.82-6.90 (m, 6 H), 7.02 (m, 2 H), 7.13 (m, 2 H), 7.31-7.37 (m, 4 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 15.3 (CH<sub>3</sub>), 24.3 (CH<sub>2</sub>), 28.5 (CH<sub>2</sub>), 28.6 (CH<sub>2</sub>), 31.7 (CH<sub>2</sub>), 33.3 (CH<sub>2</sub>), 49.3 (CH<sub>2</sub>), 115.6 (CH), 117.0 (CH), 121.1 (CH), 123.7 (CH), 125.4 (C<sub>quart.</sub>), 128.6 (CH), 128.9 (CH), 129.7 (CH), 130.1 (CH), 133.1 (CH), 137.0 (C<sub>quart.</sub>), 138.2 (C<sub>quart.</sub>), 142.4 (C<sub>quart.</sub>), 144.5 (C<sub>quart.</sub>), 146.5 (C<sub>quart.</sub>), 147.8 (C<sub>quart.</sub>). MALDI-TOF MS (Matrix: Dithranol): *m/z* 716 [M]<sup>+</sup>. UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 236 nm (25700), 262 (21900), 336 (8400). IR (KBr): ν̄ 2954 cm<sup>-1</sup> (m), 2927 (m), 2853 (m),

1636 (m), 1604 (m), 1577 (w), 1497 (m), 1468 (s), 1430 (m), 1399 (w), 1361 (m), 1336 (m), 1291 (m), 1249 (m), 1134 (w), 1106 (w), 845 (m), 810 (m), 744 (m). C<sub>48</sub>H<sub>48</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (717.1): ber.: C 80.40, H 6.75, N 3.91, S 8.94; gef.: C 80.16, H 6.80, N 3.90, S 9.05.

**5-Brom-6-[10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl]-acenaphthalin (160)**

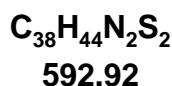
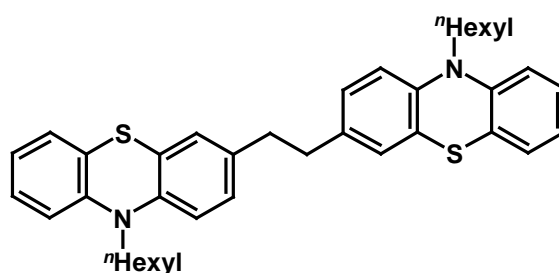


625 mg (2.00 mmol) 5,6-Dibrom-acenaphthalin, 391 mg (0.95 mmol) 10-*n*-Hexyl-3-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-10*H*-phenothiazin (**97**) und 263 mg (1.90 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wurden in 40 ml DME und 20 ml H<sub>2</sub>O gelöst und die Lösung zehn Minuten lang mit N<sub>2</sub> entgast. Anschließend wurden 120 mg (1.36 · 10<sup>-1</sup> mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> dazugegeben und die Reaktionsmischung 16 h lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung auf RT wurde die Reaktionsmischung mit 20 ml H<sub>2</sub>O versetzt und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 mal 50 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach anschließender Säulenchromatographie (*n*-Hexan/EE, 30:1) erhielt man 311 mg (64 %) von **160** in Form eines gelben Harzes (Smp. 53-66 °C).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 0.91 (m, 3 H), 1.33 (m, 4 H), 1.48 (m, 2 H), 1.85 (m, 2 H), 3.37 (m, 4 H), 3.90 (m, 2 H), 6.91 (m, 3 H), 7.12 (m, 4 H), 7.18 (m, 1 H), 7.31 (m, 2 H), 7.67 (d, *J* = 7.3 Hz, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 14.1 (CH<sub>3</sub>), 23.0 (CH<sub>2</sub>), 26.9 (CH<sub>2</sub>), 27.1 (CH<sub>2</sub>), 30.3 (CH<sub>2</sub>), 30.5 (CH<sub>2</sub>), 31.8 (CH<sub>2</sub>), 47.8 (CH<sub>2</sub>), 114.4 (CH), 114.9 (C<sub>quart.</sub>), 115.7 (CH), 119.8 (CH), 120.6 (CH), 122.5 (CH), 123.6 (C<sub>quart.</sub>), 124.9 (C<sub>quart.</sub>), 124.50 (CH), 124.55 (CH), 128.4 (C<sub>quart.</sub>), 129.4 (CH), 129.9 (CH), 132.7 (CH), 134.6 (CH), 135.2 (C<sub>quart.</sub>), 136.2 (C<sub>quart.</sub>), 141.4 (C<sub>quart.</sub>), 144.5 (C<sub>quart.</sub>), 145.7 (C<sub>quart.</sub>), 146.9 (C<sub>quart.</sub>), 147.0 (C<sub>quart.</sub>).

FAB+ MS  $m/z$  (%): 515 ( $[M+H]^+$ , 100), 513 ( $[M-H]^+$ , 90), 430 ( $[M+H-C_6H_{13}]^+$ , 28), 428 ( $[M-H-C_6H_{13}]^+$ , 26), 348 ( $[M-C_6H_{13}-Br^{81}]^+$ , 12). UV/VIS ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 262 nm (32200), 310 (15000), 322 (15200). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  2952  $cm^{-1}$  (m), 2927 (m), 2854 (w), 1636 (m), 1603 (m), 1577 (m), 1503 (m), 1467 (s), 1452 (s), 1417 (w), 1396 (w), 1343 (m), 1292 (w), 1251 (m), 1220 (w), 1103 (w), 1042 (w), 844 (m), 814 (m), 748 (m).  $C_{30}H_{28}BrNS$  (514.53): ber.: C 70.03, H 5.49, N 2.72, S 6.23, Br 15.53; gef.: C 70.41, H 5.55, N 2.76, S 6.32, Br 15.41.

### 1,2-Bis[10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl]-ethan (148)

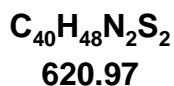
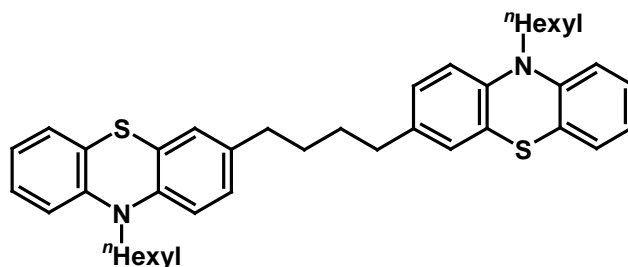


180 mg (0.31 mmol) 1,2-Bis[10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl]-ethin wurden in 4 ml DCE gelöst. Nach Zugabe von 16.00 mg (5 mol%) Pd/BaSO<sub>4</sub> ließ man die Reaktionsmischung unter Wasserstoffatmosphäre 18 h lang rühren. Anschließend wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan/EE, 40:1) erhielt man 128 mg (69 %) von **148** in Form eines hellgelben kristallinen Feststoffs (Smp. 108 °C).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  0.85 (m, 6 H), 1.29 (m, 8 H), 1.45 (m, 4 H), 1.77 (m, 4 H), 2.78 (s, 4 H), 3.90 (t,  $J = 7.0$  Hz, 4 H), 6.90 (m, 4 H), 7.00 (m, 6 H), 7.11 (dd,  $J = 7.6$  Hz,  $J = 1.4$  Hz, 2 H), 7.17 (m, 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  15.5 (CH<sub>3</sub>), 24.3 (CH<sub>2</sub>), 28.2 (CH<sub>2</sub>), 28.5 (CH<sub>2</sub>), 33.2 (CH<sub>2</sub>), 38.4 (CH<sub>2</sub>), 48.7 (CH<sub>2</sub>), 117.36 (CH), 117.43 (CH), 124.0 (CH), 126.3 (C<sub>quart.</sub>), 126.4 (C<sub>quart.</sub>), 128.92 (CH), 128.94 (CH), 129.2 (CH), 137.9 (C<sub>quart.</sub>), 145.2 (C<sub>quart.</sub>), 147.5 (C<sub>quart.</sub>). MALDI-TOF MS (Matrix: Dithranol):  $m/z$  592  $[M]^+$ . UV/VIS ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 260 nm (74000), 314 (11700). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  2926  $cm^{-1}$  (s), 2855 (m), 1601 (w), 1575 (w), 1493 (m), 1464 (s), 1441 (m), 1376 (w), 1337 (s), 1286 (m), 1252 (s), 1213 (m), 1137 (w), 1127 (w), 1099 (w), 1038 (w), 885 (m), 823 (m), 750 (s).

C<sub>38</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (592.9): ber.: C 76.98, H 7.48, N 4.72, S 10.82; gef.: C 76.61, H 7.51, N 4.70, S 10.63.

**1,4-Bis[10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl]-butan (149)**

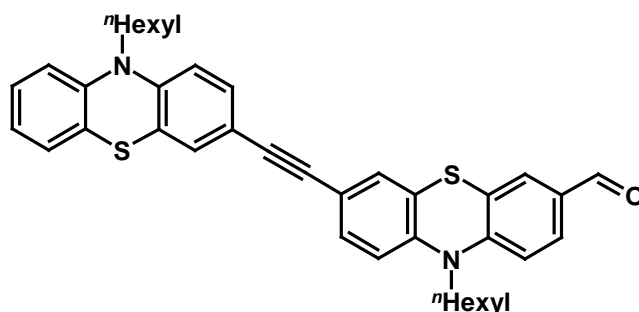


10.0 mg des Katalysators Pd/BaSO<sub>4</sub> und 0.05 ml (0.42 mmol) Chinolin wurden in 10 ml DCE vorgelegt und zehn Minuten lang gerührt. Anschließend wurden 101 mg (0.16 mmol) 1,4-Bis[10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl]-buta-1,3-diin zugegeben. Man ließ die Reaktionsmischung unter Wasserstoffatmosphäre 48 h lang rühren. Anschließend wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan/EE, 30:1) erhielt man 94 mg (95 %) von **149** in Form eines farblosen Öls.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 0.86 (m, 6 H), 1.28 (m, 8 H), 1.41 (m, 4 H), 1.55 (m, 4 H), 1.76 (m, 4 H), 2.50 (t, *J* = 6.1 Hz, 4 H), 3.79 (t, *J* = 7.2 Hz, 4 H), 6.77 (d, *J* = 9.0 Hz, 2 H), 6.87 (m, 4 H), 6.93 (m, 4 H), 7.08 - 7.16 (m, 4 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 14.1 (CH<sub>3</sub>), 22.9 (CH<sub>2</sub>), 26.9 (CH<sub>2</sub>), 27.2 (CH<sub>2</sub>), 31.3 (CH<sub>2</sub>), 31.8 (CH<sub>2</sub>), 34.9 (CH<sub>2</sub>), 47.6 (CH<sub>2</sub>), 115.48 (CH), 115.54 (CH), 122.3 (CH), 124.7 (C<sub>quart.</sub>), 125.0 (C<sub>quart.</sub>), 127.37 (CH), 127.43 (CH), 127.497 (CH), 127.50 (CH), 137.1 (C<sub>quart.</sub>), 143.4 (C<sub>quart.</sub>), 145.9 (C<sub>quart.</sub>). FAB<sup>+</sup> MS *m/z* (%): 620 ([M]<sup>+</sup>, 81), 549 ([M-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>]<sup>+</sup>, 13), 536 ([M-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>]<sup>+</sup>, 12), 212 ([M-2(C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)-(C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>NS)]<sup>+</sup>, 100). UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 260 nm (71100), 314 (10900). IR (KBr): ν̄ 2950 cm<sup>-1</sup> (s), 2931 (s), 2855 (s), 1575 (m), 1494 (s), 1466 (s), 1442 (m), 1376 (m), 1334 (s), 1286 (m), 1276 (m), 1254 (s), 1213 (m), 1133 (m), 1102 (m), 1038 (m), 822 (m), 751 (s). C<sub>40</sub>H<sub>48</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (621.0): ber.: C 77.37, H 7.79, N 4.51, S 10.33; gef.: C 76.94, H 7.78, N 4.50.



**10-*n*-Hexyl-7-(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl-ethinyl)-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd (144)**



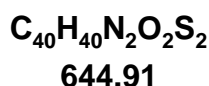
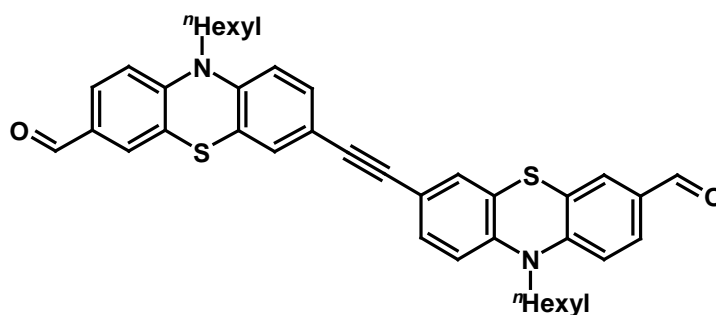
616.89

In einem 250 ml-Schlenkkolben wurde eine Lösung von 524 mg (1.70 mmol) 3-Ethinyl-10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin **142** und 669 mg (1.71 mmol) 7-Brom-10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd **128** in 50 ml THF (abs.) mit 16 mg (4.90 mol%) CuI, 70 mg (4.40 mol%) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> · 2 CHCl<sub>3</sub>, 41 mg (9.20 mol%) Triphenylphosphin und 10 ml Triethylamin versetzt. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurden 100 ml Wasser zugegeben und die Phasen getrennt und die wässrige Phase wurde noch mit 300 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Hexan/EE, 20:1). Man erhielt 353 mg (34 %) an **144** als orangefarbenen Feststoff (Schmelzbereich: 117-119 °C).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 0.85 (m, 6 H), 1.29 (m, 8 H), 1.46 (m, 4 H), 1.80 (m, 4 H), 3.95 (t, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 4.03 (t, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 6.96 (td, *J* = 7.5 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1 H), 7.02 (m, 2 H), 7.08 (d, *J* = 8.5 Hz, 1 H), 7.16 (m, 3 H), 7.25 (m, 2 H), 7.34 (m, 2 H), 7.60 (d, *J* = 1.9 Hz, 1 H), 7.73 (dd, *J* = 8.5 Hz, *J* = 1.9 Hz, 1 H), 9.84 (s, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 14.2 (CH<sub>3</sub>), 14.3 (CH<sub>3</sub>), 23.21 (CH<sub>2</sub>), 23.22 (CH<sub>2</sub>), 26.94 (CH<sub>2</sub>), 27.05 (CH<sub>2</sub>), 27.3 (CH<sub>2</sub>), 27.4 (CH<sub>2</sub>), 32.06 (CH<sub>2</sub>), 32.11 (CH<sub>2</sub>), 48.0 (CH<sub>2</sub>), 48.5 (CH<sub>2</sub>), 89.0 (C<sub>quart.</sub>), 89.9 (C<sub>quart.</sub>), 116.5 (CH), 116.6 (C<sub>quart.</sub>), 116.9 (CH), 117.2 (CH), 117.8 (C<sub>quart.</sub>), 119.3 (C<sub>quart.</sub>), 123.7 (CH), 124.7 (C<sub>quart.</sub>), 124.9 (C<sub>quart.</sub>), 125.7 (C<sub>quart.</sub>), 128.1 (CH), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 130.37 (CH), 130.43 (CH), 130.9 (CH), 131.6 (CH), 131.8 (CH), 132.7 (C<sub>quart.</sub>), 144.5 (C<sub>quart.</sub>), 145.5 (C<sub>quart.</sub>), 146.4 (C<sub>quart.</sub>), 150.7 (C<sub>quart.</sub>), 151.5 (CH), 190.4 (CH). FAB<sup>+</sup> MS *m/z* (%): 616 ([M]<sup>+</sup>, 100), 615 ([M-H]<sup>+</sup>, 31), 545 ([M-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>]<sup>+</sup>, 16), 531 ([M-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>]<sup>+</sup>, 24), 460

([M- (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)-(C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)]<sup>+</sup>, 12), 447 (27), 446 ([M-2 (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)]<sup>+</sup>, 26). UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 294 nm (212700), 352 (2800), 398 (3800). IR (KBr): ν̄ 2954 cm<sup>-1</sup> (m), 2927 (m), 2853 (m), 1689 (s), 1600 (m), 1579 (m), 1564 (m), 1502 (m), 1470 (s), 1399 (m), 1358 (m), 1337 (m), 1293 (m), 1266 (m), 1248 (s), 1200 (s), 1147 (m), 811 (m), 746 (m). C<sub>39</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>2</sub> (616.9): ber.: C 75.93, H 6.54, N 4.54, S 10.40, O 2.59; gef.: C 75.72, H 6.57, N 4.50, S 10.49.

**1,2-Bis[7-formyl-10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl]-ethin (145)**



In 50 ml THF wurden 161 mg (0.48 mmol) 7-Ethynyl-10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd (**143**) und 179 mg (0.58 mmol) des Bromaldehyds **128** vorgelegt. Anschließend wurden 15 mg (0.02 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>, 5 mg (0.08 mmol) CuI, 12 mg (0.04 mmol) PPh<sub>3</sub> und 10 ml Piperidin zugegeben und die Lösung entgast. Die Reaktionsmischung wurde 16 h lang auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT und Zugabe von 50 ml H<sub>2</sub>O wurde die wässrige Phase mehrmals mit Dichlormethan (3 mal 100 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde an Kieselgel chromatographiert (Petrolether/Diethylether, 2:1). Man erhielt 194 mg (64 %) von **145** als einen kristallinen, orangefarbenen Feststoff (Smp. 163 °C).

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz): δ 0.87 (m, 6 H), 1.27-1.33 (m, 8 H), 1.43 (m<sub>c</sub>, 4 H), 1.79 (m<sub>c</sub>, 4 H), 3.88 (t, *J* = 7.1 Hz, 4 H), 6.84 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H), 6.93 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H), 7.21 (d, *J* = 1.9 Hz, 2 H), 7.29 (dd, *J* = 8.5 Hz, *J* = 2.0 Hz, 2 H), 7.54 (d, *J* = 1.9 Hz, 2 H), 7.63 (dd, *J* = 8.5 Hz, *J* = 1.9 Hz, 2 H), 9.77 (s, 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 75 MHz): δ 13.4 (CH<sub>3</sub>), 22.3 (CH<sub>2</sub>), 26.1 (CH<sub>2</sub>), 26.3 (CH<sub>2</sub>), 31.1 (CH<sub>2</sub>), 47.9 (CH<sub>2</sub>), 88.4 (C<sub>quart.</sub>), 114.8 (CH), 115.5 (CH), 117.9 (C<sub>quart.</sub>), 123.6 (C<sub>quart.</sub>), 124.1 (C<sub>quart.</sub>), 127.7 (CH), 129.6 (CH), 129.8 (CH),

130.6 (CH), 131.2 (C<sub>quart.</sub>), 143.3 (C<sub>quart.</sub>), 149.7 (C<sub>quart.</sub>), 190.0 (CH). FAB<sup>+</sup> MS m/z (%): 644 ([M]<sup>+</sup>, 100), 559 ([M-(C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)]<sup>+</sup>, 12), 474 ([M-2(C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)]<sup>+</sup>, 10). UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 258 nm (26200), 294 (66600), 408 (27300). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  2954 cm<sup>-1</sup>(m), 2927 (m), 2854 (m), 2726 (w), 1686 (s), 1599 (s), 1580 (s), 1562 (m), 1504 (m), 1474 (s), 1415 (m), 1398 (m), 1376 (m), 1358 (m), 1337 (m), 1308 (m), 1267 (m), 1242 (s), 1200 (s), 1148 (m), 814 (m). C<sub>40</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (644.9): ber.: C 74.50, H 6.25, N 4.34, S 9.94, O 4.96; gef.: C 74.63, H 6.20, N 4.77, S 9.96.

## 5.5 Synthese von Phenothiazin-Radikalkation-Salzen

Allgemeine Versuchbeschreibung:

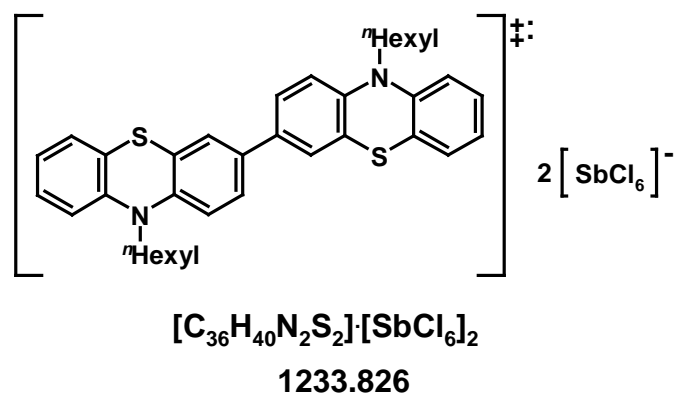
Zu einer 0.02 M Lösung aus Edukt in Dichlormethan (abs.) wurde unter Schutzgasatmosphäre bei -78 °C oder 0 °C eine 1.0 M SbCl<sub>5</sub>-Lösung in Dichlormethan (abs.) langsam zugetropft wobei sich die Lösung sofort dunkel verfärbte. Nach vollendeter Zugabe wurde der ausgefallene Feststoff mittels Schlenkfritte unter Schutzgasatmosphäre abfiltriert und der Rückstand mehrmals mit Diethylether gewaschen.

**Tabelle 5.3:** Ansatzgrößen und Reaktionsbedingungen

Eintrag	Phenothiazin-Verbindung	SbCl <sub>5</sub>	T [°C]	Ausbeute
2	10, 10'-Di- <i>n</i> -hexyl-10 <i>H</i> ,10' <i>H</i> -[3,3']-biphenothiazin ( <b>21</b> ) 141 mg (0.25 mmol)	0.38 ml (0.38 mmol)	0	200 mg 65 %
3	1,2-Bis-(10- <i>n</i> -hexyl-10 <i>H</i> -phenothiazin-3-yl)benzol ( <b>115</b> ) 337 mg (0.53 mmol)	0.07 ml (0.53 mmol)	0	562 mg 81 %
4	1,3-Bis-(10- <i>n</i> -hexyl-10 <i>H</i> -phenothiazin-3-yl)benzol ( <b>152</b> ) 392 mg (0.61 mmol)	274 ml (0.92 mmol) <sup>b)</sup>	-78	392 mg 49 %
5	1 <sup>10</sup> ,4 <sup>10</sup> -Di- <i>n</i> -hexyl-1,4(3,7)-diphenothiazinacyclohexaphan ( <b>116</b> ) 37.1 mg (0.06 mmol)	53.8 ml (0.18 mmol)	-78	63.0 mg 81 %

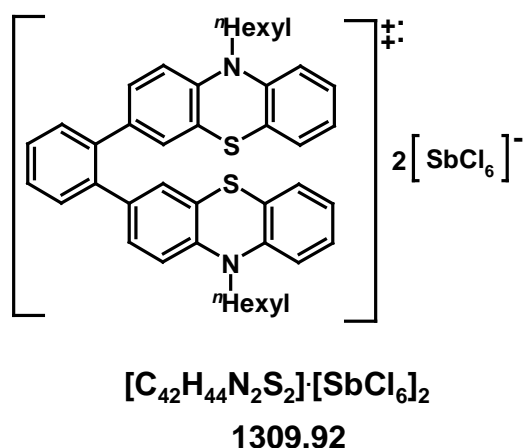
b) c = 2.00 mol/l

**Bis(radikalkation)-Salz von 10, 10'-Di-*n*-hexyl-10*H*,10'*H*-[3,3']-biphenothiazin (21<sup>++</sup>)**



Schwarz-grüner Feststoff, in Lösung grün (Smp.: 144 °C). ESR:  $g = 2.0041$  (THF, 120 K); 2.0073 (THF, 293 K). ESI MS  $m/z$  (%): positiv: 564 ([C<sub>36</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 100). UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 276 nm (29100), 294 (30700), 340 (19700), 366 (15700), 498 (12300), 660 (9700), 714 (7900). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  2954 cm<sup>-1</sup> (m), 2928 (m), 2856 (w), 1625 (m), 1561 (s), 1478 (m), 1451 (m), 1380 (w), 1232 (m), 1167 (m), 1139 (w), 1094 (m), 1046 (m), 1016 (m), 869 (w), 804 (w), 758 (m), 673 (w), 604 (w). C<sub>36</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub> (1233.8): ber.: C 35.05, H 3.27, N 2.27, S 5.20, Cl 34.48; gef.: C 35.11, H 3.27, N 2.39, S 5.50, Cl 32.85.

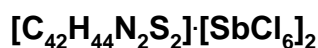
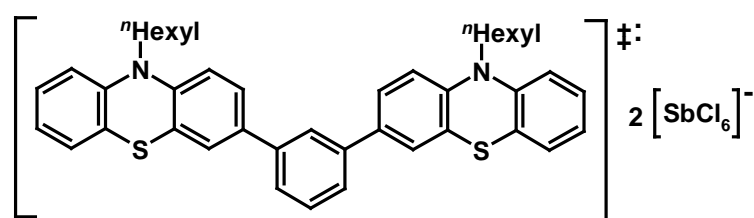
**Bis(radikalkation)-Salz von 1,2-Bis-(10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)benzol (115)**



Schwarzer Feststoff, in Lösung violett (Smp.: 142 °C). ESR:  $g = 2.0045$  (THF, 120 K); 2.0083 (THF, 293 K). ESI MS  $m/z$  (%): positiv: 640 ([C<sub>40</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 100), 320 ([C<sub>40</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]<sup>++</sup>, 70); negativ: 334 ([SbCl<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, 55), 262 ([SbCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, 100). UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 276 nm (75500), 354 (5800), 468 (7600), 558 (9800), 768 (3800). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  3061 cm<sup>-1</sup> (w), 2953 (s), 2929 (s), 2857 (m), 1621 (m), 1598 (m), 1582 (m), 1563 (m),

1526 (m), 1476 (m), 1452 (w), 1386 (m), 1315(w), 1109 (w), 1033 (w), 818 (w), 756 (s), 701 (w), 611 (w).  $C_{42}H_{44}N_2S_2Sb_2Cl_{12}$  (1309.9): ber.: C 38.51, H 3.39, N 2.14, S 4.90 Cl 32.48; gef.: C 38.27, H 3.34, N 2.22, S 4.96, Cl 31.60.

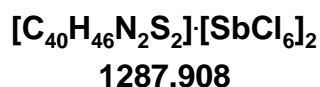
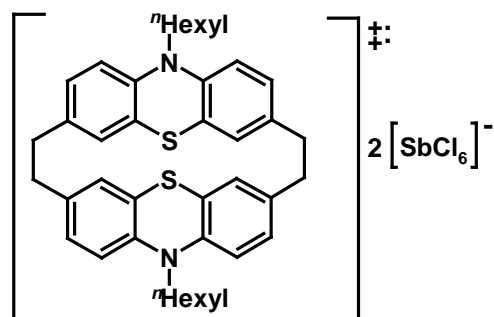
**Bis(radikalkation)-Salz von 1,3-Bis-(10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)benzol (152<sup>++</sup>)**



**1309.92**

Schwarzer Feststoff, in Lösung blau (Smp.: 142 °C). ESR:  $g = 2.0064$  (THF, 120 K); 1.9978 (THF, 293 K). ESI MS  $m/z$  (%): positiv: 640 ( $[C_{42}H_{44}N_2S_2]^+$ , 100). UV/VIS ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 228 nm (28600), 290 (76300), 358 (7400), 474 (11000), 584 (15900), 778 (5299). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  2954  $cm^{-1}$  (s), 2929 (s), 2868 (m), 2856 (m), 1598 (s), 1581 (m), 1564 (m), 1530 (m), 1511 (w), 1476 (m), 1452 (s), 1435 (m), 1372 (w), 1314 (w), 1253 (w), 1111 (w), 793 (m), 756 (s), 710 (m).  $C_{42}H_{44}N_2S_2Sb_2Cl_{12}$  (1309.9): ber.: C 38.51, H 3.39, N 2.14, S 4.90 Cl 32.48. gef.: C 37.84, H 3.40, N 2.16, Cl 31.82.

**Bis(radikalkation)-Salz von 1<sup>10</sup>,4<sup>10</sup>-Di-*n*-hexyl-1,4(3,7)-diphenothiazinacyclohexaphan (116)**

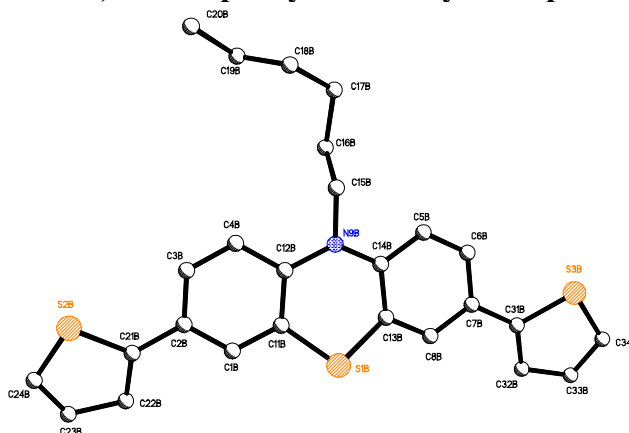


Violetter Feststoff (Zersetzungsbereich: 166-167 °C). ESR:  $g = 2.0051$  (THF, 120 K); 2.0058 (THF, 293 K). ESI MS  $m/z$  (%): positiv: 618 ([C<sub>40</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]<sup>‡</sup>, 65), 309 ([C<sub>40</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]<sup>‡‡</sup>, 100); negativ: 334 ([SbCl<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, 55), 262 ([SbCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, 100). UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 270 nm (52100), 332 (4200), 370 (2500), 460 (2500), 550 (8400). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  2954 cm<sup>-1</sup> (m), 2929 (m), 2859 (w), 1624 (m), 1590 (m), 1526 (w), 1446 (w), 1409 (w), 1178 (w), 810 (m), 681 (m), 635 (m), 577 (w), 549 (w), 533 (w), 520 (w), 501 (w), 450 (w), 440 (w). C<sub>40</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub> (1287.91): ber.: C 37.30, H 3.67, N 2.17, S 4.98, Cl 33.03; gef.: C 37.12, H 3.57, N 2.05, S 4.99, Cl 31.14.

## 6 Anhang

### 6.1 Röntgenstrukturanhang

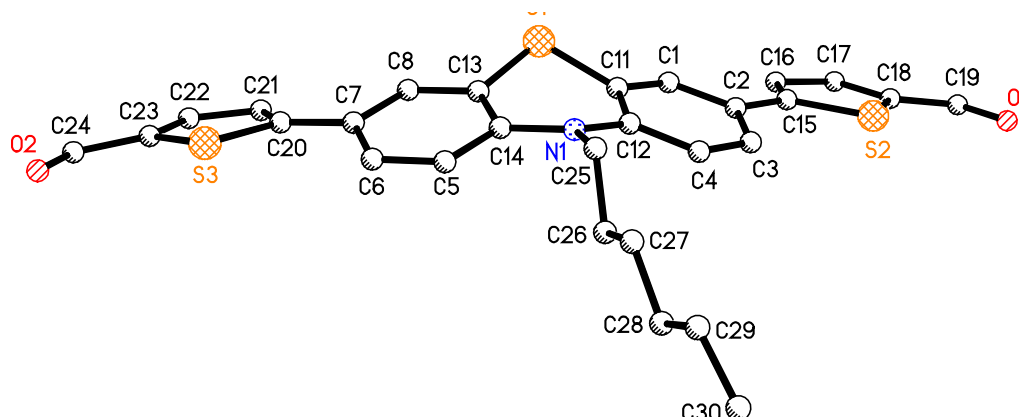
#### Kristallstrukturdaten von 3,7-Dithiophenyl-10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin (123)



**Tabelle 6.1:** Kristalldaten und Parameter der Strukturverfeinerung

Summenformel		$C_{26}H_{25}NS_3$
Molmasse [g/mol]		447.65
Messtemperatur [K]		100(2)
Wellenlänge [Å]		0.71073
Kristallsystem		Monoklin
Raumgruppe		$P2_1$
Z		6
Gitterkonstanten	a [Å]	6.3113(3)
	b [Å]	23.783(1)
	c [Å]	22.326(1)
	$\alpha$ [°]	90.0
	$\beta$ [°]	97.167(1)
	$\gamma$ [°]	90.0
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]		3325.1(3)
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]		1.341
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]		0.348
Kristallform		unregelmäßig
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]		0.55 x 0.09 x 0.04
Gemessener Theta-Bereich [°]		1.26 bis 28.33
Indexgrenzen		$-8 \leq h \leq 8, -31 \leq k \leq 31, -29 \leq l \leq 29$
Gemessene Reflexe		35158
Unabhängige Reflexe		16139 (R(int) = 0.0484)
Beobachtete Reflexe		14629 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorptionskorrektur		Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission		0.99 und 0.83
Strukturverfeinerung		Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten/Restraints/Parameter		16139 / 17 / 826
Goodness-of-fit on $F^2$		1.15
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )		R1 = 0.068, wR2 = 0.145
Flack-Parameter		0.02(6)
Max/min Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]		0.66 und -0.39 eÅ <sup>-3</sup>

### Kristallstrukturdaten von 10-*n*-Hexyl-3,7-bis-(2-formylthiophen-5-yl)-10*H*-phenothiazin (122)

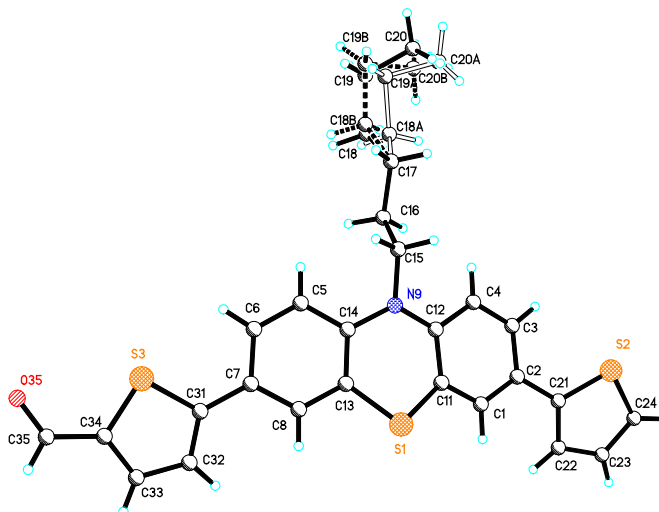


**Tabelle 6.2:** Kristalldaten und Parameter der Strukturverfeinerung

Summenformel		$C_{28}H_{25}NO_2S_3$
Molmasse [g/mol]		503.67
Messtemperatur [K]		200(2)
Wellenlänge [Å]		0.71073
Kristallsystem		Monoklin
Raumgruppe		C2/c
Z		8
Gitterkonstanten	a [Å]	31.4949(5)
	b [Å]	6.6786(1)
	c [Å]	24.3089(4)
	$\alpha$ [°]	90.0
	$\beta$ [°]	102.025(1)
	$\gamma$ [°]	90.0
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]		5000.98(14)
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]		1.338
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]		0.323
Kristallform		Polyhedron
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]		0.30 x 0.20 x 0.10
Gemessener Theta-Bereich [°]		1.71 bis 25.36
Indexgrenzen		$-37 \leq h \leq 37, -8 \leq k \leq 8, -29 \leq l \leq 29$
Gemessene Reflexe		21139
Unabhängige Reflexe		4572 (R(int) = 0.0372)
Beobachtete Reflexe		3429 (I > 2 $\sigma$ (I))
Absorptionskorrektur		Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission		0.97 und 0.91
Strukturverfeinerung		Full-matrix least-squares an F <sup>2</sup>
Daten/Restraints/Parameter		4572 / 0 / 308
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>		1.04
R-Werte (I > 2 $\sigma$ (I))		R1 = 0.037, wR2 = 0.096
Max/min Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]		0.32 und -0.36

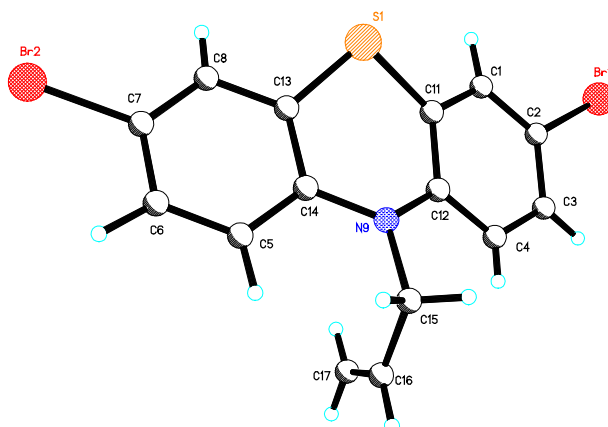


### Kristallstrukturdaten von 10-*n*-Hexyl-3-(2-formylthiophen-5-yl)-7-(thiophen-2-yl)-10*H*-phenothiazin (157)

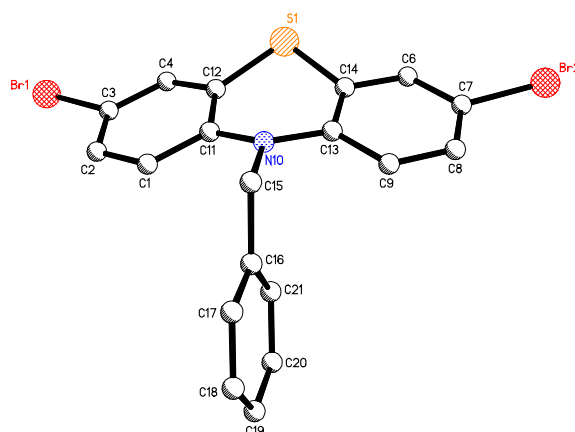


**Tabelle 6.3:** Kristalldaten und Parameter der Strukturverfeinerung

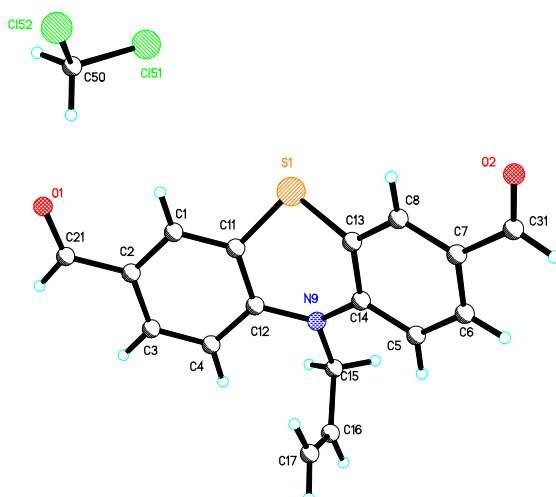
Summenformel		$C_{27}H_{25}NOS_3$
Molmasse [g/mol]		475.66
Messtemperatur [K]		296(2)
Wellenlänge [Å]		0.71073
Kristallsystem		Monoklin
Raumgruppe		$P2_1/n$
Z		4
Gitterkonstanten	a [Å]	19.411(4)
	b [Å]	6.374(1)
	c [Å]	20.001(4)
	$\alpha$ [°]	90.0
	$\beta$ [°]	100.994(5)
	$\gamma$ [°]	90.0
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]		2429.2(8)
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]		1.301
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]		0.325
Kristallform		flache Nadel
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]		0.52 x 0.05 x 0.02
Gemessener Theta-Bereich [°]		1.34 bis 17.22
Indexgrenzen		$-16 \leq h \leq 16$ , $-5 \leq k \leq 5$ , $-16 \leq l \leq 16$
Gemessene Reflexe		7514
Unabhängige Reflexe		1470 (R(int) = 0.0693)
Beobachtete Reflexe		1078 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorptionskorrektur		Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission		0.99 und 0.85
Strukturverfeinerung		Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten/Restraints/Parameter		1470 / 9 / 295
Goodness-of-fit an $F^2$		1.04
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )		$R1 = 0.045$ , $wR2 = 0.108$
Max/min Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]		0.20 und -0.21

**Kristallstrukturdaten von 10-Allyl-3,7-dibrom-10H-phenothiazin (100b)****Tabelle 6.4:** Kristalldaten und Parameter der Strukturverfeinerung

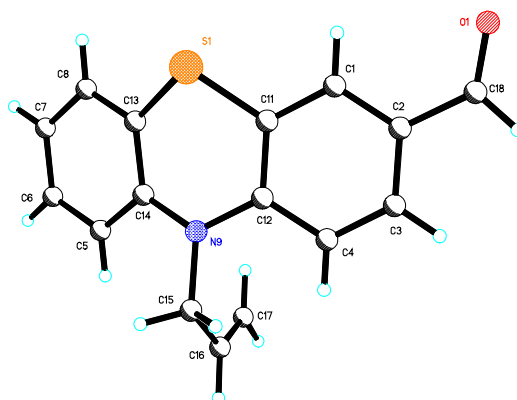
Summenformel		$C_{15}H_{11}Br_2NS$
Molmasse [g/mol]		397.13
Messtemperatur [K]		200(2)
Wellenlänge [Å]		0.71073
Kristallsystem		Monoklin
Raumgruppe		$P2_1/c$
Z		4
Gitterkonstanten	a [Å]	12.3342(2)
	b [Å]	14.0711(2)
	c [Å]	8.5089(1)
	$\alpha$ [°]	90.0
	$\beta$ [°]	109.467(1)
	$\gamma$ [°]	90.0
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]		1392.35(3)
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]		1.894
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]		5.956
Kristallform		Unregelmäßig
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]		0.20 x 0.18 x 0.10
Gemessener Theta-Bereich [°]		1.75 bis 27.10
Indexgrenzen		$-15 \leq h \leq 15$ , $-18 \leq k \leq 17$ , $-10 \leq l \leq 10$
Gemessene Reflexe		13863
Unabhängige Reflexe		3071 ( $R(\text{int}) = 0.0346$ )
Beobachtete Reflexe		2400 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorptionskorrektur		Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission		0.59 und 0.38
Strukturverfeinerung		Full-matrix least-squares an $F^2$
Daten/Restraints/Parameter		3071 / 0 / 216
Goodness-of-fit an $F^2$		1.04
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )		$R1 = 0.041$ , $wR2 = 0.094$
Max/min Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]		0.79 und -0.28

**Kristallstrukturdaten von 10-Benzyl-3,7-dibrom-10*H*-phenothiazin (100d)****Tabelle 6.5:** Kristalldaten und Parameter der Strukturverfeinerung

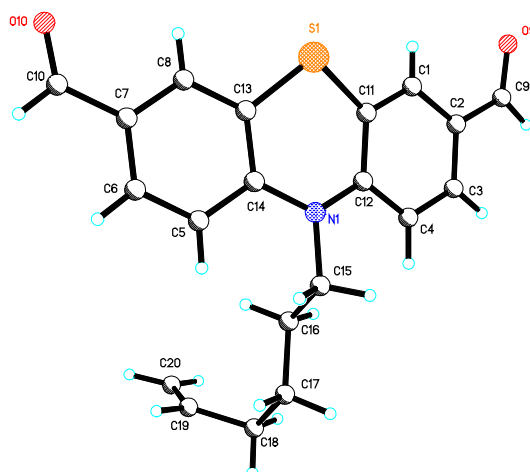
Summenformel		$C_{19}H_{13}Br_2NS$
Molmasse [g/mol]		447.18
Messtemperatur [K]		200(2)
Wellenlänge [Å]		0.71073
Kristallsystem		Triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$
Z		2
Gitterkonstanten	a [Å]	8.5391(2)
	b [Å]	9.5453(2)
	c [Å]	12.2244(3)
	$\alpha$ [°]	111.356(1)
	$\beta$ [°]	90.187(1)
	$\gamma$ [°]	115.422(1)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]		822.89(3)
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]		1.805
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]		5.050
Kristallform		Polyhedron
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]		0.40 x 0.24 x 0.10
Gemessener Theta-Bereich [°]		1.82 bis 27.46
Indexgrenzen		$-11 \leq h \leq 11$ , $-12 \leq k \leq 12$ , $-15 \leq l \leq 15$
Gemessene Reflexe		8529
Unabhängige Reflexe		3742 (R(int) = 0.0324)
Beobachtete Reflexe		3182 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorptionskorrektur		Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission		0.63 und 0.24
Strukturverfeinerung		Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten/Restraints/Parameter		3742 / 0 / 208
Goodness-of-fit an $F^2$		1.03
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )		R1 = 0.026, wR2 = 0.065
Max/min Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]		0.38 und -0.49

**Kristallstrukturdaten von 10-Allyl-10*H*-phenothiazin-3,7-dicarbaldehyd (111b)**

**Tabelle 6.6:** Kristalldaten und Parameter der Strukturverfeinerung

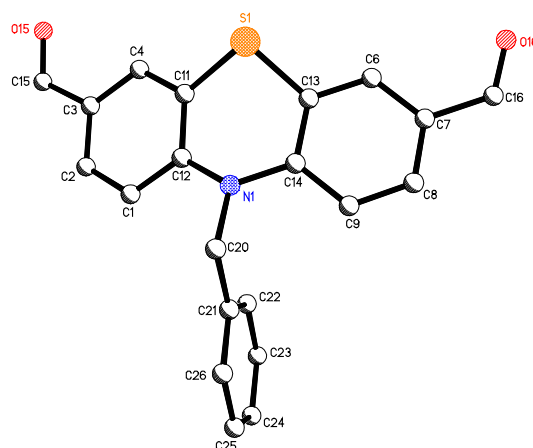
Summenformel		$C_{18}H_{15}Cl_2NO_2S$
Molmasse [g/mol]		380.27
Messtemperatur [K]		100(2)
Wellenlänge [Å]		0.71073
Kristallsystem		Monoklin
Raumgruppe		$P2_1/c$
Z		4
Gitterkonstanten	a [Å]	9.688(2)
	b [Å]	24.644(5)
	c [Å]	7.003(1)
	$\alpha$ [°]	90.0
	$\beta$ [°]	90.899(4)
	$\gamma$ [°]	90.0
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]		1671.8(5)
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]		1.511
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]		0.524
Kristallform		Unregelmäßig
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]		0.33 x 0.30 x 0.14
Gemessener Theta-Bereich [°]		1.65 bis 28.36
Indexgrenzen		$-12 \leq h \leq 12$ , $-32 \leq k \leq 32$ , $-9 \leq l \leq 9$
Gemessene Reflexe		17241
Unabhängige Reflexe		4164 ( $R(\text{int}) = 0.0584$ )
Beobachtete Reflexe		3706 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorptionskorrektur		Keine
Max/min Transmission		0.93 und 0.85
Strukturverfeinerung		Full-matrix least-squares an $F^2$
Daten/Restraints/Parameter		4164 / 0 / 217
Goodness-of-fit an $F^2$		1.41
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )		$R1 = 0.112$ , $wR2 = 0.212$
Max/min Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]		0.81 und -0.60

**Kristallstrukturdaten von 10-Allyl-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd (161)****Tabelle 6.7:** Kristalldaten und Parameter der Strukturverfeinerung

Summenformel		$C_{16}H_{13}NOS$
Molmasse [g/mol]		267.33
Messtemperatur [K]		100(2)
Wellenlänge [Å]		0.71073
Kristallsystem		Monoklin
Raumgruppe		$C2/c$
Z		8
Gitterkonstanten	a [Å]	12.6235(11)
	b [Å]	15.1318(13)
	c [Å]	13.5557(11)
	$\alpha$ [°]	90.0
	$\beta$ [°]	100.280(2)
	$\gamma$ [°]	90.0
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]		2547.8(4)
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]		1.394
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]		0.244
Kristallform		Unregelmäßig
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]		0.37 x 0.24 x 0.15
Gemessener Theta-Bereich [°]		2.12 bis 28.30
Indexgrenzen		$-16 \leq h \leq 16$ , $-20 \leq k \leq 19$ , $-18 \leq l \leq 18$
Gemessene Reflexe		13049
Unabhängige Reflexe		3159 ( $R(\text{int}) = 0.0229$ )
Beobachtete Reflexe		2837 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorptionskorrektur		Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission		0.96 und 0.92
Strukturverfeinerung		Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten/Restraints/Parameter		3159 / 0 / 224
Goodness-of-fit an $F^2$		1.02
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )		$R1 = 0.032$ , $wR2 = 0.087$
Max/min Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]		0.40 und -0.19

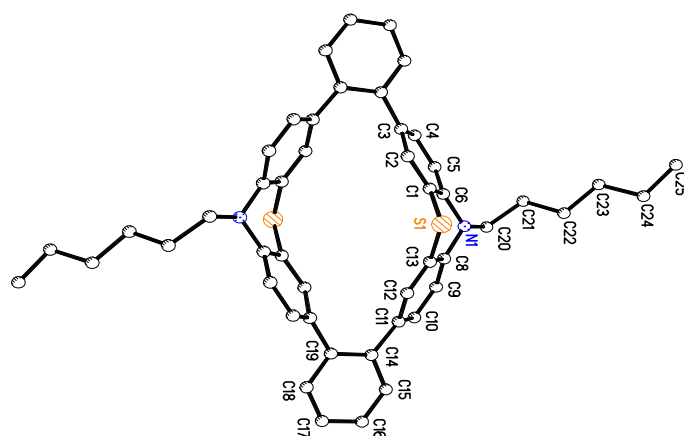
**Kristallstrukturdaten von 10-Hexenyl-10*H*-phenothiazin-3,7-dicarbaldehyd (111c)****Tabelle 6.8:** Kristalldaten und Parameter der Strukturverfeinerung

Summenformel		C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub> S
Molmasse [g/mol]		337.42
Messtemperatur [K]		100(2)
Wellenlänge [Å]		0.71073
Kristallsystem		Orthorhombisch
Raumgruppe		P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Z		4
Gitterkonstanten	a [Å]	6.939(1)
	b [Å]	11.238(2)
	c [Å]	21.197(3)
	α [°]	90.0
	β [°]	90.0
	γ [°]	90.0
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]		1652.9(5)
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]		1.356
Absorptionskoeffizient μ [mm <sup>-1</sup> ]		0.208
Kristallform		Unregelmäßig
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]		0.31 x 0.18 x 0.10
Gemessener Theta-Bereich [°]		1.92 bis 28.29
Indexgrenzen		-9 ≤ h ≤ 9, -14 ≤ k ≤ 14, -23 ≤ l ≤ 23
Gemessene Reflexe		17511
Unabhängige Reflexe		4094 (R(int) = 0.0397)
Beobachtete Reflexe		3781 (I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur		Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission		0.98 und 0.94
Strukturverfeinerung		Full-matrix least-squares an F <sup>2</sup>
Daten/Restraints/Parameter		4094 / 0 / 293
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>		1.03
R-Werte (I > 2σ(I))		R1 = 0.035, wR2 = 0.084
Flack-Parameter		0.03(6)
Max/min Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]		0.44 und -0.21

**Kristallstrukturdaten von 10-Benzyl-10H-phenothiazin-3,7-dicarbaldehyd (111d)****Tabelle 6.9:** Kristalldaten und Parameter der Strukturverfeinerung

Summenformel		$C_{21}H_{15}NO_2S$
Molmasse [g/mol]		345.40
Messtemperatur [K]		100(2)
Wellenlänge [Å]		0.71073
Kristallsystem		Triklin
Raumgruppe		P
Z		2
Gitterkonstanten	a [Å]	9.2563(10)
	b [Å]	9.4121(11)
	c [Å]	10.6221(12)
	$\alpha$ [°]	79.235(2)
	$\beta$ [°]	70.303(2)
	$\gamma$ [°]	69.685(2)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]		814.51(16)
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]		1.408
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]		0.213
Kristallform		Polyhedron
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]		0.27 x 0.23 x 0.14
Gemessener Theta-Bereich [°]		2.04 bis 28.35
Indexgrenzen		$-12 \leq h \leq 12$ , $-12 \leq k \leq 12$ , $-14 \leq l \leq 14$
Gemessene Reflexe		8670
Unabhängige Reflexe		4027 (R(int) = 0.0243)
Beobachtete Reflexe		3639 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorptionskorrektur		Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission		0.97 und 0.94
Strukturverfeinerung		Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten/Restraints/Parameter		4027 / 4 / 235
Goodness-of-fit on $F^2$		1.12
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )		R1 = 0.037, wR2 = 0.095
Max/min Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]		0.30 und -0.21

**Kristallstrukturdaten von 1<sup>10</sup>,4<sup>10</sup>-Di-*n*-hexyl-1,4(3,7)-diphenothiazinacyclophan-2,5-di-(1,2-phenylen) (107a)**

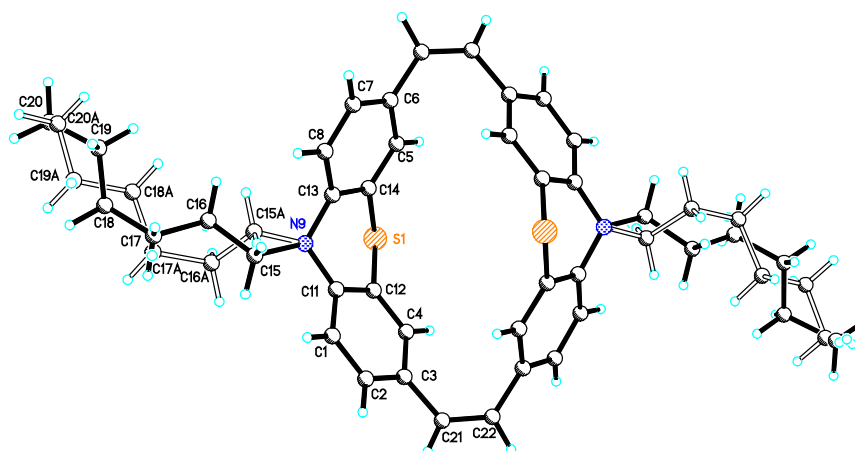


**Tabelle 6.10:** Kristalldaten und Parameter der Strukturverfeinerung

Summenformel		C <sub>48</sub> H <sub>46</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
Molmasse [g/mol]		714.99
Messtemperatur [K]		200(2)
Wellenlänge [Å]		0.71073
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		P2 <sub>1</sub> /c
Z		2
Gitterkonstanten	a [Å]	15.7557
	b [Å]	15.0846(3)
	c [Å]	7.9914(1)
	α [°]	90.0
	β [°]	90.176(1)
	γ [°]	90.0
		1899.29(7)
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]		1.250
Absorptionskoeffizient μ [mm <sup>-1</sup> ]		0.177
Kristallform		Lamina
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]		0.42 x 0.34 x 0.01
Gemessener Theta-Bereich [°]		1.29 bis 26.37
Indexgrenzen		-19 ≤ h ≤ 19, -8 ≤ k ≤ 8, -9 ≤ l ≤ 9
Gemessene Reflexe		17880
Unabhängige Reflexe		3865 (R(int) = 0.0662)
Beobachtete Reflexe		2556 (I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur		Semi-empirical from equivalents
Strukturverfeinerung		Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten/Restraints/Parameter		3865 / 0 / 236
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>		1.07
R-Werte (I > 2σ(I))		R1 = 0.043, wR2 = 0.102
Max/min Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]		0.26 und -0.38



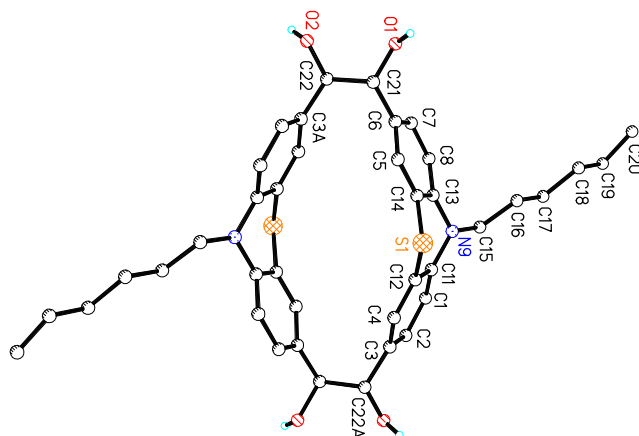
**Kristallstrukturdaten von 1<sup>10</sup>,4<sup>10</sup>-Di-*n*-hexyl-1,4(3,7)-diphenothiazinacyclophan-2,5-dien (110a)**



**Tabelle 6.11:** Kristalldaten und Parameter der Strukturverfeinerung

Summenformel		$C_{40}H_{42}N_2S_2$
Molmasse [g/mol]		614.88
Messtemperatur [K]		200(2)
Wellenlänge [Å]		0.71073
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/n$
Z		2
Gitterkonstanten	a [Å]	10.0925(9)
	b [Å]	13.932(1)
	c [Å]	11.781(1)
	$\alpha$ [°]	90.0
	$\beta$ [°]	97.151(2)
	$\gamma$ [°]	90.0
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]		1643.6(2)
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]		1.242
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]		0.193
Kristallform		Prisma
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]		0.40 x 0.14 x 0.12
Gemessener Theta-Bereich [°]		2.84 bis 28.28
Indexgrenzen		$-13 \leq h \leq 13$ , $-18 \leq k \leq 18$ , $-15 \leq l \leq 15$
Gemessene Reflexe		16623
Unabhängige Reflexe		4038 (R(int) = 0.0297)
Beobachtete Reflexe		3329 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorptionskorrektur		Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission		0.98 und 0.93
Strukturverfeinerung		Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten/Restraints/Parameter		4038 / 0 / 287
Goodness-of-fit on $F^2$		1.10
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )		R1 = 0.068, wR2 = 0.162
Max/min Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]		0.42 und -0.27

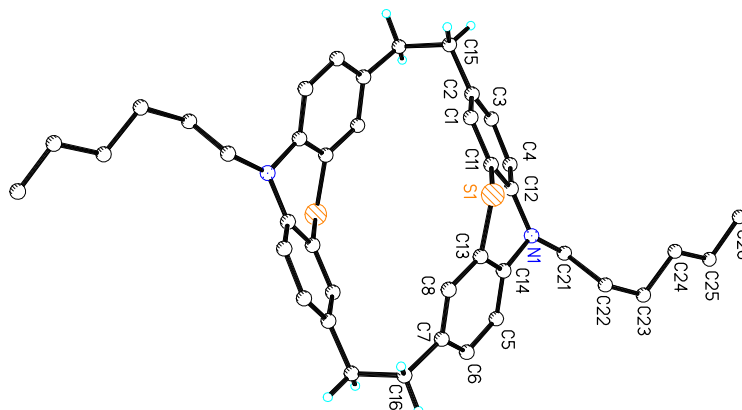
### Kristallstrukturdaten von 1<sup>10</sup>,4<sup>10</sup>-Di-*n*-hexyl-1,4(3,7)-diphenothiazinacyclophan-2,5-diethandiol (113)



**Tabelle 6.12:** Kristalldaten und Parameter der Strukturverfeinerung

Summenformel		C <sub>40</sub> H <sub>46</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>
Molmasse [g/mol]		682.95
Messtemperatur [K]		200(2)
Wellenlänge [Å]		0.71073
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		P $\bar{1}$
Z		1
Gitterkonstanten	a [Å]	5.4261(5)
	b [Å]	13.2905(10)
	c [Å]	15.5626(13)
	$\alpha$ [°]	92.618(2)
	$\beta$ [°]	91.075(3)
	$\gamma$ [°]	100.916(2)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]		1100.42(16)
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]		1.248
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]		0.172
Kristallform		Polyhedron
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]		0.50 x 0.06 x 0.04
Gemessener Theta-Bereich [°]		2.09 bis 22.00
Indexgrenzen		-5 ≤ h ≤ 5, -14 ≤ k ≤ 14, -16 ≤ l ≤ 16
Gemessene Reflexe		7168
Unabhängige Reflexe		2688 (R(int) = 0.0649)
Beobachtete Reflexe		1709 (I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur		Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission		0.99 und 0.92
Strukturverfeinerung		Full-matrix least-squares an F <sup>2</sup>
Daten/Restraints/Parameter		2688 / 67 / 282
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>		1.01
R-Werte (I > 2σ(I))		R1 = 0.059, wR2 = 0.142
Max/min Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]		0.51 und -0.28

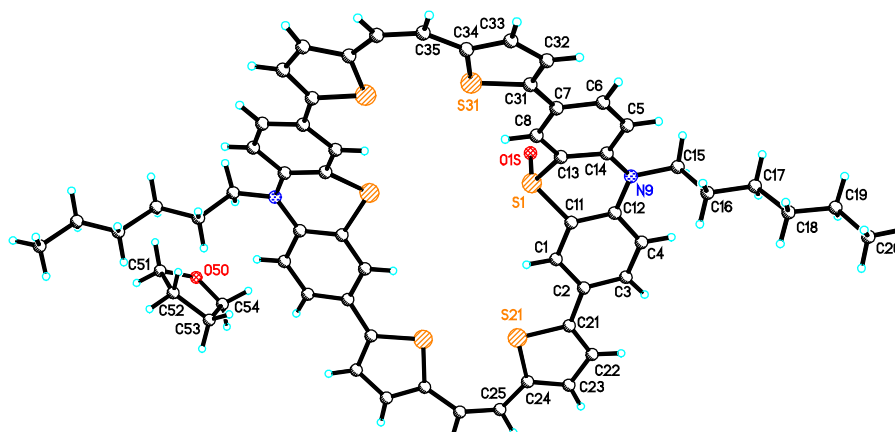
**Kristallstrukturdaten von 1<sup>10</sup>,4<sup>10</sup>-Di-*n*-hexyl-1,4(3,7)-diphenothiazinacyclo-hexaphan  
(116)**



**Tabelle 7.13:** Kristalldaten und Parameter der Strukturverfeinerung

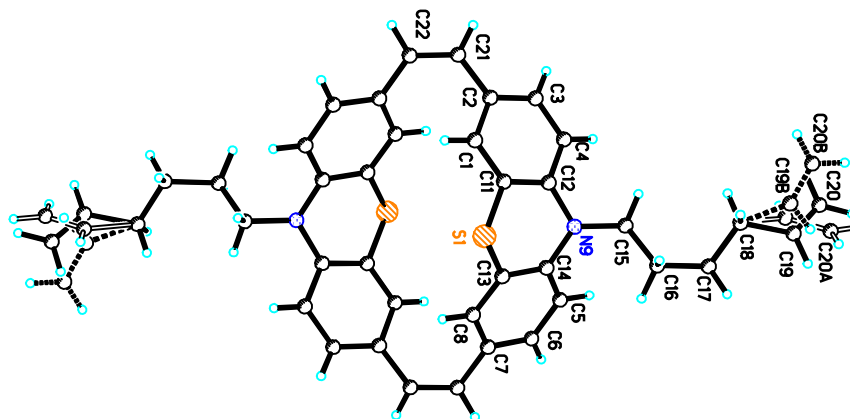
Summenformel		$C_{40}H_{46}N_2S_2$
Molmasse [g/mol]		618.91
Messtemperatur [K]		200(2)
Wellenlänge [Å]		0.71073
Kristallsystem		Monoklin
Raumgruppe		$P2_1/n$
Z		2
Gitterkonstanten	a [Å]	10.4057(1)
	b [Å]	13.7973(2)
	c [Å]	11.7812(2)
	$\alpha$ [°]	90.0
	$\beta$ [°]	96.178(1)
	$\gamma$ [°]	90.0
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]		1681.61(4)
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]		1.222
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]		0.189
Kristallform		Polyhedron
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]		0.42 x 0.26 x 0.24
Gemessener Theta-Bereich [°]		2.28 bis 27.49
Indexgrenzen		$-13 \leq h \leq 13$ , $-17 \leq k \leq 17$ , $-15 \leq l \leq 15$
Gemessene Reflexe		17155
Unabhängige Reflexe		3852 (R(int) = 0.0649)
Beobachtete Reflexe		3176 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorptionskorrektur		Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission		0.96 und 0.92
Strukturverfeinerung		Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten/Restraints/Parameter		3852 / 0 / 200
Goodness-of-fit an $F^2$		1.03
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )		R1 = 0.042, wR2 = 0.110
Max/min Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]		0.66 und -0.28

**Kristallstrukturdaten von 2<sup>10</sup>,7<sup>10</sup>-Di-*n*-hexyl-1,3,6,8(2,5)tetrathioena-2,7(3,7)-di-phenothiazinacyclodeca-phan-4,9-dien (124)**

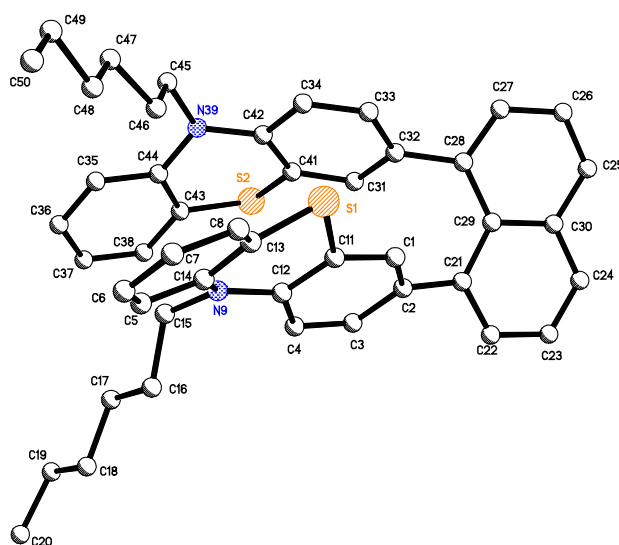


**Tabelle 6.14:** Kristalldaten und Parameter der Strukturverfeinerung

Summenformel		$C_{58.40}H_{54.80}N_2O_{1.30}S_6$
Molmasse [g/mol]		997.80
Messtemperatur [K]		100(2)
Wellenlänge [Å]		0.71073
Kristallsystem		Orthorhombisch
Raumgruppe		I222
Z		4
Gitterkonstanten	a [Å]	15.391(2)
	b [Å]	17.255(2)
	c [Å]	19.850(4)
	$\alpha$ [°]	90.0
	$\beta$ [°]	90.0
	$\gamma$ [°]	90.0
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]		5271.4(14)
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]		1.257
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]		0.302
Kristallform		Unregelmäßig
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]		0.22 x 0.19 x 0.13
Gemessener Theta-Bereich [°]		1.67 bis 25.70
Indexgrenzen		-18 ≤ h ≤ 18, -21 ≤ k ≤ 21, -24 ≤ l ≤ 24
Gemessene Reflexe		22671
Unabhängige Reflexe		5003 (R(int) = 0.0703)
Beobachtete Reflexe		4271 (I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur		Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission		0.96 und 0.94
Strukturverfeinerung		Full-matrix least-squares an F <sup>2</sup>
Daten/Restraints/Parameter		5003 / 35 / 320
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>		1.14
R-Werte (I > 2σ(I))		R1 = 0.076, wR2 = 0.181
Max/min Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]		0.80 und -0.38

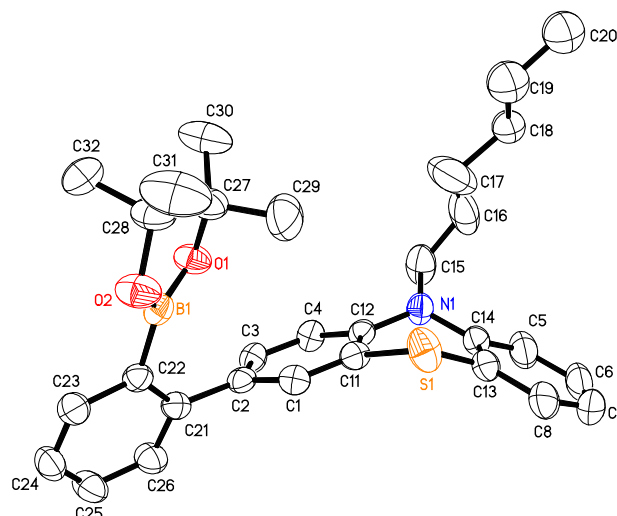
**Kristallstrukturdaten von 1<sup>10</sup>,4<sup>10</sup>-Di-*n*-hex-1-en-6-yl-1,4(3,7)-diphenothiazinacyclophan-2,5-dien (110c)**

**Tabelle 6.15:** Kristalldaten und Parameter der Strukturverfeinerung

Summenformel		$C_{40}H_{38}N_2S_2$
Molmasse [g/mol]		610.84
Messtemperatur [K]		100(2)
Wellenlänge [Å]		0.71073
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/n$
Z		2
Gitterkonstanten	a [Å]	8.0320(7)
	b [Å]	23.033(2)
	c [Å]	8.5378(7)
	$\alpha$ [°]	90.0
	$\beta$ [°]	97.066(2)
	$\gamma$ [°]	90.0
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]		1567.5(2)
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]		1.294
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]		0.202
Kristallform		dünne Plättchen
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]		0.45 x 0.36 x 0.04
Gemessener Theta-Bereich [°]		1.77 bis 28.31
Indexgrenzen		$-10 \leq h \leq 10$ , $-30 \leq k \leq 30$ , $-11 \leq l \leq 11$
Gemessene Reflexe		16251
Unabhängige Reflexe		3907 (R(int) = 0.0248)
Beobachtete Reflexe		3719 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorptionskorrektur		Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission		0.99 und 0.91
Strukturverfeinerung		Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten/Restraints/Parameter		3907 / 6 / 279
Goodness-of-fit an $F^2$		1.23
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )		$R1 = 0.064$ , $wR2 = 0.144$
Max/min Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]		0.69 und -0.27

**Kristallstrukturdaten von 1,8-Bis[10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin3yl]-naphthalin (117)**

**Tabelle 6.16:** Kristalldaten und Parameter der Strukturverfeinerung

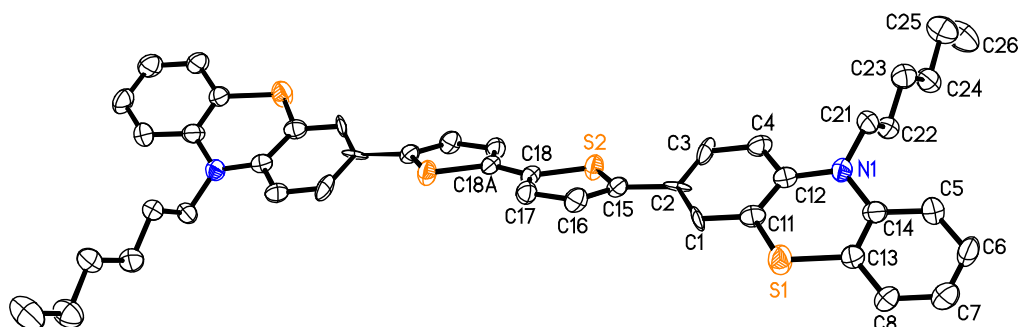
Summenformel		$C_{46}H_{46}N_2S_2$
Molmasse [g/mol]		690.97
Messtemperatur [K]		100(2)
Wellenlänge [Å]		0.71073
Kristallsystem		Monoklin
Raumgruppe		$P2_1$
Z		6
Gitterkonstanten	a [Å]	17.982(2)
	b [Å]	12.954(1)
	c [Å]	23.406(2)
	$\alpha$ [°]	90.0
	$\beta$ [°]	90.426(2)
	$\gamma$ [°]	90.0
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]		5452.0(8)
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]		1.263
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]		0.183
Kristallform		Unregelmäßig
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]		0.26 x 0.20 x 0.10
Gemessener Theta-Bereich [°]		1.42 bis 27.88
Indexgrenzen		$-23 \leq h \leq 23$ , $-16 \leq k \leq 16$ , $-30 \leq l \leq 30$
Gemessene Reflexe		56416
Unabhängige Reflexe		25801 ( $R(\text{int}) = 0.0419$ )
Beobachtete Reflexe		21050 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorptionskorrektur		Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission		0.98 und 0.95
Strukturverfeinerung		Full-matrix least-squares an $F^2$
Daten/Restraints/Parameter		25801 / 1 / 1357
Goodness-of-fit an $F^2$		1.01
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )		$R1 = 0.048$ , $wR2 = 0.094$
Flack-Parameter		0.00(3)
Max/min Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]		0.35 und -0.24

**Kristallstrukturdaten von 3-(2-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin (137)**



**Tabelle 6.17:** Kristalldaten und Parameter der Strukturverfeinerung

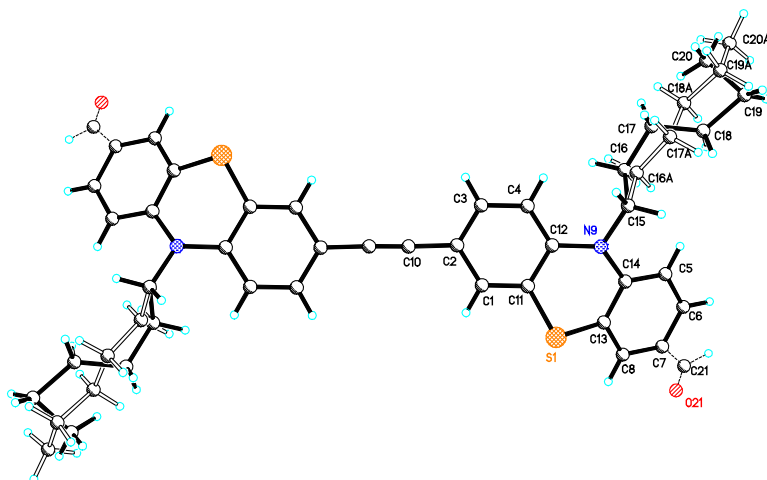
Summenformel		$C_{30}H_{36}BNO_2S$
Molmasse [g/mol]		485.47
Messtemperatur [K]		200(2)
Wellenlänge [Å]		0.71073
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$
Z		2
Gitterkonstanten	a [Å]	9.5842(3)
	b [Å]	11.9786(4)
	c [Å]	13.8438(4)
	$\alpha$ [°]	64.621(1)
	$\beta$ [°]	76.501(1)
	$\gamma$ [°]	87.200(1)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]		1393.92(8)
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]		1.157
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]		0.142
Kristallform		Polyhedron
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]		0.24 x 0.22 x 0.18
Gemessener Theta-Bereich [°]		1.68 bis 27.47
Indexgrenzen		$-12 \leq h \leq 12$ , $-15 \leq k \leq 15$ , $-17 \leq l \leq 17$
Gemessene Reflexe		14262
Unabhängige Reflexe		6311 (R(int) = 0.0595)
Beobachtete Reflexe		4015 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorptionskorrektur		Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission		0.97 und 0.97
Strukturverfeinerung		Full-matrix least-squares an $F^2$
Daten/Restraints/Parameter		6311 / 16 / 328
Goodness-of-fit an $F^2$		1.03
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )		R1 = 0.058, wR2 = 0.147
Max/min Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]		0.31 und -0.32

**Kristallstrukturdaten von 5,5'-Di-10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin-[2,2']-bithiophen (141)****Tabelle 6.18:** Kristalldaten und Parameter der Strukturverfeinerung

Summenformel		$C_{44}H_{44}N_2S_4$
Molmasse [g/mol]		729.05
Messtemperatur [K]		200(2)
Wellenlänge [Å]		0.71073
Kristallsystem		Triklin
Raumgruppe		P
Z		1
Gitterkonstanten	a [Å]	9.923(2)
	b [Å]	14.160(3)
	c [Å]	7.3443(11)
	$\alpha$ [°]	87.174(6)
	$\beta$ [°]	63.147(8)
	$\gamma$ [°]	83.720(6)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]		915.2(3)
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]		1.323
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]		0.295
Kristallform		Polyhedron
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]		0.40 x 0.14 x 0.06
Gemessener Theta-Bereich [°]		1.45 bis 20.93
Indexgrenzen		$-9 \leq h \leq 9$ , $-14 \leq k \leq 14$ , $-7 \leq l \leq 7$
Gemessene Reflexe		8849
Unabhängige Reflexe		8849 (R(int) = 0.0000)
Beobachtete Reflexe		5681 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorptionskorrektur		Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission		0.98 und 0.89
Strukturverfeinerung		Full-matrix least-squares an $F^2$
Daten/Restraints/Parameter		8849 / 0 / 228
Goodness-of-fit an $F^2$		0.95
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )		R1 = 0.053, wR2 = 0.119
Max/min Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]		0.31 und -0.25

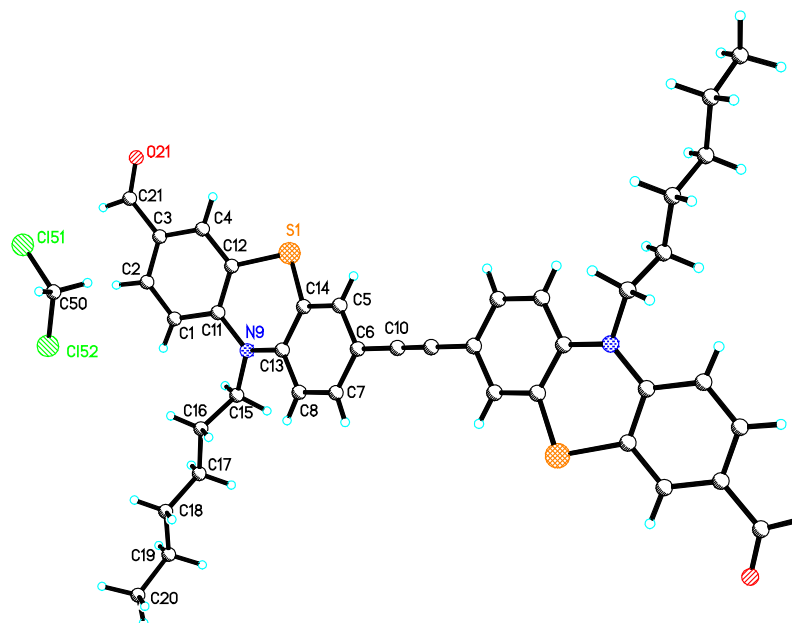


### Kristallstrukturdaten von 10-*n*-Hexyl-7-(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl-ethinyl)-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd (144)

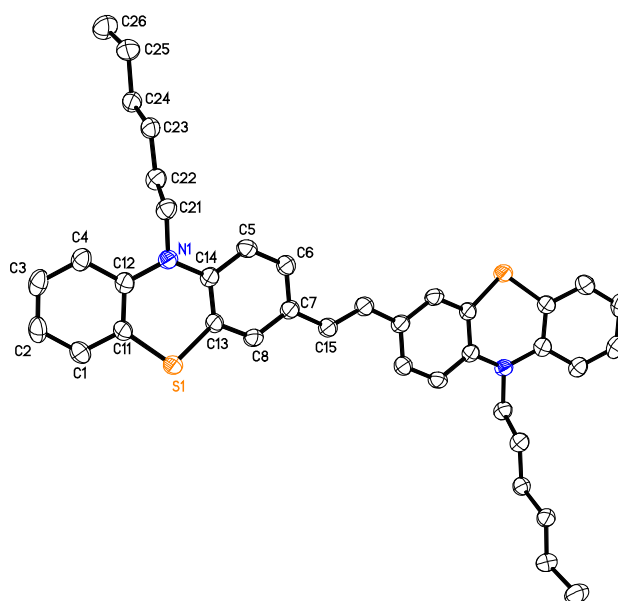


**Tabelle 6.19:** Kristalldaten und Parameter der Strukturverfeinerung

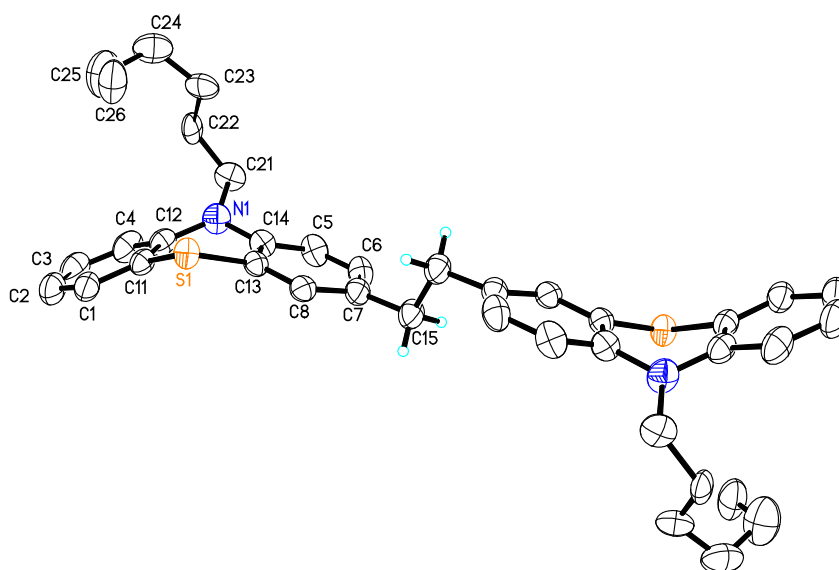
Summenformel		$C_{39}H_{40}N_2OS_2$
Molmasse [g/mol]		616.85
Messtemperatur [K]		100(2)
Wellenlänge [Å]		0.71073
Kristallsystem		Orthorhombisch
Raumgruppe		Pnc2
Z		2
Gitterkonstanten	a [Å]	9.615(4)
	b [Å]	21.162(8)
	c [Å]	8.109(3)
	$\alpha$ [°]	90.0
	$\beta$ [°]	90.0
	$\gamma$ [°]	90.0
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]		1649.8(11)
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]		1.242
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]		0.195
Kristallform		Unregelmäßig
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]		0.28 x 0.13 x 0.08
Gemessener Theta-Bereich [°]		1.92 bis 28.37
Indexgrenzen		$-12 \leq h \leq 12$ , $-28 \leq k \leq 28$ , $-10 \leq l \leq 10$
Gemessene Reflexe		16173
Unabhängige Reflexe		4091 (R(int) = 0.1037)
Beobachtete Reflexe		1655 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorptionskorrektur		Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission		0.98 und 0.95
Strukturverfeinerung		Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten/Restraints/Parameter		4091 / 30 / 167
Goodness-of-fit on $F^2$		1.02
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )		R1 = 0.105, wR2 = 0.303
Flack-Parameter		0.0(3)
Max/min Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]		0.27 und -0.48

**Kristallstrukturdaten von 1,2-Bis[7-formyl-10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl]-ethin (145)**

**Tabelle 6.20:** Kristalldaten und Parameter der Strukturverfeinerung

Summenformel		$C_{42}H_{44}Cl_4N_2O_2S_2$
Molmasse [g/mol]		814.71
Messtemperatur [K]		200(2)
Wellenlänge [Å]		0.71073
Kristallsystem		Triklin
Raumgruppe		P-1
Z		1
Gitterkonstanten	a [Å]	8.090(1)
	b [Å]	11.045(2)
	c [Å]	12.581(2)
	$\alpha$ [°]	112.404(3)
	$\beta$ [°]	90.246(3)
	$\gamma$ [°]	105.699(3)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]		993.2(3)
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]		1.362
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]		0.442
Kristallform		Unregelmäßig
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]		0.26 x 0.25 x 0.06
Gemessener Theta-Bereich [°]		2.09 bis 24.71
Indexgrenzen		$-9 \leq h \leq 9$ , $-12 \leq k \leq 12$ , $-14 \leq l \leq 14$
Gemessene Reflexe		7713
Unabhängige Reflexe		3313 (R(int) = 0.0307)
Beobachtete Reflexe		2648 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorptionskorrektur		Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission		0.97 und 0.89
Strukturverfeinerung		Full-matrix least-squares an $F^2$
Daten/Restraints/Parameter		3313 / 0 / 323
Goodness-of-fit an $F^2$		1.10
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )		$R1 = 0.064$ , $wR2 = 0.153$
Max/min Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]		0.56 und -0.26

**Kristallstrukturdaten von (*E*)-1,2-Bis[10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl]-ethen (146)****Tabelle 6.21:** Kristalldaten und Parameter der Strukturverfeinerung

Summenformel		$C_{38}H_{42}N_2S_2$
Molmasse [g/mol]		590.86
Messtemperatur [K]		200(2)
Wellenlänge [Å]		0.71073
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$C2/c$
Z		4
Gitterkonstanten	a [Å]	40.4731(1)
	b [Å]	4.6829(1)
	c [Å]	16.3345(1)
	$\alpha$ [°]	90.0
	$\beta$ [°]	92.115(1)
	$\gamma$ [°]	90.0
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]		3093.79(7)
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]		1.269
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]		0.203
Kristallform		Polyhedron
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]		0.30 x 0.12 x 0.06
Gemessener Theta-Bereich [°]		1.01 bis 24.13
Indexgrenzen		$-46 \leq h \leq 46$ , $-5 \leq k \leq 5$ , $-18 \leq l \leq 18$
Gemessene Reflexe		11140
Unabhängige Reflexe		2481 ( $R(\text{int}) = 0.0616$ )
Beobachtete Reflexe		1759 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorptionskorrektur		Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission		0.99 und 0.94
Strukturverfeinerung		Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten/Restraints/Parameter		2481 / 0 / 190
Goodness-of-fit on $F^2$		1.09
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )		$R1 = 0.053$ , $wR2 = 0.130$
Max/min Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]		0.28 und -0.42

**Kristallstrukturdaten von 1,2-Bis[10-*n*-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl]-ethan (148)****Tabelle 6.22:** Kristalldaten und Parameter der Strukturverfeinerung

Summenformel		$C_{38}H_{44}N_2S_2$
Molmasse [g/mol]		592.87
Messtemperatur [K]		200(2)
Wellenlänge [Å]		0.71073
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/c$
Z		2
Gitterkonstanten	a [Å]	9.4677(9)
	b [Å]	8.5346(8)
	c [Å]	20.0490(19)
	$\alpha$ [°]	90.0
	$\beta$ [°]	103.467(2)
	$\gamma$ [°]	90.0
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]		1575.5(3)
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]		1.250
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]		0.199
Kristallform		Polyhedron
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]		0.40 x 0.25 x 0.10
Gemessener Theta-Bereich [°]		2.09 bis 28.32
Indexgrenzen		$-12 \leq h \leq 12$ , $-11 \leq k \leq 11$ , $-26 \leq l \leq 26$
Gemessene Reflexe		16211
Unabhängige Reflexe		3919 (R(int) = 0.0349)
Beobachtete Reflexe		3057 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorptionskorrektur		Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission		0.98 und 0.92
Strukturverfeinerung		Full-matrix least-squares an $F^2$
Daten/Restraints/Parameter		3919 / 105 / 253
Goodness-of-fit an $F^2$		1.05
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )		R1 = 0.054, wR2 = 0.137
Max/min Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]		0.53 und -0.33

## 6.2 Cyclovoltammetrische Messdaten: Gesamtüberblick

**Tabelle 6.23:** Cyclovoltammetrische Messdaten. Alle durchgeführten Messungen erfolgten in einer 0.1 M Lösung von  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Elektrolyt, mit einer Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, vs. Ag/AgCl, bei  $\nu = 100$  mV/s und 20 °C. Die Potentiale  $E$  gegen das Ferrocen/Ferroceniumpaar<sup>[172]</sup> geeicht.

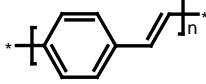
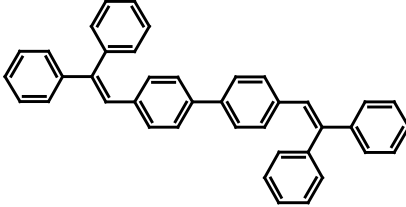
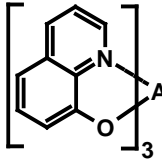
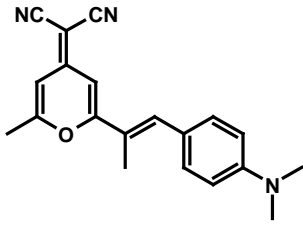
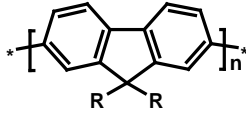
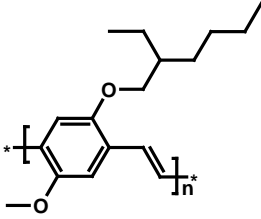
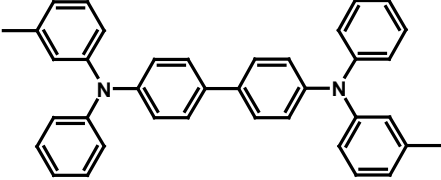
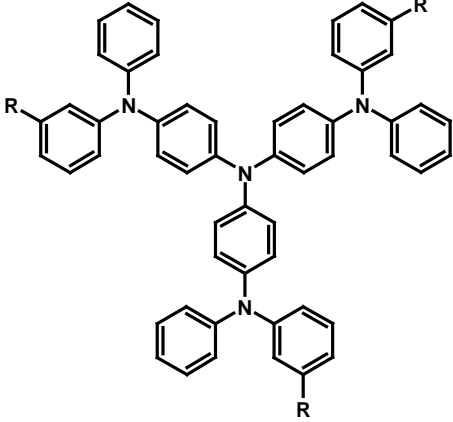
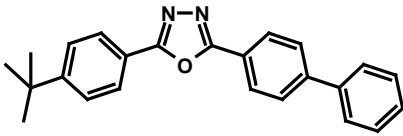
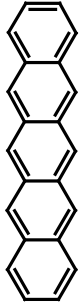
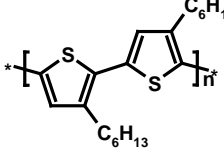
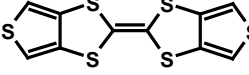
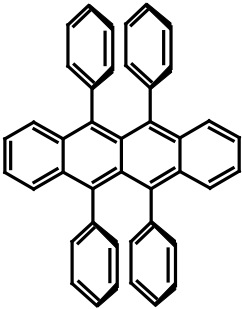
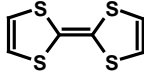
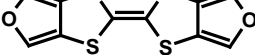
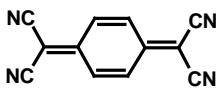
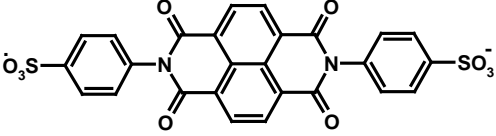
Verbindung	$E_{1/2}^{0/+1}$ [mV]	$\Delta E^{0/+1}$ [mV]	$E_{1/2}^{+1/+2}$ [mV]	$\Delta E^{+1/+2}$ [mV]	$E_{1/2}^{+2/+3}$ [mV]	$E_{1/2}^{+1/+3}$ [mV]	$E_{1/2}^{0/+2}$ [mV]	$\Delta E^{0/+2}$ [mV]
107a	782	65	913	60	-	-	-	-
110a	733	68	911	70	-	-	-	-
112	760	33	894	74	-	-	-	-
116	611	56	753	60	-	-	-	-
117	571	97	782	73	-	-	-	-
118	590	181	817	140	-	-	-	-
124	426 <sup>a)</sup>	434 <sup>a)</sup>	-	-	-	-	-	-
125	600	75	713	60	-	-	-	-
110b	767	73	960	79	-	-	-	-
110c	735	45	912	55	-	-	-	-
110d	796	73	1002	74	-	-	-	-
136	489	67	640 <sup>b)</sup>	-	689 <sup>b)</sup>	706 <sup>c)</sup>	-	-
141	651	- <sup>d)</sup>	713	- <sup>d)</sup>	-	-	-	-
146	608	65	709	70	-	-	-	-
144	740	65	962	63	-	-	-	-
145	887	58	1001	51	-	-	-	-
148	-	-	-	-	-	-	661	81
149	-	-	-	-	-	-	643	65
126	824	56	975	55	-	-	-	-
160	665	69	-	-	-	-	-	-
123	666	63	-	-	-	-	-	-
159	708	229	-	-	-	-	-	-
122	819	74	-	-	-	-	-	-

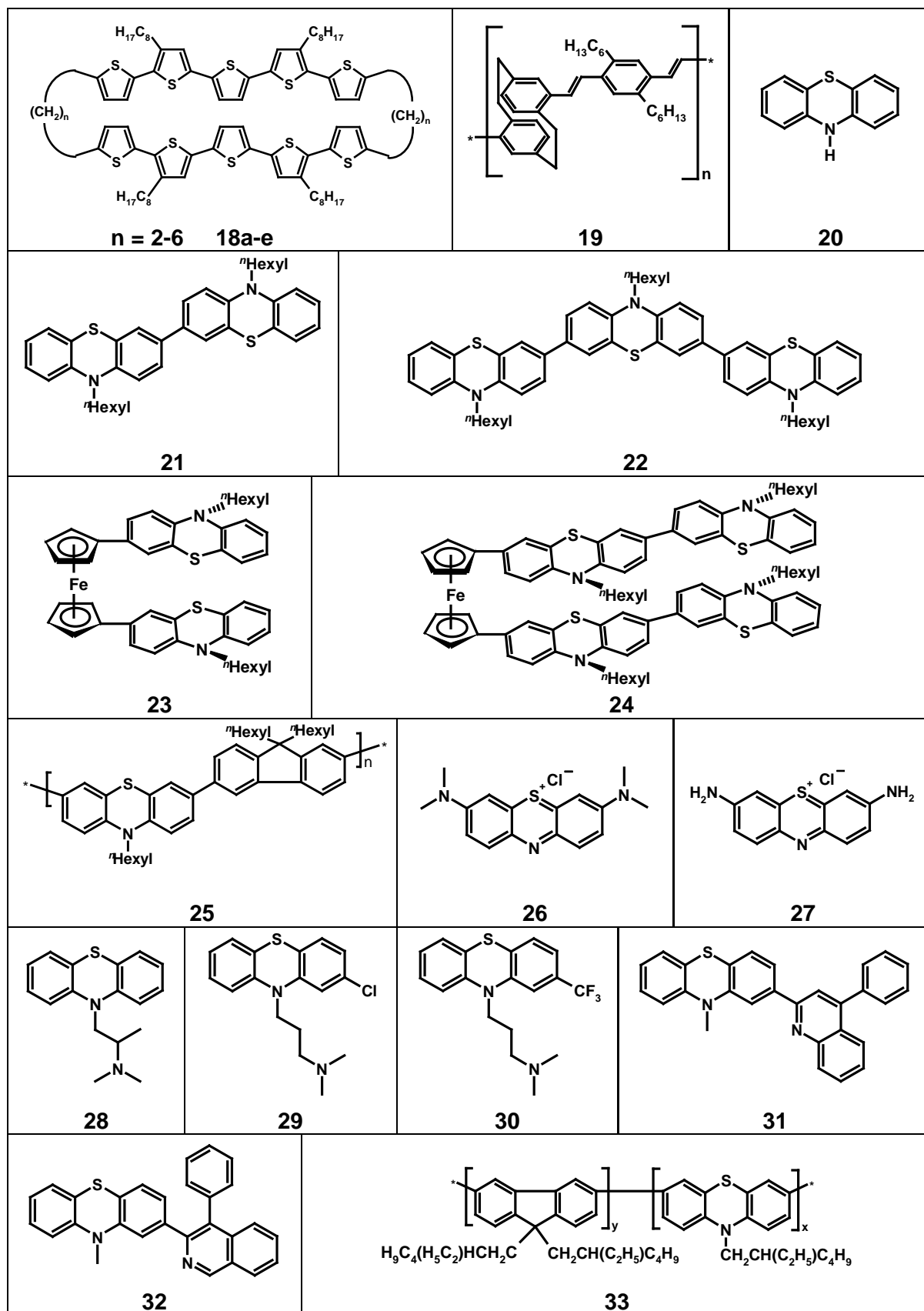
**Tabelle 6.1:** Fortsetzung

<b>Verbindung</b>	$E_{1/2}^{0/+1}$ [mV]	$\Delta E^{0/+1}$ [mV]	$E_{1/2}^{+1/+2}$ [mV]	$\Delta E^{+1/+2}$ [mV]	$E_{1/2}^{+2/+3}$ [mV]	$E_{1/2}^{+1/+3}$ [mV]	$E_{1/2}^{0/+2}$ [mV]	$\Delta E^{0/+2}$ [mV]
<b>122</b>	819	74	-	-	-	-	-	-
<b>157</b>	749	82	-	-	-	-	-	-
<b>111d</b>	1114	64	-	-	-	-	-	-
<b>111c</b>	821	134	-	-	-	-	-	-
<b>138</b>	728	78	-	-	-	-	-	-
<b>137</b>	683	68	-	-	-	-	-	-

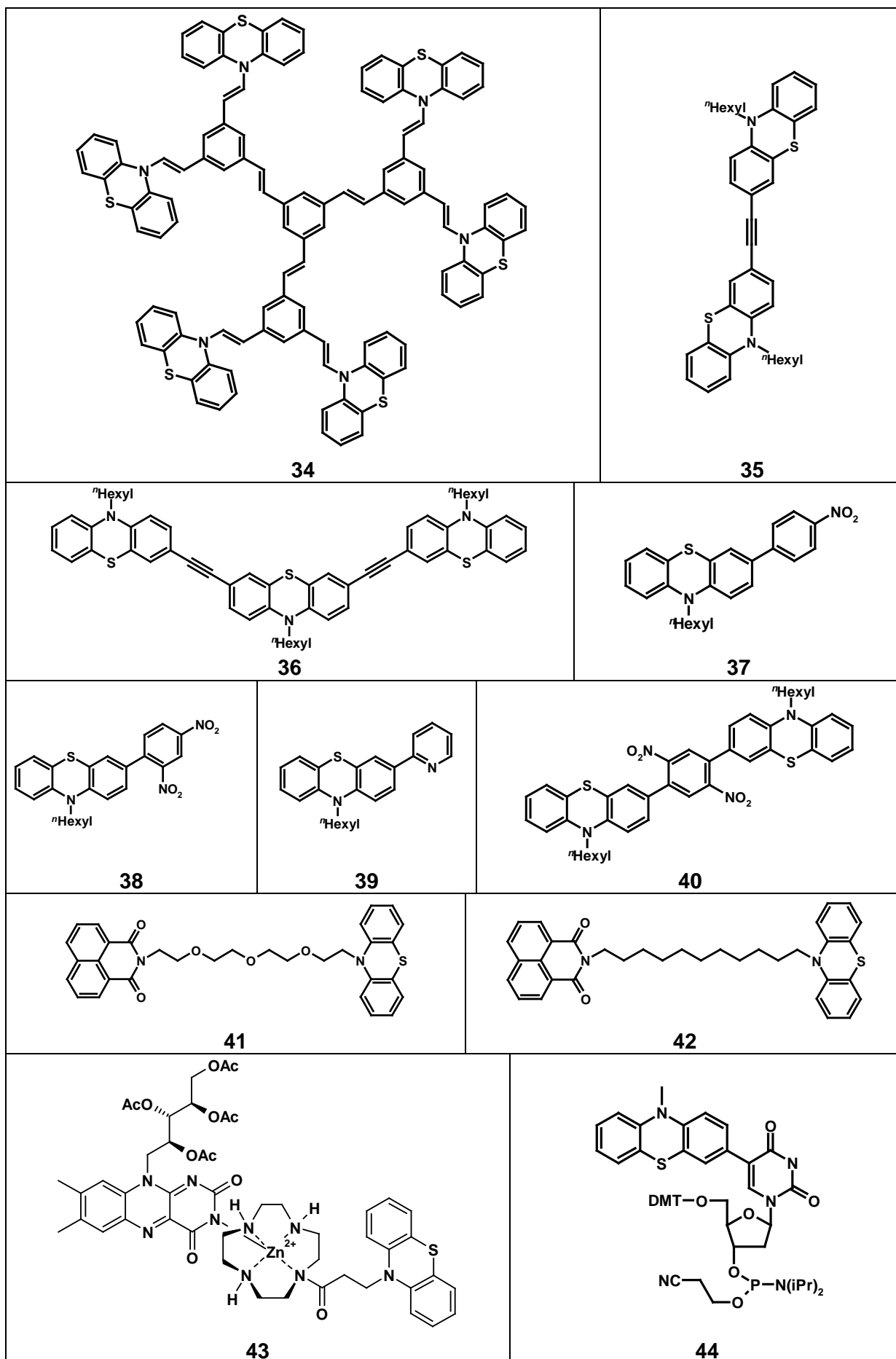
a) bei einem Umkehrpotential von  $E_\lambda = 600$  mV, ohne Korrektur gegen einen internen Standard. b) anodisches Peakpotential  $E_{pa}$ . c) kathodisches Peakpotential  $E_{pc}$ . d) überlagerte Signale.

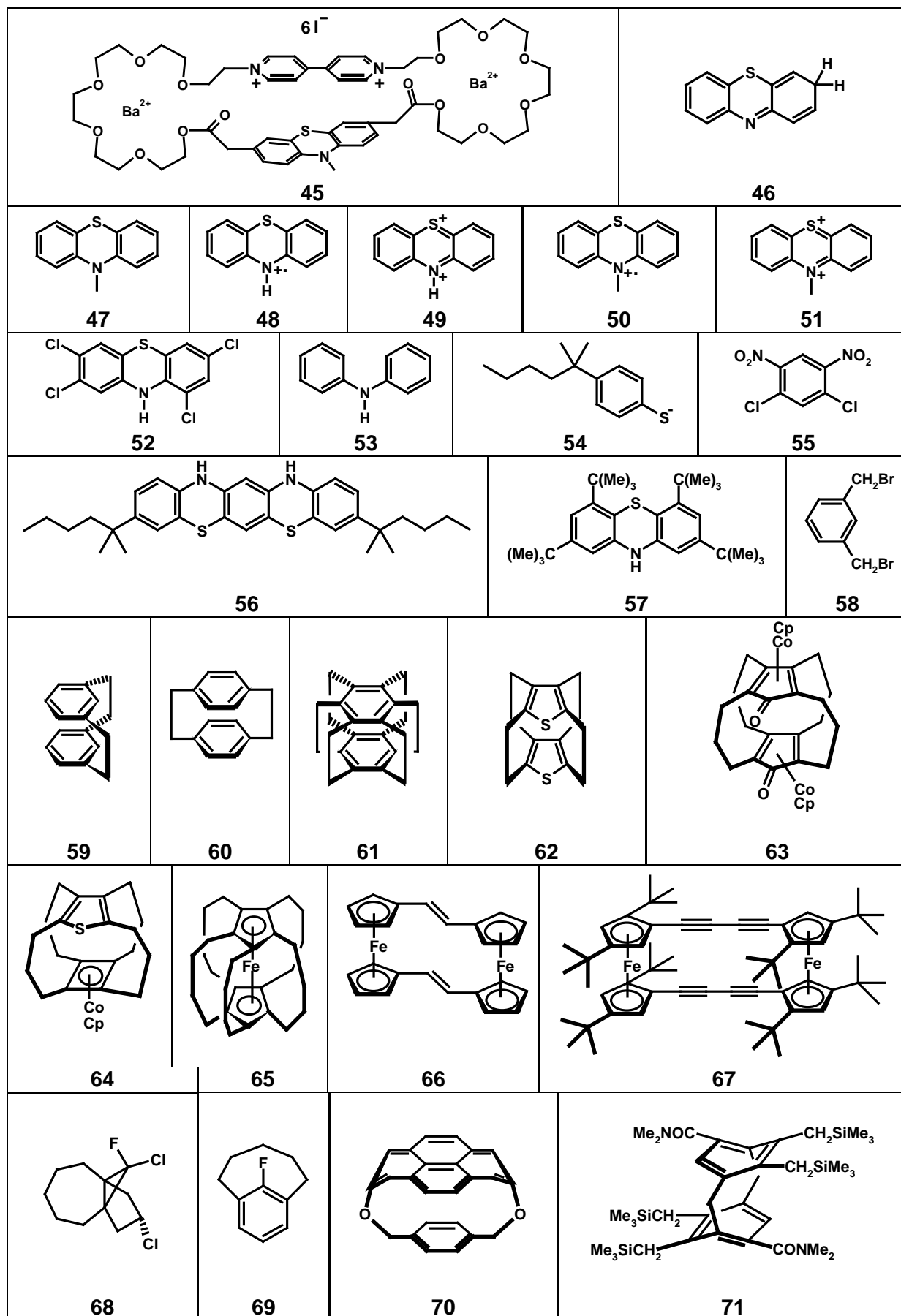
## Molekülverzeichnis

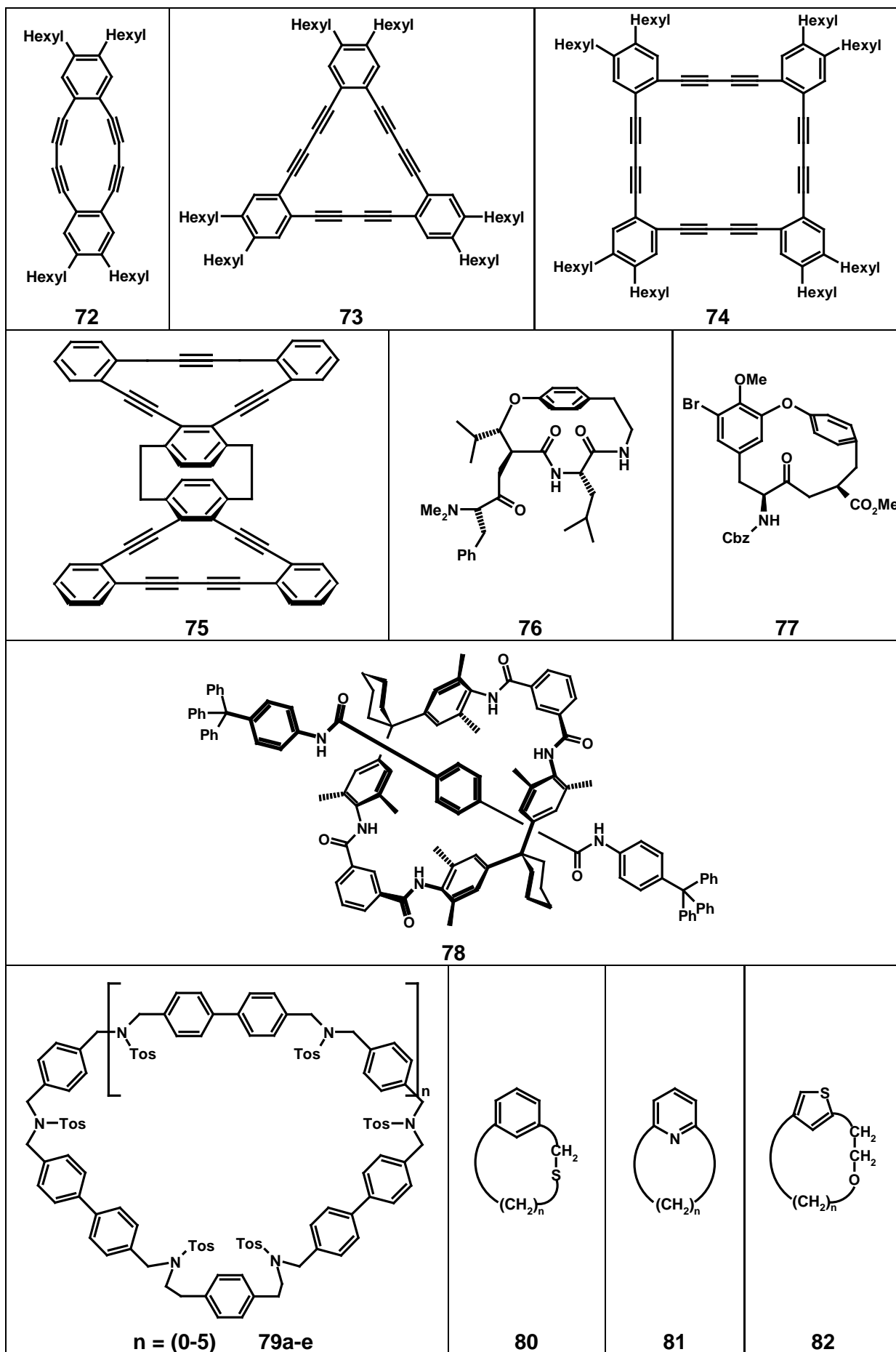
 <p>1</p>	 <p>2</p>	 <p>3</p>	 <p>4</p>
 <p>5</p>	 <p>6</p>	 <p>7</p>	
 <p>8</p>	 <p>9</p>	 <p>10</p>	
 <p>11</p>	 <p>12</p>	 <p>13</p>	 <p>14</p>
 <p>15</p>	 <p>16</p>	 <p>17</p>	

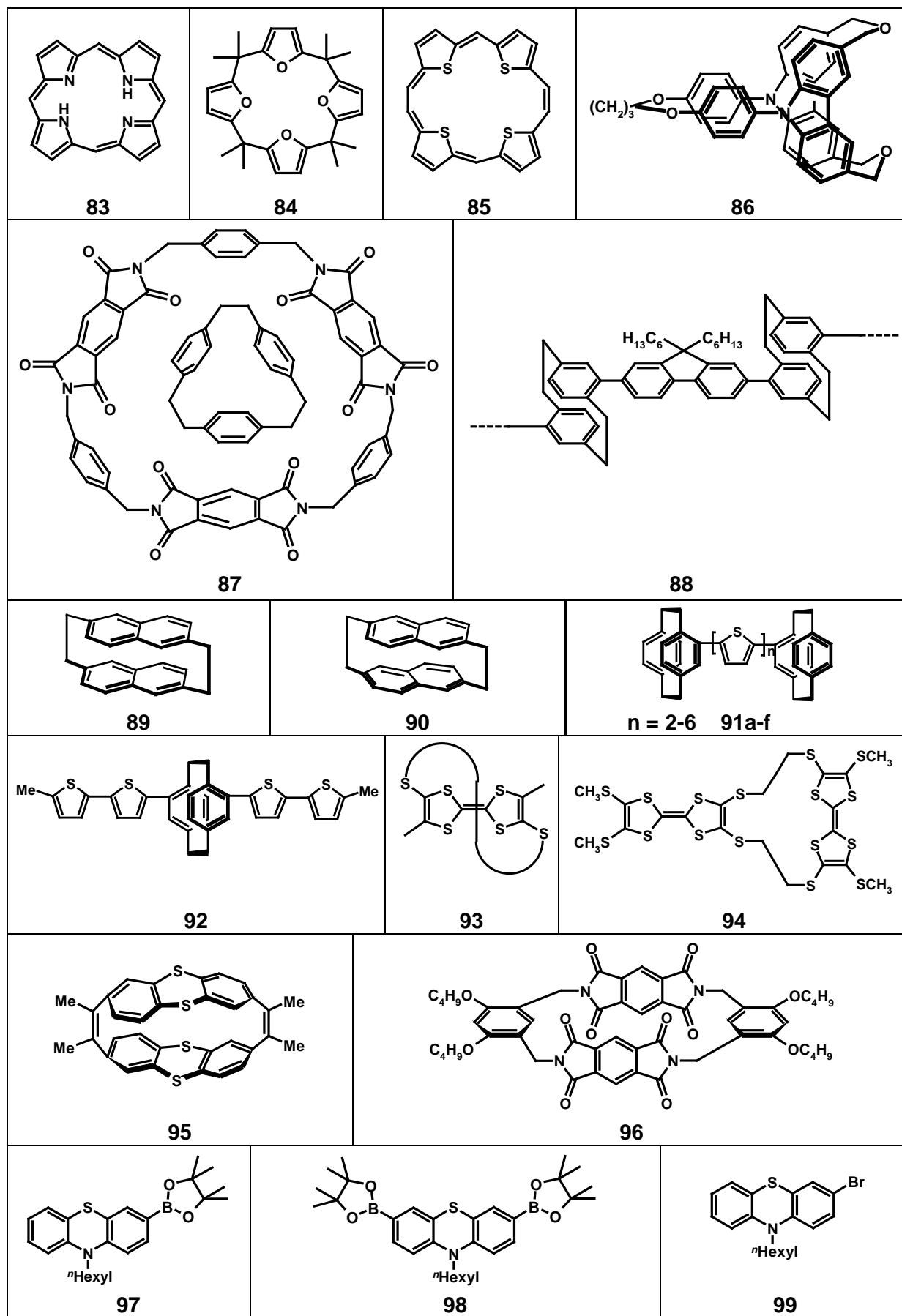


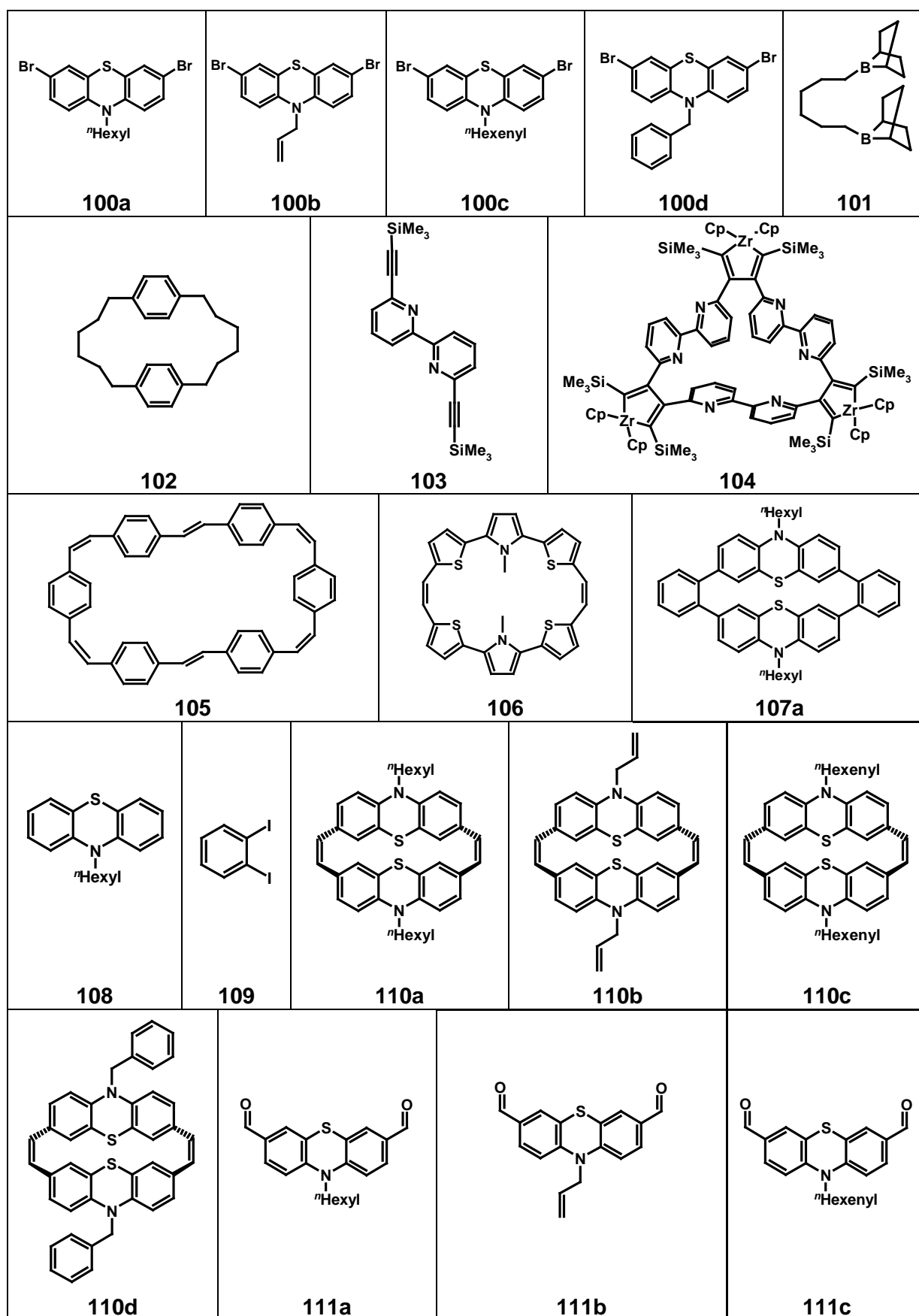


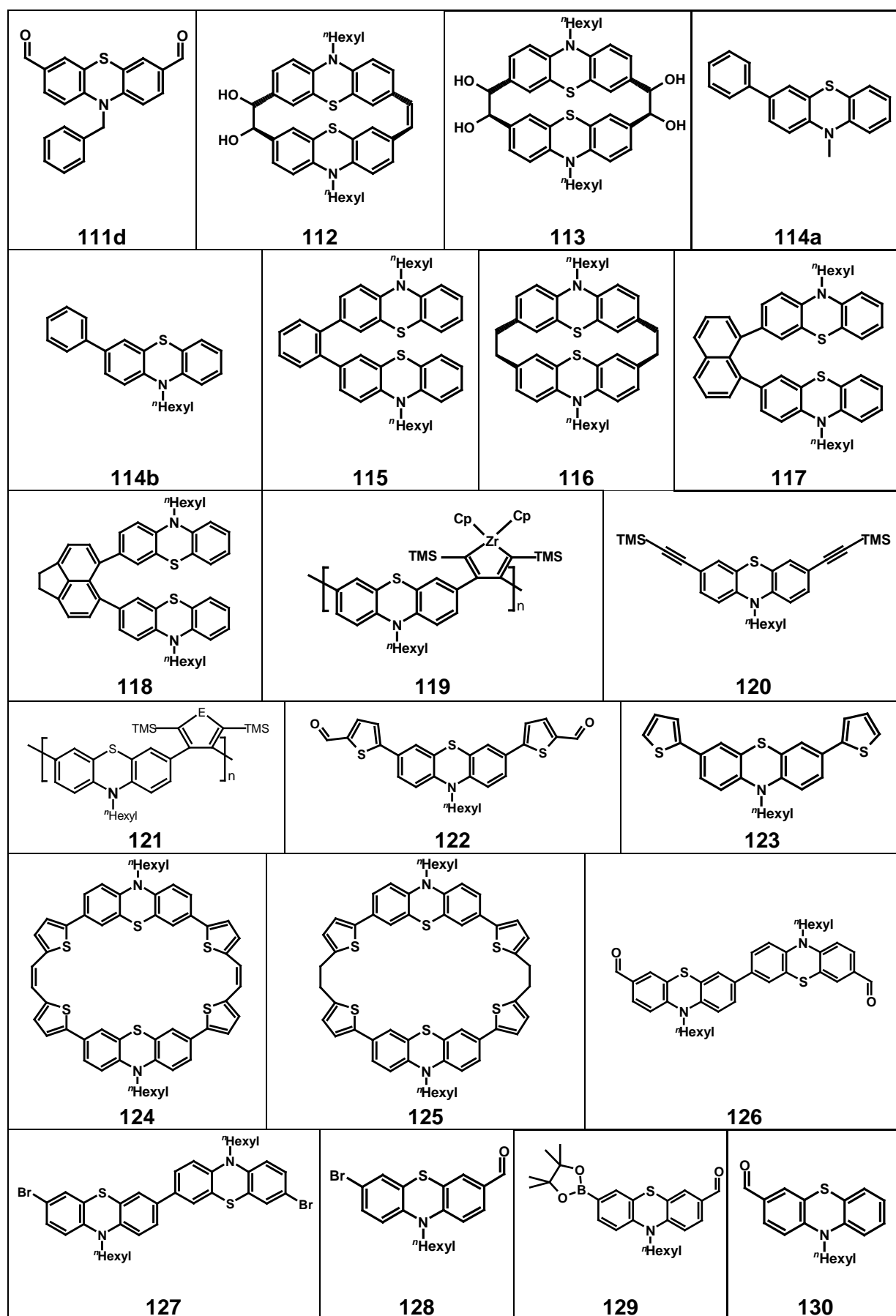


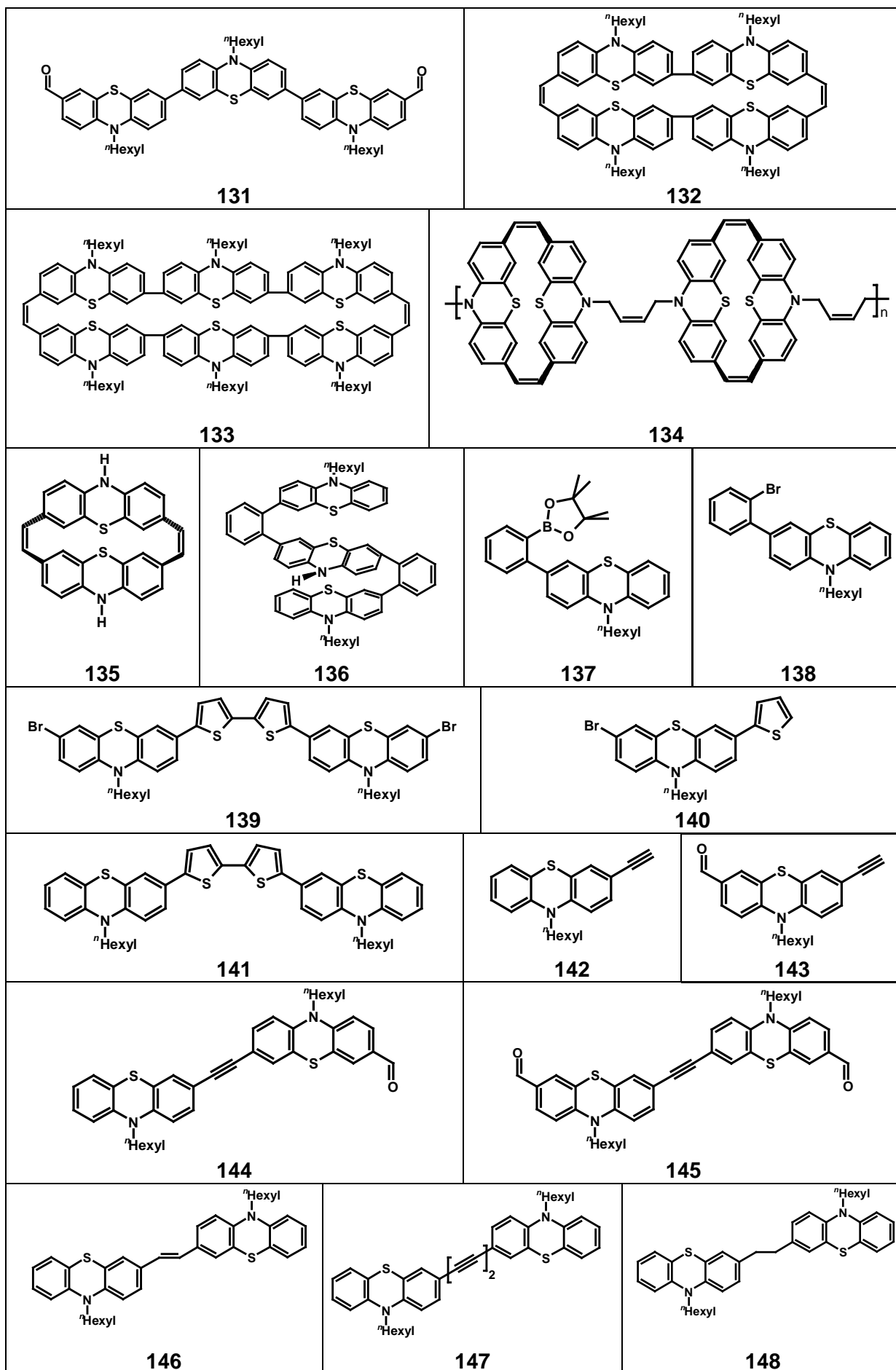


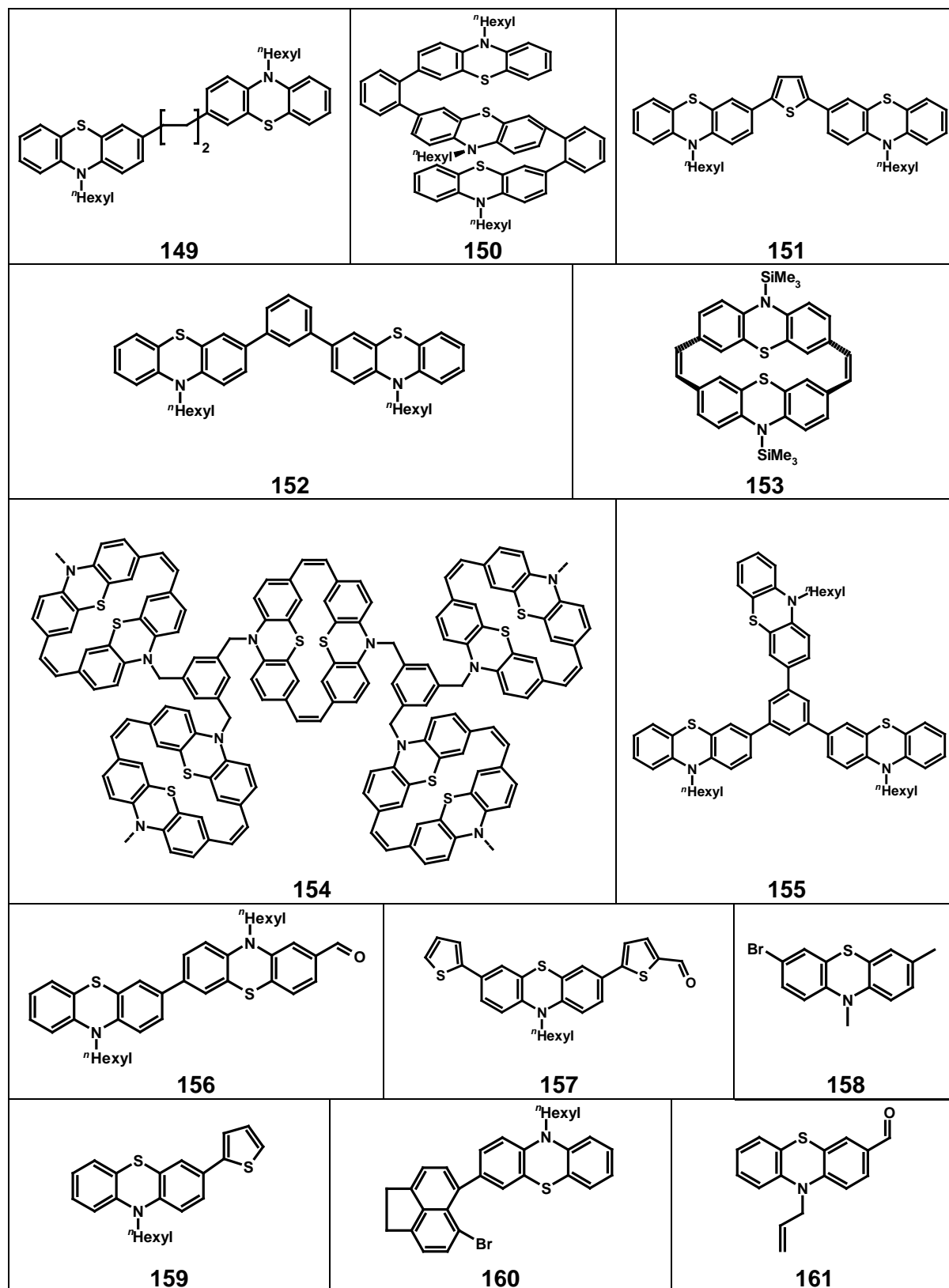














## Danksagung

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Gleiter für die Übernahme des Korreferates.

Dem Graduiertenkolleg 850 „Modellieren von Moleküleigenschaften“ danke ich für die Möglichkeit, an zahlreichen Lehrangeboten teilnehmen zu können. Den Kollegiaten möchte ich für die angenehme Atmosphäre, hilfreichen Diskussionen und wertvollen externen Seminare danken. Herrn Dr. Bodo Martin danke ich für die gute Organisation und seine Geduld. Dr. Nora Graf danke ich für die gute Zusammenarbeit während der Zeit im Organisationsteam, ihre Hilfsbereitschaft und Freundschaft.

Den Mitarbeitern des chemischen Instituts danke ich für die Erstellung zahlreicher Analysen. Herrn Dr. Frank Rominger, Herrn Dr. Thomas Öser und Herrn Marcus Richter danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen. Für die Aufnahme der NMR-Spektren danke ich Frau Tanja Coehlo, Frau Margarete Fischer und Herrn Dr. Julien Furrer. Dem Mikroanalytischen Labor danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen. Frau Petra Krämer danke ich für die Aufnahme der UV/Vis- und IR-Spektren und die große Hilfsbereitschaft. Frau Bianca Flock, Frau Angelika Seith, Herrn Norbert Nieth und Herrn Dr. Jürgen Gross danke ich für die Aufnahme zahlreicher Massenspektren und Beantwortung fachspezifischer Fragen.

Bei Herrn PD Dr. Jens Pflaum und Ashutosh Kumar Tripathi, Universität Stuttgart, bedanke ich mich für die Durchführung von „time of flight“-Messungen an Phenothiazinophanen.

Dem Arbeitskreis Prof. Dr. R. Gleiter danke ich für die Mitbenutzung des Autoklavs.

Meinen Forschungspraktikanten Erik Johnsen, Martin Gärtner und Annabelle Fülöp danke ich für die Unterstützung und Mithilfe bei meiner Arbeit.

Frau Anja Reinhart danke ich für die Aufnahme der ESR-Spektren. Mathias Basler, Siegfried Lünemann und Sven Reinhardt danke ich für die hilfreichen Diskussionen im Bereich des „Molecular Modelings“.

Meinen ehemaligen und aktuellen Mitarbeitern des Arbeitskreises Müller danke ich für die freundliche Arbeitsatmosphäre. Dr. Christa Barkschat danke ich für die stetige CV-Hilfe und fachliche Unterstützung während dieser Arbeit. Dr. Nadine Bucci möchte ich für die schöne Zeit im gemeinsamen Labor, konstruktiven Zusammenarbeit und Diskussionen danken. Der gleiche Dank gilt Martina Hauck für die schöne Zeit in unserem Labor. Dr. Roland Braun, Daniel D'Souza, Adam Franz, Dr. Alexei Karpov, Nadine Körber, Paul Kühnel, Manuela Kummeter, Eugen Merkul, Christian Muschelknautz, Jan Schönhaber, Dr. Oana Schramm und Benjamin Willy danke ich für hilfreiche Diskussionen, Tipps und die tolle Zusammenarbeit.

Für das Korrekturlesen der Arbeit danke ich Dr. Nadine Bucci, Dr. Martin Both, Dr. Karl Eberius, Adam Franz, Martina Hauck und Manuela Kummeter.

Den „Mädels“ Dr. Nadine Bucci, Martina Hauck, Nadine Körber und Manuela Kummeter gilt mein besonderer Dank für die nette und unterstützende Arbeitsatmosphäre.

Für die schöne Zeit auch außerhalb des Labors, Freundschaft und Unterstützung danke ich Uli, Iris, Nadine, Kerstin, Marc, Büchie und Karl.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie, meinen Eltern, meiner Schwester Birgit sowie Hendrik, Lennart, Maja, Sven, Pascal, Joanna und vor allem Karl.

**Erklärungen gemäß der Promotionsordnung**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorgelegte Dissertation selbst verfasst und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Ich erkläre hiermit, dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt bzw. die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Heidelberg, im Februar 2007

---

Karin Memminger

## Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> A. Aviram, M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277-283.
- <sup>2</sup> H. Shirakawa, E. Louis, A. MacDiarmid, Ch. Chiang, A. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1977**, 578-580.
- <sup>3</sup> J.-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4971-5003.
- <sup>4</sup> J. M. Tour, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 791-804.
- <sup>5</sup> a) G. Wegner, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 352-371; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, *20*, 361-381. b) M. Bendikov, F. Wudl, D. F. Perepichka, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4891-4945.
- <sup>6</sup> a) J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Homes, *Nature* **1990**, *347*, 539-541. b) 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. Brédas, M. Lögdlund, W. R. Salaneck, *Nature* **1999**, *397*, 121-128.
- <sup>7</sup> O. Nuyken, S. Jungermann, V. Wiederhirn, E. Bacher, K. Meerholz, *Monatshefte für Chemie* **2006**, *137*, 811-824.
- <sup>8</sup> R. Memming, *Semiconductor Chemistry*, WILEY-VCH, Weinheim **2001**.
- <sup>9</sup> C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, R. Oldenbourg Verlag München Wien **1999**.
- <sup>10</sup> J. Brédas, G. Street, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 309-315.
- <sup>11</sup> F. Garnier, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 209-215.
- <sup>12</sup> P. F. Van Hutten, V. V. Krasnikov, G. Hadziioannou, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 257-265.
- <sup>13</sup> A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel, S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4556-4573.
- <sup>14</sup> A. Facchetti, M. Mushrush, M.-H. Yoon, G. R. Hutchison, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13859-13874.
- <sup>15</sup> a) C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. da Silva Filho, J.-L. Brédas, P. C. Ewbank, K. R. Mann, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4436-4451. b) C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99-117.
- <sup>16</sup> S. F. Nelson, Y.-Y. Lin, D. J. Gundlach, T. N. Jackson, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 1854-1956.
- <sup>17</sup> a) H. Sirringhaus, N. Tessler, R. H. Friend, *Science* **1998**, *280*, 1741-1744. b) A. Facchetti, M. Mushrush, M.-H. Yoon, G. R. Hutchison, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13859-13874.
- <sup>18</sup> M. Bendikov, F. Wudl, D. F. Perepichka, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4891-4945.
- <sup>19</sup> V. Podzorov, S. E. Sysoev, E. Loginova, V. M. Pudalov, M. E. Gershenson, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 3504-3506.
- <sup>20</sup> M. Mas-Torrent, M. Durkut, P. Hadley, X. Ribas, C. Rovira, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *126*, 984-985.
- <sup>21</sup> L. L. Miller, K. R. Mann, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 417-423.

- <sup>22</sup> T. Sakai, T. Satou, T. Kaikawa, K. Takimiya, T. Otsubo, Y. Aso, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8082-8089.
- <sup>23</sup> Y. Morisaki, T. Ishida, Y. Chujo, *Macromolecules* **2002**, *35*, 7872-7877.
- <sup>24</sup> D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242-1286; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1154-1196.
- <sup>25</sup> C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, *Nature* **2000**, *408*, 541-548.
- <sup>26</sup> a) E. Pelizetti, R. Giordano, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1516-1518. b) W. Adam, S. Hückmann, F. Vargas, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6315-6318.
- <sup>27</sup> C. S. Krämer, *Dissertation Universität Heidelberg* **2003**.
- <sup>28</sup> C. S. Krämer, K. Zeitler, T. J. J. Müller, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8619-8624.
- <sup>29</sup> C. S. Krämer, K. Zeitler, T. J. J. Müller, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3723-3726.
- <sup>30</sup> E. Nakamura, *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 427-434.
- <sup>31</sup> M. Sailer, F. Rominger, T. J. J. Müller, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 299-308.
- <sup>32</sup> X. Kong, A. P. Kulkarni, A. A. Jenekhe, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8992-8999.
- <sup>33</sup> A. Bernthsen, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **1883**, *13*, 2896.
- <sup>34</sup> S. P. Massie, *Chem. Rev.* **1954**, *54*, 797-833.
- <sup>35</sup> C. Buhrmester, L. Moshurchak, R. L. Wang, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A288-A294.
- <sup>36</sup> A. P. Kulkarni, P.-T. Wu, T. W. Kwon, S. A. Jenekhe, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19584-19594.
- <sup>37</sup> D.-H. Hwang, S.-K. Kim, M.-J. Park, J.-H. Lee, B.-W. Koo, I.-N. Kang, S.-H. Kim, T. Zyung, *Chem. Mat.* **2004**, *16*, 1298-1303.
- <sup>38</sup> X.-H. Zhang, S.-H. Choi, D. H. Choic, K.-H. Ahna, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 5273-5276.
- <sup>39</sup> C. S. Krämer, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *18*, 3534-3548.
- <sup>40</sup> M. Sailer, M. Nonnenmacher, T. Oeser, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2*, 423-435.
- <sup>41</sup> D. Won Cho, M. Fujitsuka, A. Sugimoto, U. Chan Yoon, P. S. Mariano, T. Majima, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 11062-11068.
- <sup>42</sup> B. König, M. Pelka, H. Zieg, T. Ritter, H. Bouas-Laurent, R. Bonneau, J. P. Desvergne, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1681-1687.
- <sup>43</sup> C. Wagner, H.-A. Wagenknecht, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1871-1876.
- <sup>44</sup> C. Petry, M. Lang, H. A. Staab, H. Bauer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1791-1795; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1711-1714.
- <sup>45</sup> J. D. Bell, J. F. Blount, O. V. Briscoe, H. C. Freeman, *Chem. Comm.* **1968**, 1665-1668.
- <sup>46</sup> C. Bodea, I. Silberg, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1968**, *9*, 321-460.
- <sup>47</sup> a) E. Wagner, S. Filipek, M. K. Kalinowski, *Monatsh. Chem.* **1988**, *119*, 929-932. b) J. J. H. McDowell, *Acta Cryst.* **1976**, *B32*, 5-10. c) S. S. C. Chu, D. Van der Helm, *Acta Cryst.* **1974**, *B30*, 2489-2490.
- <sup>48</sup> G. P. Brown, S. Aftergut, *Nature* **1961**, *189*, 361-362.

- <sup>49</sup> M. Kinoshita, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1962**, *35*, 609-1611.
- <sup>50</sup> D. R. Kearns, M. Calvin, *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 2026-2030.
- <sup>51</sup> C. Garcia, R. Oyola, L. E. Pinero, R. Arce, J. Silva, V. Sánchez, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 3360-3371.
- <sup>52</sup> L. N. Domelsmith, L. L. Munchausen, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6506-6511.
- <sup>53</sup> T. Rodrigues, C. G. dos Santos, A. Riposati, L. R. S. Barbosa, P. Di Mascio, R. Itri, M. S. Baptista, O. R. Nascimento, I. L. Nantes, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 12257-12265.
- <sup>54</sup> L. Michaelis, M. P. Schubert, S. Granick, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 204-211.
- <sup>55</sup> J. C. Craig, M. E. Tate, W. Donovan, W. P. Rogers, *J. Med. Chem.* **1960**, *2*, 591-607.
- <sup>56</sup> J.-P. Billon, *Bull. Soc. Chim. France* **1961**, 1923-1929.
- <sup>57</sup> H. J. Shine, E. E. Mach, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 2130-2139.
- <sup>58</sup> a) L. A. Tinker, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2316-2319. b) T. J. Kemp, P. Moore, G. R. Quick, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1973**, 264-271. c) H. J. Shine, D. R. Thompson, C. Veneziani, *J. Heterocycl. Chem.* **1967**, *4*, 517-527. d) G. Cauquis, A. Deronzier, J.-L. Lepage, D. Serve, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1977**, (3-4), 295-302.
- <sup>59</sup> R. E. Hester, K. P. J. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin II* **1981**, 852-859.
- <sup>60</sup> a) B. C. Gilbert, P. Hanson, R. O. C. Norman, B. T. Sutcliffe, *Chem. Comm.* **1966**, 161-164. b) H. Fujita, J. Yamauchi, *J. Heterocyclic Chem.* **1980**, *17*, 1053-1056.
- <sup>61</sup> D. Clarke, B. C. Gilbert, P. Hanson, C. M. Kirk, *J. Chem. Soc. Perkin II* **1978**, 1103-1110.
- <sup>62</sup> T. Uchida, M. Ito, K. Kozawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **1983**, *56*, 577-582.
- <sup>63</sup> a) C. J. Fritchie, Jr., *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1328-1334. b) C. J. Fritchie, Jr., *Acta Cryst.* **1966**, *20*, 892-898. c) A. Singhabhandhu, P. D. Robinson, J. H. Fang, W. E. Geiger, Jr., *J. Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 318-323.
- <sup>64</sup> S. P. Massie, P. K. Kadab, *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 347-348.
- <sup>65</sup> M. Fujimoto, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1959**, *32*, 294-296.
- <sup>66</sup> I. A. Silberg, G. Cormos, D. C. Oniciu, *Adv. Heterocycl. Chem.* **2006**, *90*, 205-234.
- <sup>67</sup> B. F. Hrutford, F. Sowinski, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2021-2022.
- <sup>68</sup> J. F. Bunnett, R. E. Zahle, *Chem. Rev.* **1951**, *49*, 273-411.
- <sup>69</sup> F. Galbraith, S. Smiles, *J. Chem. Soc.* 1935, 1234-1238.
- <sup>70</sup> a) R. R. Gupta, V. Saraswat, A. Gupta, M. Jain, V. Gupta, *J. Heterocycl. Chem.* **1992**, *29*, 1703. b) M. Y. Hamadi, R. Gupta, R. R. Gupta, *Heterocycl. Comm.* **1998**, *4*, 277-280. c) M. Jain, R. R. Gupta, *Heterocycl. Chem.* **1995**, *1*, 95-100.
- <sup>71</sup> J. I. G. Cadogan, P. K. K. Lim, *Chem. Comm.* **1971**, 1431-1432. b) J. I. G. Cadogan, R. K. Mackie, M. J. Todd, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1966**, *15*, 491-492.
- <sup>72</sup> A. Kistenmacher, M. Baumgarten, V. Enkelmann, J. Pawlik, K. Müllen, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2743-2747.
- <sup>73</sup> D. Villemin, X. Vlieghe, *Sulfur Lett.* **1998**, *21*, 191-195.

- <sup>74</sup> S. V. Filip, I. A. Silberg, E. Surducan, M. Vlassa, V. Surducan, *Synth. Comm.* **1998**, *28*, 337-339.
- <sup>75</sup> a) V. Boekelheide, *Top. Curr. Chem.* **1983**, *113*, 89-125. b) J. Schulz, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **1994**, *172*, 42-81.
- <sup>76</sup> C. J. Brown, A. C. Farthing, *Nature* **1949**, 915-916.
- <sup>77</sup> D. J. Cram, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5691-5704.
- <sup>78</sup> Y. Sekine, M. Brown, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3126-3127.
- <sup>79</sup> M. Takeshita, M. Koike, H. Tsuzuki, M. Tashiro, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4654-4658.
- <sup>80</sup> a) R. Roers, F. Rominger, B. Nuber, R. Gleiter, *Organometallics* **2000**, *19*, 1578-1588. b) S. Gath, R. Gleiter, R. J. Schaller, F. Rominger, *Organometallics* **2004**, *23*, 1116-1121.
- <sup>81</sup> M. Hisatome, J. Watanabe, K. Yamakawa, Y. Iitaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1333-13349.
- <sup>82</sup> J. Schulz, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **1994**, *172*, 42-81.
- <sup>83</sup> a) Y. Tobe, A. Nakayama, K. Kobiro, K. Kakiuchi, Y. Odaira, *Chem. Lett.* **1989**, 1549-1550. b) Y. Tobe, K. Ueda, K. Kakiuchi, Y. Odaira, Y. Kai, N. Kasai, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1851-1858. c) M. Benedikt, K. Schlögl, *Monatsh. Chem.* **1978**, *109*, 805-822.
- <sup>84</sup> a) A. Kasahara, T. Izumi, *Chem. Lett.* **1979**, 1317-1320, b) K. H. H. Fabian, H.-J. Lindner, N. Nimmerfroeh, K. Hafner, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3517-3520; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3402-3405.
- <sup>85</sup> T. Tsuji, *Modern Cyclophane Chemistry* **2004**, Wiley-VCH, Weinheim, 81-104.
- <sup>86</sup> T. Tsuji, M. Ohkita, H. Kawai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, *75*, 415-433.
- <sup>87</sup> L. W. Jenneskens, F. J. J. de Kanter, P. A. Kraakman, L. A. M. Turkenburg, W. E. Koolhaas, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3716-3717.
- <sup>88</sup> a) G. J. Bodwell, J. N. Bridson, T. J. Houghton, J. W. J. Kennedy, M. R. Mannion, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1823-1827. b) G. J. Bodwell, J. N. Bridson, M. K. Cyranski, J. W. J. Kennedy, T. M. Krygowski, M. R. Mannion, D. O. Miller, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2089-2098. c) T. Tsuji, M. Ohkita, S. Nishida, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5284-5285. d) H. Kawai, T. Suzuki, M. Ohkita, T. Tsuji, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4177-4187.
- <sup>89</sup> Y. Tobe, M. Sonoda, *Modern Cyclophane Chemistry* **2004**, Wiley-VCH, 1-40.
- <sup>90</sup> J. A. Marsden, G. J. Palmer, M. M. Haley, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 2355-2369.
- <sup>91</sup> H. Hinrichs, A. J. Boydston, P. G. Jones, K. Hess, R. Herges, M. M. Haley, H. Hopf, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7103 – 7115.
- <sup>92</sup> F. Vögtle, G. Pawlitzki, U. Hahn, *Modern Cyclophane Chemistry* **2004**, Wiley-VCH Weinheim, 41-80.
- <sup>93</sup> C. A. Schalley, W. Reckien, S. Peyerimhoff, B. Baytekin, F. Vögtle, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4777 -4789.
- <sup>94</sup> Holger Schwierz, F. Vögtle, *J. Incl. Phen.* **2000**, *37*, 309-329.
- <sup>95</sup> a) J. Guillard, O. Meth-Cohn, C. W. Rees, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Comm.* **2003**, 232-233. b) Z. Hu, M. P. Cava, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3493-3496.

- <sup>96</sup> Y. Nakamura, T. Yamazaki, Y. Kakinoya, H. Shimizu, J. Nishimura, *Synthesis* **2004**, 2743–2746.
- <sup>97</sup> T. Iwanaga, R. Nakamoto, M. Yasutake, H. Takemura, K. Sako, T. Shinmyozu, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3725-3729; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3643-3647.
- <sup>98</sup> Y. Morisaki, Y. Chujo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 288-293.
- <sup>99</sup> Y. Morisaki, Y. Chujo, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6580-6587; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6430-6437.
- <sup>100</sup> E. Heilbronner, Z. Yang, *Top. Curr. Chem.* **1983**, 3-38.
- <sup>101</sup> P. Rademacher, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 933-975.
- <sup>102</sup> S. Pignataro, V. Mancini, *Chem. Comm.* **1974**, 142-143.
- <sup>103</sup> R. Gleiter, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4453-4456.
- <sup>104</sup> S. Canuto, M. C. Zerner, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2114- 2120.
- <sup>105</sup> R. Gleiter, W. Schafer, G. Krennrich, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4117-4120.
- <sup>106</sup> Y. Yamakati, M. Yamauchi, K. Ohno, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *322*, 189-198.
- <sup>107</sup> D. J. Cram, N. L. Allinger, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6132-6141.
- <sup>108</sup> N. E. Blank, M. W. Haenel, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 827-832.
- <sup>109</sup> a) C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim New York Chichester Brisbane Singapore Toronto; 3. Auflage **2003**, 251-271. b) G. Henze, *Polarographie Voltammetrie*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York Barcelona Hong Kong London Mailand Paris Singapur Tokio, 1. Auflage **2001**, 5-38. c) R. Holze, *Leitfaden der Elektrochemie*, B. G. Teubner Stuttgart, Leipzig, 1. Auflage **1998**, 239-250. d) J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823-840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 831-848. e) J. Bard, R. L. Faulkner, *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons, Inc., Weinheim new York Chichester Brisbane Singapore Toronto, 2. Auflage, **2001**, 226-260. f) J. J. Van Benschoten, J. Y. Lewis, W. R. Heinemann, *J. Chem. Education* **1983**, *60*, 772-776.
- <sup>110</sup> CONDESIM **2000**, PerkinElmer Instruments, **1999**, Version 1.00.
- <sup>111</sup> T. Sato, K. Torizuka, *J. Chem. Soc. Perkin II* **1978**, 1199-1204.
- <sup>112</sup> H. Ohya-Nishiguchi, A. Terahara, N. Hirota, Y. Sakata, S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 1782-1789.
- <sup>113</sup> L. Guyard, C. Dumas, F. Miomandre, R. Pansu, R. Renault-Méallet, P. Audebert, *New. J. Chem.* **2003**, *27*, 1000-1006.
- <sup>114</sup> F. Salhi, B. Lee, C. Metz, L. A. Bottomley, D. M. Collard, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3195-3198.
- <sup>115</sup> D. E. John, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, J. A. K. Howard, *Synthesis* **2000**, 824-830.
- <sup>116</sup> S. Amthor, C. Lambert, B. Graser, D. Leusser, C. Selinka, D. Stalke, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 2897-2901.
- <sup>117</sup> S.-I. Kato, T. Matsumoto, K. Ideta, T. Shimasaki, K. Goto, T. Shinmyozu, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4723-4733.



- <sup>118</sup> C. K. Krämer, T. J. Zimmermann, M. Sailer, T. J. J. Müller, *Synthesis* **2002**, 1163-1170.
- <sup>119</sup> B. B. Smith, D. E. Hill, T. A. Cropp, R. D. Walsh, D. Cartrette, S. Hipps, A. M. Shachter, W. T. Pennington, W. R. Kwochka, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5333-5337.
- <sup>120</sup> a) P. J. Fagan, W. A. Nugent, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1880-1889. b) E.-I. Negishi, T. Takahashi, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 124-130. c) U. Lehmann, A. D. Schlüter, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3483-3487.
- <sup>121</sup> a) S. S. H. Mao, F.-Q. Liu, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1193-1206, b) J. R. Nitschke, S. Zürcher, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10345-10352.
- <sup>122</sup> J. E. McMurry, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1513-1524.
- <sup>123</sup> a) M. Ephritikhine, C. Villiers, *Modern Carbonyl Olefination*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim New York Chichester Brisbane Singapore Toronto; 1. Auflage **2004**, 223-285. b) T. Kawase, N. Ueda, K. Tanaka, Y. Seirai, M. Oda, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5509-5511. c) E. Vogel, B. Binsack, Y. Hellwig, C. Erben, A. Heger, J. Lex, Y. D. Wu, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2725-2728; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2612-2615.
- <sup>124</sup> K. Memminger, Diplomarbeit Universität Heidelberg **2003**.
- <sup>125</sup> C. Grave, A. D. Schlüter, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3075-3098.
- <sup>126</sup> a) J. E. McMurry, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1513-1524. b) R. D. Rieke, S.-H. Kim, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5235-5239.
- <sup>127</sup> D. Lenoir, *Synthesis* **1977**, 553-554.
- <sup>128</sup> T. Li, W. Cui, J. Zhao, Z. Wang, *Chem. Comm.* **2000**, 139-140.
- <sup>129</sup> D. Lenoir, *Synthesis* **1989**, 883-897.
- <sup>130</sup> T. Mukaiyama, T. Sato, J. Hanna, *Chem. Lett.* **1973**, 1041-1044.
- <sup>131</sup> A. Fürstner, A. Hupperts, A. Ptock, E. Janssen, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5215-5229.
- <sup>132</sup> a) J. E. McMurry, M. P. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4708-4709. b) J. E. McMurry, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1513-1524, J. E. McMurry, T. Lectka, J. G. Rico, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3748-3749.
- <sup>133</sup> L. E. Aleandri, S. Becke, D. J. Jones, J. Rozière, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 97-112.
- <sup>134</sup> A. Fürstner, B. Bogdanović, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2582-2609; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2442-2469.
- <sup>135</sup> M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* **2002**, Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York, 6. Auflage, 72 ff.
- <sup>136</sup> M. A. Palafox, M. Gil, J. L. Nunez, G. Tardajos, *Int. J. Quant. Chem.* **2002**, *89*, 147-171.
- <sup>137</sup> M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* **2002**, Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York, 6. Auflage, 31ff.
- <sup>138</sup> M. Sailer, F. Rominger, T. J. J. Müller, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 299-308.
- <sup>139</sup> A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451.
- <sup>140</sup>  $\Delta \tilde{\nu} = \lambda_{\max, \text{abs}} [\text{cm}^{-1}] - \lambda_{\max, \text{em}} [\text{cm}^{-1}]$

- <sup>141</sup> M. Iyoda, K. Nakao, T. Kondo, Y. Kuwatani, M. Yoshida, H. Matsuyama, K. Fukami, S. Nagase, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 6869-6872. b) T. Kawase, H. R. Darabi, M. Oda, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2803-2805; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2664-2666.
- <sup>142</sup> N. Bucci, Dissertation Universität Heidelberg **2006**.
- <sup>143</sup> M. B. Smith, J. March, *March's Advanced Organic Chemistry*, Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, Inc., New York Chichester Weinheim Brisbane Singapore Toronto, 5. Auflage **2001**.
- <sup>144</sup> a) M.B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, 247-422. b) A. W. Bott, *Current Separations* **1997**, 61-66. c) M. E. Stoll, S. R. Lovelace, W. E. Geiger, H. Schimanke, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9343-9351.
- <sup>145</sup> A. Bahl, Dissertation Universität Braunschweig **1997**.
- <sup>146</sup> C. Pratt. Bock, *Acta Crystallogr. Sec. B* **1982**, *B38*, 2218-2228.
- <sup>147</sup> S. Rentsch, J. P. Yang, W. Paa, E. Birckner, J. Schiedt, R. Weinkauff, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 1707-1714.
- <sup>148</sup> S. Di Bells, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5842-5849.
- <sup>149</sup> A. Facchetti, M. Mushrush, M.-H. Yoon, G. R. Hutchison, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13859-13874.
- <sup>150</sup> Y. Song, C. Di, X. Yang, S. Li, W. Xu, Y. Liu, L. Yang, Z. Shuai, D. Zhang, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15940-15941.
- <sup>151</sup> persönliche Kommunikation mit J. Pflaum, 3. Physikalisches Institut, Universität Stuttgart.
- <sup>152</sup> J. Fabian, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1766-1774.
- <sup>153</sup> B. J. Deppmeier, A. J. Driessen, W. J. Hehre, J. A. Johnson, P. E. Klunzinger, M. Watanabe, J. Yu, *PC Spartan Pro*, Wavefunction Inc.: Irvine, CA, **2000**.
- <sup>154</sup> *Gaussian 03*, Revision B.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.

- <sup>155</sup> a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652. b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- <sup>156</sup> a) W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133-A1138. b) P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864-B871. c) J. A. Pople, R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **1959**, *22*, 571-572.
- <sup>157</sup> T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. v. Ragué Schleyer, *J. Comp. Chem.* **1983**, *4*, 294-301.
- <sup>158</sup> R. J. Chesterfield, C.R. Newman, T.M. Pappenfus, P. C. Ewbank, M. H. Haukaas, K. R. Mann, L. L. Miller, C. D. Frisbie, *Adv. Mat.* **2003**, *15*, 1278-1282.
- <sup>159</sup> H. E. Blackwell, D. J.O'Leary, A. K. Chatterjee, R. A. Washenfelder, D. A. Bussmann, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 58-71.
- <sup>160</sup> a) J. A. Smith, K. R. Brzezinska, D. J. Valenti, K. B. Wagener, *Macromolecules* **2000**, *33*, 3781-3794. b) S. Jha, S. Dutta, N. B. Bowden, *Macromolecules* **2004**, *37*, 4365-4374, c) S. E. Lehman Jr., K. B. Wagener, *Macromolecules* **2002**, *35*, 48-53.
- <sup>161</sup> A. Merz, R. Schropp, E. Dötterl, *Synthesis* **1995**, 795-800
- <sup>162</sup> M. Rawat, W. D. Wulff, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 329-332.
- <sup>163</sup> S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627-630.
- <sup>164</sup> Y. Morisaki, Y. Chujo, *Macromolecules* **2003**, *36*, 9319-9324.
- <sup>165</sup> J.-P. Malrieu, B. Pullman, *Theoret. Chim. Acta* **1964**, *2*, 293-301.
- <sup>166</sup> a) D. Sun, S. V. Rosokha, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1388-1401. b) J. K. Kochi, R. Rathore, P. Le Maguères, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6826-6836. c) T. Nishinaga, R. Inoue, A. Matsuura, K. Komatsu, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1435-1438.
- <sup>167</sup> a) G. Jeschke, Vorlesung „Einführung in die ESR-Spektroskopie“ Universität Mainz **1998**. b) F. Gerson, W. Huber, *Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organic Radicals* **2003**, Wiley-VCH, Weinheim.
- <sup>168</sup> C. Loick, Dissertation Universität Duisburg-Essen **2004**.
- <sup>169</sup> A. Matsuura, T. Nishinaga, K. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10007-10016.
- <sup>170</sup> a) W. Plass, *Chemie Unserer Zeit* **1998**, 323-333. b) M. Deumal, J. J. Novoa, *J. Mol. Struct.* **2000**, *506*, 287-296.
- <sup>171</sup> Verschiedene Autoren, *Organikum*, Johann Ambrosius Barth Verlag, Hüthig GmbH, Heidelberg Leipzig **1996**, 685-708.
- <sup>172</sup> a) S. Mendoza, P. D. Davodov, A. E. Kaifer, *Chem. Eur. J.* **1988**, *4*, 864-870. b) A. Togni, T. Hayashi, *Ferrocenes*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim New York Basel Cambridge Tokyo **1995**, 317.
- <sup>173</sup> D. Clarke, B. C. Gilbert, P. Hanson, B. T. Sutcliffe, *Chem. Comm.* **1966**, *6*, 161-164.
- <sup>174</sup> C. Bodea, M. Terdic, *Acad. Rep. Pop. Rom.* **1962**, *13*, 81-87.
- <sup>175</sup> J. Cymerman-Craig, W. P. Rogers, G. P. Warwick, *Aust. J. Chem.* **1955**, *8*, 252-257.
- <sup>176</sup> M. Sailer, Dissertation Universität Heidelberg, **2006**.

- <sup>177</sup> E. G. Samuel, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4791-4808.
- <sup>178</sup> L. L. Miller, Y. Yu, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6813-6819.
- <sup>179</sup> H. O. House, D. G. Koepsell, W. J. Campbell, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1003-1011.
- <sup>180</sup> S. Ebdrup, *Synthesis* **1998**, 1107-1109.