

**Anorganisch-organische Hybridmaterialien  
basierend auf photolumineszierenden Sol-Gel-Vorstufen**

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Kaiserslautern genehmigte Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“ (Dr. rer. nat.)

[D386]

vorgelegt von  
**Dipl.-Chem. Maximilian Hemgesberg**  
aus Kaiserslautern

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr. rer. nat. habil. Werner R. Thiel  
Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 06.03.2014

---

Kaiserslautern, 2014



## Betreuer der Arbeit

---



TU Kaiserslautern  
Fachbereich Chemie  
Gebäude 52 - 54  
Erwin-Schrödinger Straße  
D – 67663 Kaiserslautern

Prof. Dr. rer. nat. habil. Werner Thiel  
Dienstort: Gebäude 54, Raum 656  
Tel.: +49 (0)631 205 - 2752  
Fax: +49 (0)631 205 - 4676  
Email: [thiel@chemie.uni-kl.de](mailto:thiel@chemie.uni-kl.de)

## **Titelseite, Satz, Bearbeitung**

---

Titelseite und Gesamtgestaltung: Maximilian Hemgesberg, ©2014.

Satz:  $\LaTeX$ , Distribution: Mik $\TeX$ 2.9, GUI:  $\TeX$ nicCenter 2.02 auf MS Windows 7 und MS Windows 8 Professional.

verwendete Software: CambridgeSoft ChemBioOffice Ultra 12.0 (Reaktionsschemata); MestreLabs MNova Suite 7.1.0, GhostScript 8.91, GSView 4.9, PDFill PDF tools 10.0, BeCyPDFAsm, Adobe Creative Suite 5 Design Standard (PS-Dateien, PDF-Konvertierung und -nachbearbeitung), ImageMagick Suite 6.3.3 Q16 (EPS-Grafiken), IrfanView 4.27 (Bildbetrachter) UCSF Chimera 1 build 2422, PovRay 3.7 beta 38 (Molecular Modeling, MO-Berechnungen und Rendering), CorelDraw GS X5, MS Office Professional 2010 (Erstellen und Modifizieren von Grafiken, Nachbearbeitung von UV-Vis-Spektren).

## Rechtsverbindliche Erklärung

---

Ich, Maximilian Hemgesberg, versichere hiermit, meine Dissertation mit dem Thema

**Anorganisch-organische Hybridmaterialien  
basierend auf photolumineszierenden Sol-Gel-Vorstufen**

selbstständig und ohne Zuhilfenahme anderer als der von mir angegebenen Quellen angefertigt zu haben.

Alle aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche gekennzeichnet. Die Arbeit wurde noch keiner Prüfungsbehörde in gleicher oder ähnlicher Form vorgelegt. Die elektronische Fassung dieser Arbeit ist mit der gedruckten Ausgabe identisch.

Mir ist bekannt, dass ich meine Dissertation zusammen mit dieser Erklärung in dreifacher Ausfertigung und gebunden meinen betreuenden Hochschullehrern an der TU Kaiserslautern abzugeben habe. Mindestens ein weiteres Exemplar wird der Konrad-Adenauer-Stiftung e. V. zur Durchsicht und weiteren Verwendung zur Verfügung gestellt.

Kaiserslautern, den 31. Dezember 2013

---

Maximilian Hemgesberg



## Promotionsvorhaben

<b>Promotionsstudent:</b>	Dipl.-Chem. Maximilian Hemgesberg
<b>Matrikelnummer:</b>	354786
<b>Fachrichtung:</b>	Anorganische Chemie
<b>Thema der Arbeit:</b>	Anorganisch-organische Hybridmaterialien basierend auf photolumineszierenden Sol-Gel-Vorstufen
<b>English title:</b>	Inorganic-organic hybrid materials based on photoluminescent sol-gel precursors
<b>Dekan:</b>	Prof. Dr. rer. nat. habil. Christoph van Wüllen
<b>Vorsitzender der Prüfungskommission:</b>	Prof. Dr. phil. habil. Wolfgang E. Trommer
<b>1. Berichterstatter:</b>	Prof. Dr. rer. nat. habil. Werner R. Thiel
<b>2. Berichterstatter:</b>	apl. Prof. Dr. rer. nat. habil. Helmut Sitzmann
<b>Bearbeitungszeitraum:</b>	01. Oktober 2009 bis 31. Oktober 2013
<b>Tag der wissenschaftl. Aussprache:</b>	06.03.2014

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern am 06.03.2014  
als Dissertation angenommen.

Teile dieser Arbeit wurden bereits wie folgt veröffentlicht.

#### Artikel in Fachjournalen

---

- [1] Maximilian Hemgesberg, Sarah Bay, Simon Schütz, Gunder Dörr, Stefan Ernst, W. Kowalsky, Thomas J. J. Müller, Gerhard Wagenblast, and Werner R. Thiel, *Fluorogels: A One Pot Approach on Photoluminescent Glasses Doped with Covalently Bound Organic Chromophores*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2013**, 174, 1-9.
- [2] Maximilian Hemgesberg, Bilguun Bayarmagnai, Nadine Jacobs, Sarah Bay, Sascha Follmann, Christian Wilhelm, Zhou Zhou, Martin Hartman, Thomas J. J. Müller, Stefan Ernst, Gunther Wittstock, and Werner R. Thiel, *Structurally stressed PT09SBA: A close look at the properties of large pore photoluminescent, redox active mesoporous hybrid silica*, *RSC Adv.*, **2013**, 3, 8242-8253.
- [3] Ezgi Keceli, Maximilian Hemgesberg, Sarah Bay, Christian Wilhelm, Yu Sun, Stefan Ernst, Thomas J. J. Müller, and Werner R. Thiel, *Efficient Conversion of Arylene Precursors into Photoluminescent Phosphonates for Surface Modification of Metal Oxides*, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 6344-6352.
- [4] Maximilian Hemgesberg, Simon Schütz, Christine Müller, Matthias Schlörholz, Harald Latzel, Yu Sun, Christiane Ziegler, Werner R. Thiel, *Ultra-fast photopatterning of hydroxamic acid layers adsorbed on TiAlN: the challenge of modeling thermally induced desorption*, *Appl. Surf. Sci.* **2012**, 259, 406-415.
- [5] Maximilian Hemgesberg, Dominik M. Ohlmann, Yvonne Schmitt, Monique R. Wolfe, Melanie K. Müller, Benjamin Erb, Yu Sun, Lukas J. Gooßen, Markus Gerhards, and Werner R. Thiel, *A simple access to sol-gel precursors bearing fluorescent aromatic core units*, *Eur. J. Org. Chem.* **2012** (11), 2142-2151.
- [6] Maximilian Hemgesberg, Gunder Dörr, Yvonne Schmitt, Andreas Seifert, Zhou Zhou, Robin Klupp Taylor, Sarah Bay, Stefan Ernst, Markus Gerhards, Thomas J. J. Müller and Werner R. Thiel, *Novel acridone-modified MCM-41 type silica: Synthesis, characterization and fluorescence tuning*, *Beilstein J. Nanotech.* **2011**, 2, 284-292.

## Vorträge

---

- [1] M. Hemgesberg, W. R. Thiel, *Chromophore containing inorganic-organic hybrid silica for photonic applications: Design, sol-gel synthesis and luminescence properties* (Beitrag O-450), 4th European Chemical Societies Congress (EuChemS), Prag (CZ), 26. bis 30.08.2012.
  
- [2] M. Hemgesberg, Y. Schmitt, S. Schütz, M. R. Wolfe, W. Kowalsky, M. Gerhards, W. R. Thiel, *From Chromophores to Fluorogels: Organosilica for Photoluminescence Applications* (Beitrag DZT-9), 24. Deutsche Zeolith-Tagung, Magdeburg (D), 07.03. bis 09.03.2012.

## Posterpräsentationen

---

- [1] M. Hemgesberg, Y. Schmitt, G. Dörr, S. Schütz, S. Bay, S. Ernst, M. Gerhards, M. Kowalsky, T. J. J. Müller, W. R. Thiel, *Organosilica for Photoluminescence Applications Based on Covalently Bound Arene Fluorophores* (Beitrag P-4) Posterpräsentation als Kurzvortrag, Junior EuroMat 2012, Lausanne (CH), 23.09. bis 27.09.2012.
  
- [2] M. Hemgesberg, K. S. M. Salih, E. Keceli, Y. Sun, W. R. Thiel, *Synthesis and Characterization of Novel Organic-Inorganic Hybrid Materials Based on Aromatic Fluorophores* (Beitrag P19), 8th International Conference on Inorganic Chemistry (AGICHEM), Heidelberg (D), 21.09. bis 23.09.2011.



„Lernen und Genießen sind das Geheimnis eines erfüllten Lebens.“

*Richard D. Precht (\*1964)*  
*dt. Philosoph und Schriftsteller,*  
*aus: „Wer bin ich? Und wenn ja, wie viele?“*

„Du willst wissen, wie ich es geschafft habe?  
Ich sage dir wie, Anton: Ich habe mir nie etwas für den Rückweg aufgespart.“

*Ethan Hawke als Vincent in Gattaca (1997)*

**Den Menschen in meinem Leben.**

## Zusammenfassung

---

In den vergangenen Jahrzehnten haben sich periodisch strukturierte Organosilika (PMO) und metallorganische Netzwerke (MOFs) mit poröser Struktur als äußerst vielseitige Materialien mit interessanten physikalischen und chemischen Eigenschaften erwiesen. Neben ihrer Anwendung in der Katalyse und der Gasadsorption wurden verschiedene Hybridmaterialien in jüngerer Vergangenheit auch hinsichtlich Photolumineszenz, Energiekonversion und Halbleitereigenschaften untersucht. Die Bandbreite möglicher Applikationen reicht dabei von Sensoren über Beschichtungen und dekorative Keramiken bis hin zu elektronischen Bauteilen, wie etwa Transistoren (OFETs) und optischen Fasern (POFs). In der vorliegenden Arbeit werden auf Grundlage der bisher bekannten Forschung neue Ansätze zur Darstellung anorganisch-organischer Hybridmaterialien, insbesondere mikro- und mesoporöser Organosilika, vorgestellt.

Ausgangspunkt für neuartige PMO und andere organisch modifizierte mesoporöse Silika vom MCM41- oder SBA-15-Typ ist die Synthese der hier erstmals präsentierten Organosilane, welche je nach Verwendungszweck über eine oder mehrere hydrolysierbare Trialkoxysilylfunktionen verfügen. Während Alkylsiloxane mit Pyren, Acridon oder Dithien-2-ylphenothiazin als fluoreszierender Endgruppe über „klassische“ organische Synthesewege, wie z. B. die Knüpfung von Amid- und Sulfonamidfunktionen dargestellt werden, lassen sich komplex funktionalisierte Arylsiloxane nicht über die sonst übliche GRIGNARD-Reaktion erhalten. Im Rahmen dieser Arbeit wird eine dreistufige Reaktionssequenz vorgestellt, mit deren Hilfe stark fluoreszierende, arylenverbrückte Trimethoysilylthiophene in sehr guten bis quantitativen Ausbeuten zugänglich sind. Den ersten Schritt bei der Darstellung der Zielmoleküle bildet die sehr schnelle und effiziente SUZUKI-MYAURO-Kupplung der Aryliodide oder -bromide mit Thiophen-2-boronsäure in basischen Alkohol/Wasser-Gemischen. Dieser C-C-Verknüpfung folgt die WOHL-ZIEGLER-Halogenierung der Thienylreste in der C-H-aziden 5-Position mittels *N*-Brom- oder *N*-Iodsuccinimid. Die abschließende, Pd(0)-vermittelte Bildung von C-Si-Bindungen, welche bei Einsatz eines BUCHWALD-HARTWIG-Liganden sehr selektiv das gewünschte Arylsiloxan liefert, ermöglicht letztlich die problemlose Aufarbeitung der hydrolyseempfindlichen Produkte.

Sowohl bei Verwendung der pyrenhaltigen Organosilane als auch mit den thiophenhaltigen Vorstufen lassen sich in templat-gesteuerten Sol-Gel-Ansätzen keine mesoporösen Materialien erhalten. Ursache dafür ist in den meisten Fällen vermutlich die Aggregationsneigung der recht großen aromatischen Chromophore und ihre damit verbundene schlechte Wasserlöslichkeit. Im Falle der thiophen-substituierten Arene wurde zudem im alkalischen Medium die von INAGAKI *et al.* vorhergesagte Protodesilylierung des Chromophors zum reduzierten Aromaten gefunden. Durch Umesterung der Thienylsiloxane in Triethylenglykol-Mono-

methylether (TGM) lassen sich jedoch mit Wasser sehr gut mischbare Stammlösungen der Chromophore erzeugen. Mit Hilfe dieser Lösungen sind in niedriger Verdünnung zwar ebenfalls keine geordneten Organosilika zugänglich, allerdings wurden in einer Eintopfreaktion unter Säurekatalyse transparente Xerogele dargestellt, die selbst bei minimalen Farbstoffkonzentrationen von ca.  $6 \cdot 10^{-6}$  mol/g intensiv lumineszieren und spezifische BET-Oberflächen von bis zu  $360 \text{ m}^2/\text{g}$  besitzen. Die Analyse der CIE-Farbkoordinaten der resultierenden Fluorogele wurde mit Hilfe ihrer Festkörper-Fluoreszenzspektren durchgeführt und offenbart, dass die Darstellung nahezu „ideal“ weiß emittierender Organosilika durch Mischung verschieden emittierender Chromophore realisiert werden kann. Ein umgeestertes, silyliertes Derivat des 5,8-Dithien-2-yl-quinoxalins erweist sich zudem als eigenständig weiß photolumineszierendes Molekül, das Licht mit einer Farbtemperatur von ca. 5.500 K nahe der Schwarzkörper-Kurve emittiert. Die hierin vorgestellten amorphen Fluorogele sind insbesondere im Hinblick auf eine „Verglasung“ von Farbstoffen für Beleuchtungsanwendungen von Interesse.

Im Gegensatz zu den geschilderten Versuchen zur Darstellung neuartiger PMOs verliefen sowohl die basenkatalysierte Darstellung eines Acridon-haltigen MCM-41-Derivates als auch die  $\text{NH}_4\text{F}$ -abhängige Synthese eines phenothiazinhaltigen SBA-15-Analogons bei stark saurem pH erfolgreich. Beide Materialien weisen sowohl hohe spezifische BET-Oberflächen als auch eine geordnete, hexagonale Porenstruktur auf und wurden unter anderem mit Hilfe von Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD),  $\text{N}_2$ -Physisorptionsmessungen (BET) und Festkörper-Kernresonanzspektroskopie (MAS-NMR) charakterisiert. Mit Hilfe unterschiedlicher Additive können die Absorptions- sowie die Fluoreszenzeigenschaften dieser Festkörper reversibel oder irreversibel modifiziert werden. So lässt sich die intensive bläuliche Fluoreszenz des immobilisierten Acridonchromophors durch Komplexbildung der Carbonylfunktion mit stark lewis-aziden Metallsalzen wie Sc(III)- oder Bi(III)triflat bathochrom um  $\Delta\lambda = 20 \text{ nm}$  ins Grünliche verschieben. Das phenothiazinhaltige Organokieselgel, in dessen Poren sowohl die Chromophore als auch organische Ammoniumspezies kovalent verankert sind, wird durch Behandlung  $\text{NOBF}_4$  quasi-reversibel oxidiert, wobei sich paramagnetische, stark farbige Radikalkationen innerhalb des Festkörpers ausbilden. Sowohl die Oxidation als auch die Rereduktion des Materials mit Hilfe von Ascorbinsäure wurden mittels Elektronenspinresonanz- (ESR), Infrarot- (ATR-IR) und Fluoreszenzspektroskopie verfolgt.

Aus der Charakterisierung der organischen Chromophore sowie der darauf basierenden Hybridmaterialien ergeben sich Anknüpfungspunkte zu weiteren Verbindungsklassen und deren möglichen Anwendungen. Die zuvor beschriebenen Thienylhalogenide können mit Hilfe einer Heck-Carboalkoxylierung in die entsprechenden *n*-Alkylester überführt werden. Die Synthese der sich daraus ableitenden MOF-Linker sowie stark fluoreszierender Phosphonate für die Beschichtung von keramischen Oberflächen wurde in einem Kooperationsprojekt mit Frau

Dr. E. Keceli bearbeitet und wird im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls beschrieben. Gleiches gilt für die Erforschung der Bandlücken verschiedener thienylierter Phenothiazine, welche als Modellverbindungen für die Entwicklung farbstoffhaltiger organischer UV-Solarzellen (UV-DSCs) dienen könnten. Die hierfür notwendigen Experimente sind Gegenstand einer laufenden Kooperation mit der AG Ziegler (Fachbereich Physik, TU Kaiserslautern). Künftiges Ziel dieser Forschung soll es sein, unter Berücksichtigung der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse, sowohl Polymere auf Basis p-dotierter Phenothiazine als auch weitere Hybridsilika mit erhöhtem Farbstoffgehalt und verbesserter thermischer und mechanischer Stabilität zu entwickeln. Bei der Materialsynthese sollte insbesondere der Einfluss von Parametern wie Präformationszeit, pH-Wert und der Natur der eingesetzten Sol-Gel-Vorstufen näher beleuchtet werden, um ggf. zu einem systematischen Verständnis der Strukturbildung der hierin vorgestellten Organosilika zu gelangen.

## Abstract

---

Over the last decades, periodic organosilica (PMO) and metal-organic frameworks (MOFs) with porous structure have turned out to be highly versatile compounds featuring interesting physical and chemical properties. Aside from their application in catalysis and gas adsorption, different hybrid materials have recently been investigated regarding their photoluminescence, energy conversion and semiconducting properties as well. The spectrum of possible applications ranges from sensors, coatings and decorative ceramics to organic electronic devices, such as transistors (OFETs) and optical fibers (POFs). Based on the latest research, this work presents new approaches on inorganic-organic hybrid materials, especially micro- and mesoporous organosilica.

The synthesis of organosilanes with one or more hydrolyzable trialkoxysilyl moieties, which are described for the first time in this work, paves the way for the synthesis of novel PMOs and other organically modified MCM41 or SBA-15 type mesoporous organosilica. While alkyl siloxanes carrying pyrene, acridone, or dithien-2-ylphenothiazine as terminal fluorophores are synthesized using "classical" organic methods, such as amide formation or sulfonamidation, aryl siloxanes with more complex functional groups can not be obtained *via* the usual GRIGNARD reaction. In this work, a three step reaction sequence is presented, which gives access to highly fluorescent arylene-bridged trimethoxysilyl thiophenes in very good to quantitative yields. The first step in the synthesis of the target molecules is the very rapid and efficient SUZUKI-MYAUURA coupling of the aryl iodides or bromides with thiophene-2-boronic acid in alkaline mixtures of alcohol and water. This C-C coupling is followed by a WOHL-ZIEGLER halogenation of the thienyl moieties at the C-H acidic 5-position using *N*-bromo- or *N*-iodosuccinimide. The final Pd(0) mediated C-Si bond formation, which gives the desired aryl siloxane very selectively in the presence of a BUCHWALD-HARTWIG ligand, allows the easy workup of the moisture sensitive products.

For both the pyrene containing organosilanes and the thiophene containing precursors, no mesoporous materials can be obtained through template-directed sol-gel processes. The reason for this most likely is to be seen in the stacking tendency of the relatively large arene molecules, which gives rise to their poor water solubility. Additionally, the alkaline protodesilylation leading to the hydrodehalogenated arenes, which has been predicted by INAGAKI *et al.*, was observed for the beforementioned trialkoxysilyl substituted thiophenes. Transesterification of these siloxanes in triethylene glycol monomethyl ether (TGM) provided stem solutions of the chromophores with excellent water miscibility. Again, no ordered organosilica could be produced from these solutions at low dilution. However, transparent xerogels were synthesized *via* acid catalysis in a one pot reaction. These xerogels feature intense luminescence at dye concentrations as

low as  $6 \cdot 10^{-6}$  mol/g and specific BET surface areas of up to  $360 \text{ m}^2/\text{g}$ . The analysis of the CIE color coordinates of the resulting fluorogels has been performed based on their solid state fluorescence spectra. It was revealed that the synthesis of almost "ideal" white light emitting organosilica can be achieved by mixing different chromophores. Furthermore, a transesterified silylated 5,8-dithien-2-ylquinoxaline proved to be a white photoluminescing molecule itself, emitting light at a color temperature of about 5,500 K close to the black body curve. The amorphous fluorogels presented herein are of special interest for the "vitrification" of dyes for illumination applications.

In contrast to the abovementioned attempts to produce novel PMOs, both the base-assisted synthesis of an acridone containing MCM-41 derivative and the  $\text{NH}_4\text{F}$ -dependent synthesis of a SBA-15 analogue material at a strongly acidic pH succeeded. Both materials exhibit high specific BET surface areas as well as an ordered, hexagonal pore structure. They have been examined using, among others, X-ray powder diffractometry (XRD),  $\text{N}_2$  physisorption measurements (BET) and solid state nuclear magnetic resonance spectroscopy (MAS-NMR). With the help of different additives, the absorption and the fluorescence properties of these solids may be altered reversibly or irreversibly. The intense blueish fluorescence of the immobilized acridone chromophore can be red-shifted by  $\Delta\lambda = 20 \text{ nm}$  by complex formation with strongly Lewis-acidic metal salts, such as Sc(III) or Bi(III) triflate. The phenothiazine modified organosilica, which at the same time contains covalently bound dye molecules and an organic ammonium salt, is quasi-reversibly oxidized by treatment with  $\text{NOBF}_4$ , resulting in the formation of paramagnetic, strongly colored radical cations. The oxidation as well as the re-reduction of the material with ascorbic acid have been followed *via* electron paramagnetic resonance (EPR), infrared (ATR-IR) and fluorescence spectroscopy.

Based on the characterization of the organic chromophores and their related hybrid materials, other types of compounds and their possible applications have been explored. The beforementioned thienyl halides may be converted *via* a Heck carboalkoxylation into the corresponding *n*-alkyl esters. The synthesis of MOF-linkers derived from these esters as well as of highly fluorescent phosphonates for the coating of ceramic surfaces has been elaborated in a cooperation with Mrs Dr. Ezgi Keceli, and is given in this work. The same holds true for the investigations on the band gaps of different thienylated phenothiazines, which serve as model compounds for the development of dye sensitized UV solar cells (UV-DSCs). The necessary experiments are currently in progress as part of a cooperation with the group of Prof. Ziegler (department of physics, TU Kaiserslautern). As a future goal of the current research, new polymers based on p-doped phenothiazines as well as further hybrid silica with an increased dye loading and improved thermal and mechanical stability will be designed. Regarding material synthesis, it will be necessary to probe the influence of a variety of parameters, such as preformation time, pH, and the characteristics of the sol-gel precursors in greater detail. Thus, we may arrive at an in-depth understanding of the structure formation of those organosilica presented herein.

# Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	III
Verzeichnis der Reaktionsschemata	V
Tabellenverzeichnis	VI
Verzeichnis der Abkürzungen	VII
Vorwort und Danksagung	1
<b>1 Mikro- und mesoporöse Materialien: Eine kurze Einführung</b>	<b>4</b>
1.1 Mikro- und mesostrukturierte Kieselgele: Grundlagen . . . . .	5
1.2 Organisch modifizierte Kieselgele in der aktuellen Forschung . . . . .	8
1.3 Metallorganische Netzwerke (MOFs) . . . . .	10
1.4 Vorarbeiten zu Organokieselgelen im AK Thiel . . . . .	12
1.5 Motivation des Promotionsvorhabens . . . . .	13
<b>2 Theoretische Grundlagen</b>	<b>20</b>
2.1 Darstellung mesoporöser Kieselgele . . . . .	21
2.2 Anorganisch-organische Hybridmaterialien und Organokieselgele . . . . .	28
2.3 Synthesewege zu Sol-Gel-Vorstufen . . . . .	31
2.4 Thiophen als Strukturmotiv in fluoreszierenden Systemen . . . . .	34
2.5 Phenothiazine als vielseitig einsetzbare Chromophore . . . . .	38
2.6 Farbstoffsolarzellen: kleiner Wirkungsgrad, hohe Flexibilität . . . . .	39
2.7 Analytik am Festkörper und in Lösung: Methoden . . . . .	44
2.7.1 Festkörper-Kernresonanzspektroskopie (MAS-NMR) . . . . .	44
2.7.2 Elektronenspin-Resonanzspektroskopie (ESR) . . . . .	48
2.7.3 Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD) . . . . .	50
2.7.4 Miller-Indizes . . . . .	51
2.7.5 Elektronenmikroskopie im Vergleich: SEM und TEM . . . . .	54
2.7.6 Auswertung von Sorptionsisothermen nach Brunnauer-Emmet-Teller (BET) . . . . .	55
2.7.7 Herleitung und Aussagekraft der Porenradienverteilung (PSD) . . . . .	57
2.7.8 Thermogravimetrische Analyse (TGA) . . . . .	59
2.7.9 UV-VIS Absorptions- und Emissionspektroskopie . . . . .	59
2.7.10 Photoelektronenspektroskopie: ein Überblick . . . . .	64
2.7.11 Cyclovoltammetrie (CV) . . . . .	66



---

<b>3</b>	<b>Ergebnisse der organischen Synthese</b>	<b>79</b>
3.1	Organosilane mit endständigen Arenchromophoren . . . . .	80
3.1.1	Pyren und Acridon als einfache Ausgangsstoffe . . . . .	80
3.1.2	Synthese photolumineszierender Vorstufen mit Phenothiazineinheit . . . . .	82
3.2	Sol-Gel-Vorstufen mit mehr als einer Trialkoxysilyl-Funktion . . . . .	87
3.2.1	Sol-Gel-Vorstufen – Grenzen der GRIGNARD-Reaktion . . . . .	87
3.3	Darstellung fluoreszierender Thien-2-ylarene . . . . .	90
3.3.1	Zugang zu polyzyklischen Aryl- und Heteroarylhalogeniden . . . . .	90
3.3.2	Erweiterung des $\pi$ -Systems durch STILLE- und SUZUKI-MYAUURA- Kupplung . . . . .	94
<b>4</b>	<b>Darstellung der Hybridmaterialien und Festkörperanalytik</b>	<b>103</b>
4.1	Darstellung und Charakteristika von MCM-ACR . . . . .	104
4.2	Versuche zur Darstellung von periodisch strukturierter Organosilika . . . . .	106
4.3	Darstellung photolumineszierender Fluorogelee . . . . .	110
4.4	PT09SBA: Ein redoxaktives SBA-15-Analogon . . . . .	112
4.5	Thiophenhaltige Phosphonate als oberflächenaktive Fluoreszenzmarker . . . . .	115
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Forschungsperspektiven</b>	<b>120</b>
5.1	Überblick über bisherige Ergebnisse . . . . .	121
5.2	Auswahl künftiger Forschungsprojekte . . . . .	128
<b>6</b>	<b>Experimenteller Teil – Synthesen</b>	<b>133</b>
6.1	Vorstufen für arylenverbrückte Siloxane . . . . .	134
6.2	Übrige silylierte Verbindungen . . . . .	195
6.3	Phenothiazinderivate . . . . .	207
6.4	Templatmoleküle . . . . .	242

## Abbildungsverzeichnis

1.1	Elementare Zusammensetzung der Erdkruste und Strukturvielfalt verschiedener Silikat-Gerüste . . . . .	5
1.2	Übersicht über natürliche und künstlich dargestellte Zeolithe . . . . .	6
1.3	Porenradienverteilungen typischer mikro-, meso- und makroporöser Festkörper . . . . .	7
1.4	Übersicht über amorphe und kristalline mesoporöse Organosilika (PMO) mit verschiedenen aromatischen Baueinheiten und kovalent in den Porenwänden fixierten, funktionalisierten organischen Molekülen . . . . .	8
1.5	Höhepunkte der PMO-Forschung der vergangenen Jahre . . . . .	9
1.6	Kristallstrukturen der bekannten Koordinationspolymere MOF-5 und MIL-53 . . . . .	10
1.7	Beispiel für einen stark gewinkelten Silan-MOF-Brückenliganden und den daraus resultierenden MOF UHM-6 aus der Gruppe um Fröba . . . . .	11
1.8	Beispiele für im AK Thiel dargestellte Organosilica . . . . .	12
1.9	Schematische Darstellung des Elektronentransfers durch ein phenothiazinhaltiges Kieselgel. . . . .	13
2.1	Ausbildung elektrischer Grenzschichten in Lösung und Potentialverlauf in Abhängigkeit von der Entfernung zur Phasengrenzfläche . . . . .	23
2.2	Schematische Synthese eines mesoporösen Materials <i>via</i> Sol-Gel-Prozess und Beispiele für ionische und nicht-ionische Templatmoleküle . . . . .	23
2.3	Übersicht über die im Sol-Gel-Prozess prinzipiell zugänglichen Strukturen bzw. Phasen bei Verwendung eines amphiphilen Copolymers als Templat . . . . .	24
2.4	Vertreter mesoporöser Kieselgele mit unterschiedlichen Phasen und Abhängigkeit der Phasenbildung von der Struktur des ionischen Templats . . . . .	25
2.5	Übersicht über die unterschiedlichen Typen der Wechselwirkung bei templatgesteuerten Sol-Gel-Prozessen . . . . .	26
2.6	Schematischer Vergleich: Co-Kondensation, Grafting, PMO-Synthese . . . . .	28
2.7	Einfluss der unterschiedlichen Darstellungsmethoden hybrider Kieselgele auf deren molekulare Struktur . . . . .	30
2.8	Struktur der organischen Halbleiter PEDOT:PSS und PEDOT:TMA . . . . .	34
2.9	Beispiele für physiologisch und analytisch relevante Phenothiazinderivate . . . . .	38
2.10	Strukturen von 10 <i>H</i> -Phenothiazin und 10 <i>H</i> -Methylphenothiazin sowie ihrer korrespondierenden Thiaziniumradikale . . . . .	38
2.11	Aufbau und schematisches Bandlückendiagramm einer DSC mit N3-Farbstoff . . . . .	40

2.12	Auswahl dreier rutheniumhaltiger Farbstoffe für DSCs . . . . .	41
2.13	Energie- und Elektronentransferprozesse in einem durch Bestrahlung angeregten, phenothiazin-modifizierten $AlQ_3$ -Komplex und Modellsysteme zur Untersuchung des langreichweiten Ladungstransfer mit PT als Elektronenquelle . . . . .	42
2.14	Mit Phenothiazin modifizierte Donor-Akzeptor-Systeme für metallfreie DSCs . . . . .	42
2.15	Schematische Darstellung des ZEEEMAN-Effekts und des Messprinzips bei der NMR-Spektroskopie . . . . .	46
2.16	MW-Anregung des Spinübergangs bei der ESR-Spektroskopie und Zusammenhang zwischen detektierter Absorption und ausgegebenem Signal . . . . .	49
2.17	Wechselwirkung zwischen Röntgenstrahlung und den Kristallebenen eines Festkörpers bei der XRD-Messung: konstruktive und destruktive Interferenz . . . . .	50
2.18	Auswahl von MILLER Indizes in einem kubischen Gitter und Übersicht über die BRAVAIS-Gittertypen . . . . .	53
2.19	Verlauf der LANGMUIR-Isothermen für verschiedene Werte von K . . . . .	55
2.20	Verschiedener Sorptionsisothermen und mögliche Formen von Hysterese gemäß IUPAC . . . . .	56
2.21	JABLONSKI-Termschema . . . . .	60
2.22	Illustration vibronischer An- bzw. Abregungsprozesse und des FCP . . . . .	61
2.23	Übersicht über das EM-Spektrum . . . . .	62
2.24	Absorptions-Emissionsspektrum von Fluorescein . . . . .	63
2.25	Prinzip der XP-Anregung und Aufbau eines XP-Spektrometers . . . . .	65
2.26	Vergleich der $V(t)$ -, $I(t)$ - und $I(V)$ -Verläufe während einer CV-Messung und Darstellung der CV-Typen für den reversiblen, quasi-reversiblen und irreversiblen Fall als Funktion von $k_0$ . . . . .	70
3.1	$^1H$ -NMR -Spektren dreier einfacher Organosilane mit jeweils endständigem Chromophor . . . . .	81
3.2	Festkörperstruktur der Modellverbindung EPSAP . . . . .	82
3.3	ORTEP3-Festkörperstruktur des phenothiazin-substituierten Acrylsäureesters . . . . .	86
3.4	NMR-Spektren des phenothiazin-substituierten Acrylsäureesters . . . . .	86
3.5	NMR-Spektren von THP und HHP im Vergleich . . . . .	89
3.6	Übersicht über Haloaren-Synthese für die C-C-Bindungsknüpfung . . . . .	91
3.7	Vergleich der $^1H$ -NMR -Spektren der 2,5-Diod-4-methylbenzoesäure und ihres Pyridiniumsalzes . . . . .	93

3.8	Vergleich der $^1\text{H}$ -NMR - und $^{13}\text{C}$ -NMR -Spektren von Phenothiazinderivaten vor und nach der SUZUKI-MYAUURA-Kupplung . . . . .	97
4.1	XRD-Spektrum eines nicht porösen, ungeordnet kondensierten Organokieselgels und SEM- bzw. TEM-Aufnahmen des erhaltenen Materials	108
4.2	MM2-optimiertes Modell einer hypothetischen PMO-Pore, deren $\text{SiO}_x$ -Bausteine über 1,4-Dithienylphenyleinheiten verknüpft sind . . . . .	109
4.3	MM2-optimiertes Modell einer hypothetischen PMO-Pore, deren $\text{SiO}_x$ -Bausteine über 1,4-Dithienylphenyleinheiten verknüpft sind . . . . .	113
5.1	Bisher noch nicht dargestelltes IRMOF-Derivat basierend auf 1,4-Bis-(carboxy-thienyl)benzoleinheiten . . . . .	122
5.2	Übersicht über die UPS- und IPES-Spektren sowie die Bandlücken verschiedener <i>N</i> -substituierter Dithienylphenothiazine. . . . .	125
5.3	Vergleich der UV-VIS-Absorptionsspektren verschieden <i>N</i> -substituierter 3,8-Dithienylphenothiazine . . . . .	127
5.4	Schematische Illustration eines Polyacetylen-Derivats mit Phenothiazin-Seitenkette . . . . .	128
5.5	Probe magnetischer Fe-Nanopartikel, überzogen mit einer fluoreszierenden 1,4-Bis(siloxythienyl)benzol-Beschichtung . . . . .	129

## Verzeichnis der Reaktionsschemata

2.1	Schrittweiser Aufbau eines Kieselgels durch Hydrolyse/Alkoholyse von Si-Alkoxiden und anschließende Kondensation . . . . .	21
2.2	Erzeugung fluorezierender Trialkoxyarylsilane via GRIGNARD-Reaktion	31
2.3	Reaktionsschema und postulierter Mechanismus einer Pd-vermittelten C-Si Bindungsknüpfung . . . . .	32
2.4	Mögliche Reaktionswege zur Erzeugung chromophor-funktionalisierter Trialkoxyalkylsilane und Auswahl an kommerziell verfügbaren, reaktiven Si-Alkoxiden . . . . .	33
2.5	Retrosynthetische Analyse der angestrebten Bis(5-trialkoxysilylthien-2-yl)arylene . . . . .	35
2.6	Übersicht über mögliche Verfahren zur Übergangsmetall-katalysierten C-C-Bindungsknüpfung . . . . .	35
2.7	Postulierte Reaktionsmechanismen für die Übergangsmetall-katalysierte Biarylsynthese im Vergleich . . . . .	37
3.1	Darstellung pyrensulfonyl- und acridonhaltiger Organosilane . . . . .	80
3.2	Überblick über die Umsetzungen des 3,8-Dithien-2-ylphenothiazins zu verschiedenen funktionalisierten Farbstoffen . . . . .	83

3.3	Bevorzugte C-N-Bindungsreversion am Phenothiazin-Stickstoff in Gegenwart von Li <sup>+</sup> -Kationen . . . . .	84
3.4	Darstellung einer Sol-Gel-Vorstufe mit Carboxamid-Funktion und Phenothiazineinheit . . . . .	84
3.5	Darstellung mehrfach bromierter Pyrenderivate . . . . .	88
3.6	Darstellung des 2,7-Dibrompyrens . . . . .	89
3.7	Versuchte Umsetzungen zu silylsubstituierten THP-Derivaten . . . . .	90
3.8	Darstellung des 9,10-Dibromphenanthrolins mit S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> als Mediator . . . . .	92
3.9	Weiter entwickelte Synthese von 2,7-Dibromphenothiazin . . . . .	94
3.10	Vergebliche Ansätze zur C-C-Bindungsknüpfung mit unterschiedlichen Substraten und Reaktionswegen . . . . .	95
3.11	Vergleichende Übersicht durchgeführter C-C-Kupplungen . . . . .	96
3.12	Schema der für die Umsetzung von Phenothiazinen optimierten SUZUKI-Kupplung . . . . .	97
3.13	Radikalische WOHL-ZIEGLER-Iodierung von Arylthiophenen . . . . .	98
4.1	Synthese des Diammoniumdibromids C <sub>48</sub> TAB, eines größeren C <sub>16</sub> TAB-Analogons . . . . .	106
4.2	Vierstufige Transformation photolumineszierender Thienyliodide in die korrespondierenden Phosphonsäureethylester . . . . .	115
5.1	Möglicher Zugang zu besser löslichen und besser funktionalisierbaren Dithienylphenothiazinen . . . . .	130

## Tabellenverzeichnis

4.1	Reaktionsparameter der durchgeführten PMO-Synthesen . . . . .	107
5.1	Bandlücken dithienylierter Phenothiazine: Vergleich zwischen experimentell bestimmten Werten und DFT-Rechnungen . . . . .	126

## Verzeichnis der Abkürzungen

C <sub>16</sub> TAB	Hexadecyltrimethylammoniumbromid
C <sub>18</sub> TAB	Octadecyltrimethylammoniumbromid
C <sub>48</sub> TAB	Distearyltrimethylammoniumdibromid
CDCl <sub>3</sub>	Deuteriochloroform
CHCl <sub>3</sub>	Chloroform
D <sub>2</sub> O	schweres (deutertes) Wasser
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
EtNH <sub>2</sub>	Ethylamin
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Schwefelsäure
HSO <sub>3</sub> Cl	Chlorsulfonsäure
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kaliumcarbonat
KMnO <sub>4</sub>	Kaliumpermanganat
NH <sub>4</sub> F	Ammoniumfluorid
SOCl <sub>2</sub>	Thionylchlorid
<i>i</i> PrOH	<i>iso</i> -Propanol
<i>n</i> BuOH	<i>n</i> -Butanol
<i>p</i>	<i>para</i> -Position eines mind. disubstituierten Benzolringes
aq	wässrige Lösung
ATR	eng. <i>attenuated total reflection</i>
BET	BRUNNAUER-EMMET-TELLER
BJH	BARRET-JOYNER-HALLEND
BTSB	Bis(triethoxysilyl)benzol
BTSE	Bis(triethoxysilyl)ethan
CHNS	Verbrennungsanalyse für Kohlen-, Wasser- und Stickstoff sowie Schwefel
CIE	frz. <i>Commission Internationale de l'Éclairage</i>
CV	Cyclovoltammetrie
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan, auch: CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
DFT	eng. <i>density functional theory</i>
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid

---

DMSO(-d <sub>6</sub> )	.....	(perdeutertes) Dimethylsulfoxid
EPR	.....	eng. <i>electron paramagnetic resonance spectroscopy</i>
Et	.....	Ethylrest
EtOAc	.....	Ethylacetat
EtOH	.....	Ethanol
eV	.....	Elektronenvolt
FCP	.....	FRANCK-CONDON-Prinzip
fl	.....	flüssige Phase
FT	.....	Fouriertransformation
FTO	.....	eng. <i>fluoride doped tin oxide</i>
HCl	.....	Salzsäure
HK	.....	HORVATH-KAWAZOE
HOMO	.....	eng. <i>highest occupied molecular orbital</i>
HR-MS	.....	eng. <i>high-resolution mass spectrometry</i>
IC	.....	eng. <i>internal conversion</i>
IEP	.....	isoelektrischer Punkt
IPES	.....	eng. <i>inverse photoelectron spectroscopy</i>
IR	.....	Infrarot-Spektralbereich, $\lambda \approx 800 \text{ nm} - 1 \text{ mm}$
ISC	.....	eng. <i>inter-system crossing</i>
ITO	.....	eng. <i>indium tin oxide</i>
KJS	.....	KRUK-JARONIEC-SAYARI
KOH	.....	Kaliumhydroxid
LUMO	.....	eng. <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
MAS	.....	eng. <i>magic angle spinning</i>
MCM	.....	eng. <i>Mobile crystalline material</i>
Me	.....	Methylrest
MeCN	.....	Acetonitril
MOF	.....	eng. <i>metal-organic framework</i>
NaOH	.....	Natriumhydroxid
NaOMe	.....	Natriummetanolat
NaPS	.....	Natriumpyren sulfonat
NBS	.....	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NIS	.....	<i>N</i> -Iodsuccinimid
NMR	.....	eng. <i>nuclear magnetic resonance spectroscopy</i>

---

OLED	.....	eng. <i>organic light emitting diode</i>
PEDOT	.....	Polyethylenedioxythiophen
Ph	.....	Phenylrest
Pluronic®F127	..	Polyoxyethylene- <i>block</i> -polyoxypropylene- <i>block</i> - copolymer, $M \approx 12.000$
Pluronic®P123	..	Polyoxyethylene- <i>block</i> -polyoxypropylene- <i>block</i> - copolymer $M \approx 5.600$
PMO	.....	eng. <i>periodic mesoporous organosilica</i>
PSC	.....	Pyrensulfonylchlorid
PSD	.....	eng. <i>pore size distribution</i>
PSS	.....	Polystyrolsulfonat
s	.....	feste Phase
SBA	.....	eng. <i>Santa Barbara (type of material)</i>
SEM	.....	eng. <i>scanning electron microscopy</i>
solv	.....	solvatisiert
SOMO	.....	eng. <i>singly occupied molecular orbital</i>
TEM	.....	eng. <i>transmission electron microscopy</i>
THF	.....	Tetrahydrofuran
TLC	.....	<i>TLC, thin layer chromatography</i> , s. dt. DC
TMA	.....	Tetramethylenacrylat
TMSCl	.....	Trimethylsilylchlorid, auch: $\text{Me}_3\text{SiCl}$
TZVP	.....	eng. <i>triple zeta valence polarization</i>
UPS	.....	eng. <i>UV photoelectron spectroscopy</i>
UV-VIS	.....	Spektralbereich im ultravioletten und sichtbaren Bereich, $\lambda \approx 170 - 800 \text{ nm}$
VR	.....	eng. <i>vibrational relaxation</i>
XRD	.....	eng. <i>X-ray diffractometry</i>



## Vorwort und Danksagung

**D**IE vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese neuartiger anorganisch-organischer Hybridmaterialien, so genannter Organosilika (eng. *organosilica*) und der Diskussion ihrer physikalischen sowie chemischen Eigenschaften. Das Dissertationsvorhaben befindet sich somit am Schnittpunkt verschiedener Disziplinen der naturwissenschaftlichen Grundlagenforschung. Während die Darstellung der Kieselgele sowie ihrer Ausgangsverbindungen dem Gebiet der modernen metallorganischen bzw. der anorganischen Chemie zuzuordnen ist, lassen sich die Eigenschaften der funktionellen Materialien mit Hilfe physikalisch-chemischer Messmethoden charakterisieren. Hierzu zählen unter anderem die Festkörperfluoreszenz- und Kernresonanzspektroskopie ebenso wie die Bestimmung von Adsorptionsisothermen und die Pulverdiffraktometrie. Die Analyse der molekularen Struktur der hierin beschriebenen Organosilika lässt zudem Nahtstellen mit der Materialwissenschaft und der Polymerforschung erkennen. Facettenreich wie der theoretische Hintergrund der Materialien gestalten sich auch die Perspektiven zukünftiger Anwendungen. So sind die neuen Hybridwerkstoffe von Interesse für die Halbleitertechnik und die Optoelektronik. Auch im Hinblick auf die Entwicklung immer effizienterer Festkörperkomponenten, z. B. für Solarzellen (DSCs) und die Beleuchtungstechnik ist die Erforschung chromophorhaltiger Silika zunehmend von Bedeutung. Hinter der hier dargestellten Forschungsarbeit steckt jedoch auch eine persönliche Motivation.

Trivial gesprochen dreht es sich auf den folgenden Seiten meist um die Herstellung von „Sand“ - ein scheinbar nicht sehr aufregendes Material, das dem Laien wohl bekannt ist und sich in zahlreichen Sprichwörtern und Redewendungen findet. Mancher mag sich zunächst denken, dass „Sand im Getriebe“ der passendste Ausdruck für meine Ausführungen ist. Vielleicht wird er oder sie sich am Ende aber doch für die Fakten begeistern können, so wie auch ich mit der Zeit in diesem anfangs recht staubig anmutenden Thema aufgegangen bin. Ich hoffe dem Leser oder der Leserin zeigen zu können, dass „Sand“ ein zu einfacher und zu trockener Begriff ist, der der Komplexität und Ästhetik der erhaltenen Materialien nicht gerecht wird. Die Schönheit dort zu suchen und zu finden, wo man sie anfangs nicht erwartet, insbesondere in den Naturwissenschaften und der anorganischen Chemie, war und ist für mich neben einer großen Portion Neugier die entscheidende Triebkraft meiner Arbeit.

Nach der manchmal mühseligen, aber stets lehrreichen Zeit im Labor hat das Thema meiner Dissertation für mich somit nichts an Faszination eingebüßt, ganz im Gegenteil: mit Stolz und Freude blicke ich auf die letzten 36 Monate zurück. Ein einziger Wehmutsstropfen bleibt. „Tempus fugit“ - Der Sand der Zeit rieselt unerbittlich. Manche Fragen wurden beantwortet, andere kaum „angekratzt“, zahllose weitere offenbaren sich erst langsam. Ich wünsche mir, den Lesern und Leserinnen etwas von der Leidenschaft vermitteln zu können, die mich stets beflügelt und zeitweise auch wieder auf den Boden der Tatsachen zurück geholt hat.

An dieser Stelle gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Werner Thiel für die Gelegenheit, dieses vielschichtige Projekt in seinem Arbeitskreis eigenverantwortlich bearbeiten zu können, ebenso wie Herrn Prof. Dr. Helmut Sitzmann und Prof. Dr. Wolfgang Trommer für ihr Engagement in der Prüfungskommission. Der Konrad-Adenauer-Stiftung e. V. als meinem Stipendiengeber während meines gesamten Studiums und meiner Promotion danke ich für die finanzielle Unterstützung, die ideelle Förderung und die Gelegenheit, viel weiter über den Tellerrand zu schauen, als ich es je für möglich gehalten hätte. Ich möchte mich zudem bei all meinen Kolleginnen und Kollegen im Arbeitskreis, den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Fachbereichs sowie meinen Kommilitoninnen und Kommilitonen bedanken, ohne deren Unterstützung meine Forschungsarbeit unmöglich gewesen wäre. An dieser Stelle danke ich stellvertretend Frau Birgit Dusch und Frau Ruth Maria Bergsträßer für die CHNS- und HR-MS-Analytik, Frau Christiane Müller für die NMR-Messungen, Herrn Yu Sun und Herrn Harald Kelm für die Röntgendiffraktometrie, Frau Sarah Bay (Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf) und Frau Yvonne Schmidt für die UV-Vis- und Fluoreszenzmessungen, Herrn Gunder Dörr, Herrn Sascha Follmann und Herrn Christian Wilhelm für die BET-, XRD-, TG- und SEM-Daten, Herrn Simon Schütz (TU Braunschweig) für die Auswertung der CIE-Farbkoordinaten, Herrn Anreas Seifert (TU Chemnitz) für die MAS-NMR-Spektren, Frau Zhou Zhou (ECRC, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg) für die TEM-Aufnahmen sowie Frau Ina Berwanger-Nicklas und Frau Hannelore Dietrich für die Organisation und den ganzen Papierkrieg im Doktoranden-Alltag. Für die präparative Unterstützung im Labor danke ich recht herzlich meinen Forschungspraktikantinnen und -praktikanten sowohl aus Kaiserslautern als auch aus Übersee: Frau Karen Harbison (University of Glasgow), Frau Monique Wolfe (Yale University), Herrn Benjamin Erb, Herrn Bilguun Bayarmagnai, Herrn Eugen Risto, Herrn Alexander Jones und Herrn Agostino Biafora.

Viele Menschen haben mich durchs Studium an der TU Kaiserslautern begleitet, einigen - so unvollständig die Liste auch sein mag - sei hier erneut gedankt: Dominik, Sabrina, Melanie und Sarah für die Inspiration, den Fleiß und den Spaß, Andreas für die Mitternachtsstunden, Katrin und Keven für die Normalität, Isabel für „Verbotene Liebe“, Ezgi und Merve für Türkisch für Anfänger, Leila und Saeid für die persische Küche, Sarish, Shylesh und Agnes für den Dialog, Kifah für die Zusammenarbeit, Dirk für die lustigen Erzählungen aus Dungeons&Dragons. Den Mitarbeitern des Arbeitskreises Sitzmann, namentlich Heiko, Daniel, Sebastian und Julia sowie unseren Ehemaligen Thomas und Christof danke ich für die gute Laune für die nicht jugendfreien und feucht-fröhlichen Stunden „ab, vor und nach vier“. Oli und Roland: Ich lerne Skat vermutlich nie, aber danke für den Versuch! Für den dringend notwendigen, nicht immer ernst gemeinten akademischen Schlagabtausch danke ich Hr. Juniorprof. Matthias Bauer und Christian Kerner. Meinen Freunden Nico, Jennifer, Christiane, Thorsten, Susanne, Alexander und Samuel danke ich für den Kaffeeklatsch, den Zuspruch und die Jahre des Lachens und Durchbeißen. Mein Leben außerhalb der Uni wäre nichts ohne Gerhard, Christian, Alexander, David, Pascal, Micha, Andreas, Philipp und Melanie – für Euch gibt es keine Worte, die groß genug wären. Abschließend – und natürlich nicht zuletzt – danke ich meinen Eltern, meiner Familie und meiner Freundin Melanie aus tiefstem Herzen. Und den vielen Menschen, die hier nicht genannt sind, und deren Gesichter ich oft lange nicht oder nicht mehr sehe, weil man im Leben nichts festhalten kann, sage ich: Ich kann nicht beschreiben, wie jeder einzelne von Euch mein Leben bereichert hat. Ob täglich oder nur einmal im Schaltjahr, ob in Boston oder Singapur – ich bin froh, dass ihr da seid. Ohne Euch wäre ich nur der Schatten meiner selbst, denn ihr alle habt mich zu dem Menschen gemacht, der ich bin. **Danke.**

Maximilian Hemgesberg,  
*Kaiserslautern, den 31. Dezember 2013*

# 1 Mikro- und mesoporöse Materialien: Eine kurze Einführung

## Zusammenfassung

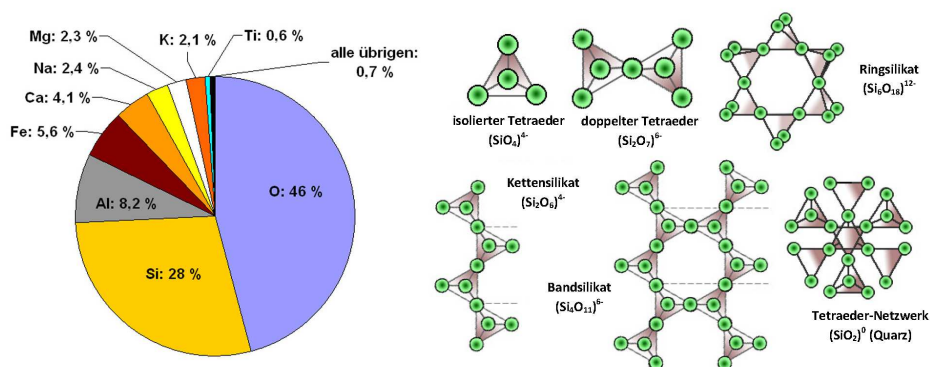
---

Mikroporöse Silikate, so genannte Zeolithe, werden seit Jahrzehnten großindustriell als katalytisch aktive Materialien genutzt.<sup>[1,2]</sup> Mit der Entwicklung mesoporöser Materialien vom MCM-Typ entstand Anfang der 1990er Jahre eine neue Klasse von Kieselgelen mit großem Entwicklungspotential für eine Vielzahl weiterer Anwendungsbereiche, wie etwa die Adsorption von Gasen<sup>[3]</sup> oder die Abwassernachbehandlung<sup>[4]</sup>. In jüngster Vergangenheit erfreuen sich auch anorganisch-organische Hybridmaterialien, so genannte Organosilika<sup>[5]</sup> und metallorganische Netzwerke (MOFs),<sup>[6,7]</sup> großer Beachtung im Bereich der akademischen und industriellen Forschung. Durch geeignete Modifikation von Organosilika *in situ* lassen sich Materialien für die heterogene Organometallkatalyse<sup>[8,9]</sup> ebenso darstellen wie für optische,<sup>[10-12]</sup> sensorische<sup>[13-16]</sup> oder elektronische Anwendungen.<sup>[17-19]</sup> Die Fülle möglicher Synthesewege und die große Anzahl an Parametern bei ihrer Herstellung machen die Weiterentwicklung solcher Verbindungen zu einer präparativen Herausforderung. Die Synthese und Eigenschaften neuartiger Hybridsilika und anderer, anorganisch-organischer funktioneller Materialien sowie die physikochemische Charakterisierung der zu Grunde liegenden organischen Moleküle sind Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

## 1.1 Mikro- und mesostrukturierte Kieselgele: Grundlagen

**S**ILIKATE sind als dominanter Bestandteil der Erdkruste überall verbreitet. Im Allgemeinen versteht man unter Silikaten rein anorganische Mineralien, deren molekularer Aufbau durch eine mehr oder weniger komplexe Kombination von Silizium- und Sauerstoffatomen geprägt ist. Silizium selbst ist dem Laien meist als Halbmetall und wichtiger Rohstoff für die Elektronikindustrie bekannt. Die Chemie des Siliziums als höheres Homologes des Kohlenstoffs ist letzterem entsprechend eng verwandt. So bildet das tetravalente Silizium zum einen sehr stabile Si-C-Bindungen mit hohem Kovalenzanteil, geht aber andererseits auch starke Wechselwirkungen mit elektronegativen Elementen wie Stickstoff und insbesondere Sauerstoff ein.

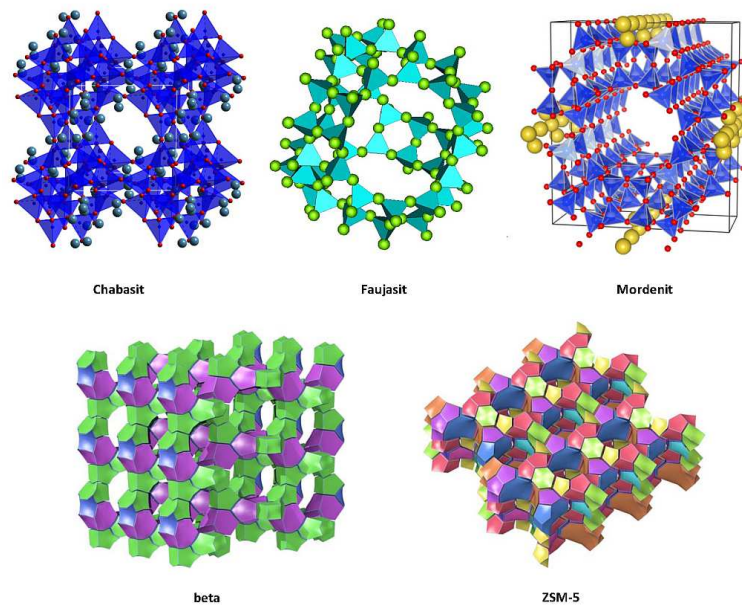
Das bekannteste oxidische Si-Mineral, das Silizium(IV)oxid, welches in seiner stabilsten Modifikation auch Quarz genannt wird, begegnet uns am häufigsten entweder im Urlaub am Strand in Gestalt der von den Gezeiten fein gemahlten Sandkörner, oder aber als Glas in verschiedenster Funktion – in Fenstern, Uhren, Gefäßen, optischen Geräten und vielem mehr. Neben dem Quarz sind auch zahlreiche Verbindungen mit anionischem Silikatgerüst von entscheidender industrieller Bedeutung. Hierzu zählen z. B. der Füllstoff Wasserglas (Natriumsilikat) und das in vergangenen Jahrzehnten oft als Dämmstoff verbaute und mittlerweile als gesundheitsschädlich bekannt gewordene Asbest. Silikatanionen sind im Festkörper stets mit Metallkationen gepaart, durch die der Ladungsausgleich erfolgt. Die Vielfalt an unterschiedlichen Stöchiometrien und Gerüststrukturen kennt dabei nahezu keine Grenzen (vgl. [Abb. 1.1](#)).



**Abb. 1.1** Elementare Zusammensetzung der Erdkruste (links) und Strukturvielfalt verschiedener Silikat-Gerüste (rechts) (reproduziert<sup>[20,21]</sup>). Der Quarz gehört wie auch die Kieselgele nicht zu den Silikaten, da er keine ionische Struktur besitzt.

Für Anwendungen in der industriellen heterogenen Katalyse sind seit vielen Jahrzehnten bereits natürliche oder künstlich hergestellte, kristalline Alumosilikate mit nanoskaligen Hohlräumen, die so genannten Zeolithe (altgriech. ζέω (zeo-) λίθος (lithos))

für „Siedestein“), im Einsatz. Zeolithe besitzen eine dreidimensionale, periodische Struktur, die der eines Schwammes ähnelt. Auf Grund ihrer Mikroporosität und der damit verbundenen hohen inneren Oberfläche sind sie für eine Vielzahl an Anwendungen interessant. Dazu zählen z. B. die katalytische Zersetzung von Stickoxiden in Abgasströmen<sup>[22]</sup> und die Transformation petrochemischer Rohstoffe<sup>[23,24]</sup>. Bekannte natürlich vorkommende Zeolith-Variationen sind Chabasit, Mordenit und Faujasit (vgl. Abb. 1.2).

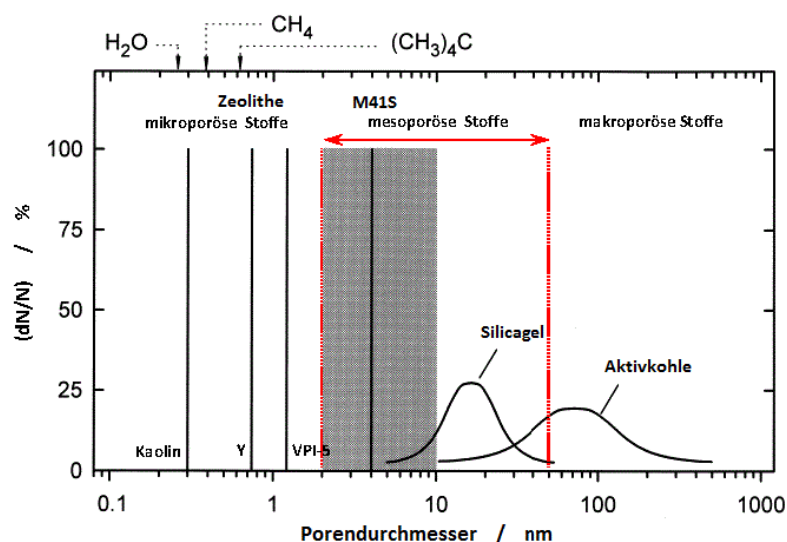


**Abb. 1.2** Übersicht über natürliche (obere Reihe) und künstlich dargestellte Zeolithe (untere Reihe). Als positiv geladene Gegenionen für das Aluminosilikatgerüst der natürlichen Zeolithe kommen je nach Grundgerüst Alkalimetalle (Na, K) oder Erdalkalimetalle (Mg, Ca, Sr) in Frage. Die unteren Darstellungen illustrieren die kristalline Struktur der künstlichen Zeolithe *beta* und Zeolite *Socony Mobile 5* (ZSM-5) (reproduziert<sup>[25–28]</sup>).

Wegen ihrer unterschiedlichen Porengrößen, der Formselektivität der Poren und der verschiedenen, katalytisch wichtigen Eigenschaften von Zeolithen wie etwa ihrer Acidität und Hydrophobie wurden in der Vergangenheit zahlreiche Zeolithtypen wie ZSM-5, Zeolith Y oder Zeolith *beta* eingehend erforscht. Weltweit wird für diese industriell relevanten Materialien nach wie vor ein wachsender Bedarf verzeichnet. So werden allein für die Phenol-Synthese nach dem Hock-Verfahren, deren globale Produktionskapazität bei etwa 8.7 Mio. Tonnen (2008) liegt,<sup>[29]</sup> jährlich große Mengen verschiedener Zeolithe benötigt. Die weltweite Gesamtproduktion an natürlichen Zeolithe überstieg bereits im Jahr 1995 die Marke von drei Mio. Tonnen.<sup>[30]</sup> Berücksichtigt man auch die nicht in der Natur vorkommenden Zeolithe, sind bislang über 150 verschiedene Varietäten bekannt.

Zeolithe besitzen jedoch auch entscheidende Nachteile. Sie sind insbesondere in ihrer Anwendungsbreite limitiert, da auch die Porendurchmesser der weitmaschigsten Zeolithe  $20 \text{ \AA}$  nicht überschreiten. Gängige Zeolithe erreichen indes auch diesen Wert nicht, sondern bleiben mit Werten zwischen  $3.5 \text{ \AA}$  (kleine, achtgliedrige Poren) und  $8.0 \text{ \AA}$  (große, zwölfgliedrige Poren) deutlich unter einem Porendurchmesser von einem Nanometer (vgl. [Abb. 1.3](#)). Damit scheiden sie als Trägermaterialien für die organometallkatalysierte Synthese größerer Moleküle sowie als Medien für z. B. biochemische Anwendungen wie die Aufreinigung von Proteinen aus. Vor diesem Hintergrund wird kontinuierlich an der Weiterentwicklung bereit bekannter Zeolithe, aber auch alternativen Materialien geforscht, welche die thermische und chemische Stabilität der Zeolithe mit einem breiteren Anwendungsspektrum vereinen.

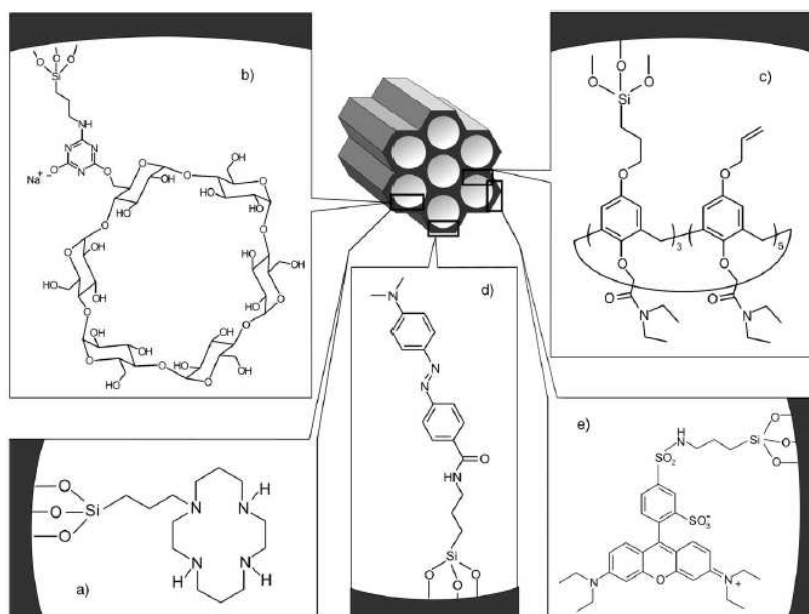
Ein wichtiger Schritt in der Entwicklung mesoporöser Kieselgele war die Entdeckung der Klasse der „Mobile Crystalline Materials“ (MCM) der Firma Mobil Anfang der 1990er Jahre. Die Phasendiagramme dieses Materialtyps wurden bereits kurz darauf ausführlich beschrieben.<sup>[31]</sup> Mit einem Porendurchmesser von mehr als zwei Nanometern und einer breiteren, jedoch noch recht schmalen, reproduzierbaren Porenradienverteilung bei ebenfalls sehr hohen inneren Oberflächen von z. T. mehr als  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  eignen sich diese mesoporösen Kieselgele gut für Modifizierung mit katalytisch aktiven Organylen und Übergangsmetallspezies. Sie waren und sind daher bis heute Gegenstand intensiver Forschungen auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse.<sup>[32]</sup> [Abb. 1.3](#) verdeutlicht die Porositäten verschiedener Materialien. Als mesoporös bezeichnet man im Allgemeinen Festkörper mit Porendurchmessern von  $2 - 50 \text{ nm}$ .



**Abb. 1.3** Porenradienverteilungen typischer mikro-, meso- und makroporöser Festkörper (reproduziert<sup>[2]</sup>).

## 1.2 Organisch modifizierte Kieselgele in der aktuellen Forschung

ORGANISCH modifizierte Kieselgele (eng. *organically modified silica*, ORMOSIL) werden seit den 1990er Jahren von einer wachsenden Zahl an Arbeitsgruppen weltweit bearbeitet und haben sich mittlerweile als vielseitige Werkstoffe mit hohem Wert schöpfungspotential in der akademischen und industriellen Forschung etabliert.<sup>[33]</sup> Wenngleich Organosiloxane und ihre Reaktivität bereits zuvor teilweise bekannt waren, so legten doch Arbeiten von SHEA,<sup>[34–36]</sup> OZIN<sup>[37–39]</sup> und INAGAKI<sup>[40,41]</sup> die wichtigsten Grundsteine der aktuellen Organosilikaforschung. Die von SHEA im Jahr 1993 vorgestellte Synthese des 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzols aus dem entsprechenden Dibromid wurde zur Grundlage für die Entwicklung der periodischen mesoporösen Organosilika (eng. *periodic mesoporous organosilica*, PMO) durch INAGAKI<sup>[42–44]</sup> und OZIN<sup>[45,46]</sup> sowie deren weitere Erforschung, Erweiterung und Modifikation durch FRÖBA,<sup>[47,48]</sup> CORMA<sup>[49]</sup> und viele andere. Mittlerweile wurden PMO mit vielfältigen Strukturmotiven realisiert (vgl. Abb. 1.4 oben).<sup>[11,50–56]</sup> Diese beinhalten neben der Einbindung heterocyclischer und benzannelierter aromatischer Moleküle in die Porenwände der entsprechenden Materialien auch die Modifikation einfacherer PMO mit komplexen organischen Molekülen, wie z. B. photoschaltbaren Azofarbstoffen,<sup>[57]</sup> Cyclodextrinen<sup>[58]</sup> und Calixarenen<sup>[59]</sup> (Abb. 1.4 unten).

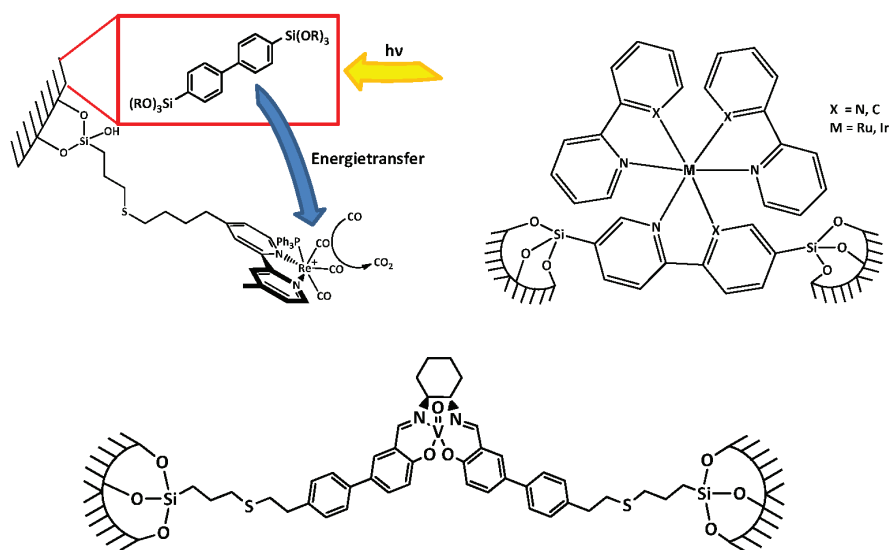


**Abb. 1.4** Übersicht über amorphe und kristalline mesoporöse Organosilika (PMO) mit verschiedenen aromatischen Baueinheiten (oben) und kovalent in den Porenwänden fixierten, funktionalisierten organischen Molekülen (unten: a) Cyclen-Derivat, b) Cyclodextrin, c) Calixaren d) Azofarbstoff, d) Sulforhodamin-Derivat) (reproduziert<sup>[60]</sup>).



Neben der heterogenen Katalyse, in der PMO hauptsächlich als hydrothermal belastbare und großporige Trägermaterialien für katalytisch aktive Komponenten dienen, [43,61–64] stehen heute auch photonische und elektronische Anwendungen im Mittelpunkt. Im folgenden seien nur einige wenige Beispiele für die Bandbreite der Verwendung modifizierter Hybridsilika genannt.

Durch Modifikation mit Übergangsmetallkomplexen konnten in der Vergangenheit von *CORMA et al.* hochaktive Vanadiumoxo-Spezies zur Epoxidierung von Olefinen erhalten werden. *INAGAKI et al.* präsentierten jüngst ein periodisch strukturiertes Organosilikat, welches sich aus Phenylpyridineinheiten zusammensetzt und in der Lage ist, hohe Mengen katalytisch aktiver Übergangsmetallspezies, wie Ru(II) oder Ir(I)-Komplexe in seinen Porenwänden zu verankern. [55] Die Pyridylreste wirken dabei als C-H-aktivierbare Liganden für das Zentralmetall des heterogenisierten Komplexes. Ebenfalls von den Forschern um *INAGAKI* wurde ein photochemisch aktiver Re(I)-Komplex vorgestellt, der Dank der Lichtabsorption des ihn umgebenden Phenylen-PMO in der Lage ist, CO photokatalytisch zu CO<sub>2</sub> zu oxidieren (vgl. Abb. 1.5). [65] Auch stark lumineszierende und potentiell lochleitende PMO auf Basis arylenverbrückter Farbstoffzentren wurden vor wenigen Jahren von dieser Arbeitsgruppe präsentiert. [11,12,52,66]

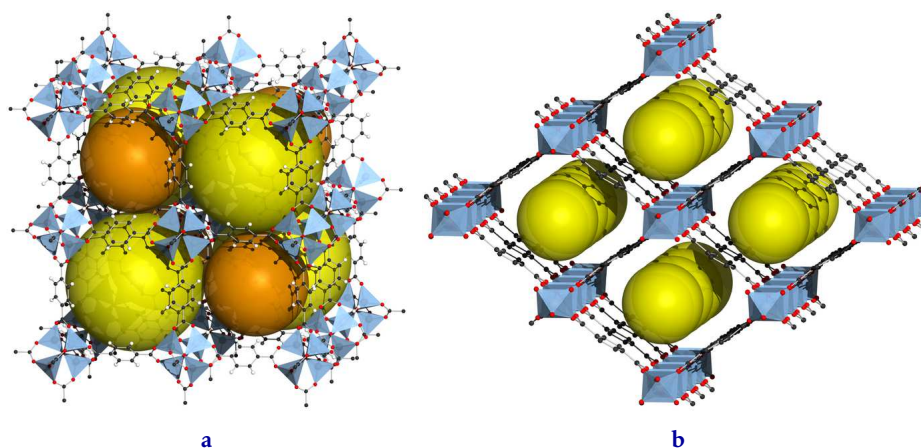


**Abb. 1.5** Höhepunkte der PMO-Forschung der vergangenen Jahre: Energietransfer vom Biphenyl-PMO zur photokatalytischen Oxidation von CO zu CO<sub>2</sub> (oben links), [65] PMO mit kovalent in der Porenwand verankerten C-H aktivierten Ru- und Ir-Komplexen (oben rechts), [55] heterogenisierter Vanadiumoxo-Epoxidationskatalysator [67] (unten) (Grafik: M. H.).

Die enorme Vielfalt der möglichen Darstellungswege und die Anwendungsbreite mesoporöser Organokieselgele hat dafür gesorgt, dass das Interesse in der Grundlagenforschung an diesen Materialien auch nach mittlerweile mehr als 20 Jahren ungebrochen ist.<sup>[68]</sup>

### 1.3 Metallorganische Netzwerke (MOFs)

**O**BWOHL sich die vorliegende Arbeit nur im weiteren Sinne mit der möglichen Darstellung metallorganischer Koordinationspolymere (eng. *metal-organic frameworks, MOFs*) befasst, sei deren Entwicklung an dieser Stelle kurz zusammengefasst. Yaghi *et al.* gelang es Ende der 1990er Jahre, eine neue Klasse mikroporöser, kristalliner Feststoffe darzustellen. Die Synthese der Verbindungen gestaltete sich denkbar einfach. Aus Metallsalzen und einem im Überschuss vorliegenden organischen Liganden kristallisierten in polar aprotischen Lösungsmitteln wie DMF und DEF binnen weniger Tage zahlreiche neuartige Koordinationsverbindungen. Als Prototyp der heute bekannten MOFs wird häufig der so genannte MOF-5 betrachtet,<sup>[69]</sup> bei dem es sich um ein Zink-Carboxylat handelt, das dreidimensional flächenverbrückt-kubische Käfigstrukturen ausbildet.

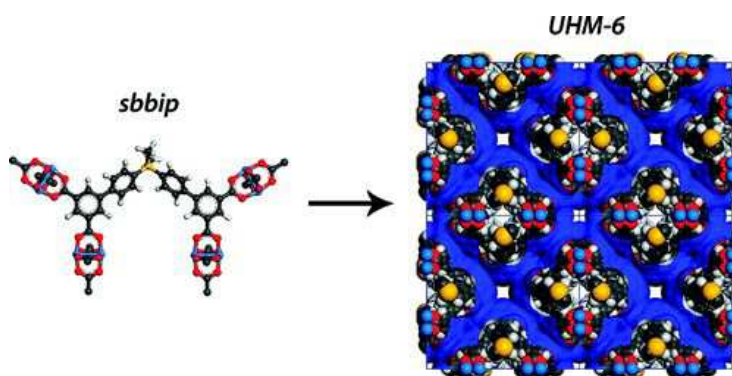


**Abb. 1.6** Kristallstrukturen der bekannten Koordinationspolymere MOF-5 [1.6a] und MIL-53 [1.6b] (reproduziert<sup>[70,71]</sup>).

Die Kanten der oben gezeigten anorganisch-organischer Koordinationspolymere bestehen z. B. aus linearen aromatischen Brückenliganden, den so genannten „Linker“-Molekülen. Diese entstammen häufig einer isoretikulären Reihe, wie etwa Terephthalsäure oder 4,4'-Biphenyldicarbonsäure. Daher stammt auch die verbreitete Bezeichnung IRMOF(s)<sup>[72]</sup> für metallorganische Netzwerke, deren Kantenlänge durch die Anzahl der sich wiederholenden Baueinheiten ihrer Brückenliganden bestimmt wird. An

den „Ecken“ der zuvor erwähnten dreidimensionalen Strukturen befinden sich in aller Regel Metalloxid-Cluster. Im Falle der „klassischen“, gegenüber Luftfeuchtigkeit empfindlichen MOFs handelte es sich hierbei um Zinkoxid-Cluster mit einem tetraedisch von Zink umgebenen Sauerstoffatom. In den vergangenen Jahren wurden jedoch auch eine Fülle stabilerer, meist Cu- oder Zr-basierter MOFs dargestellt.<sup>[73,74]</sup> Auf Grund ihrer teils extrem hohen Oberflächen,<sup>[75]</sup> z. B. 4 500 m<sup>2</sup>/g (gemessen für MOF-177),<sup>[76]</sup> wurden metallorganische Netzwerke seit ihrer Entdeckung sehr eingehend im Hinblick auf mögliche Anwendungen in der Katalyse,<sup>[77]</sup> der Gasspeichertechnologie<sup>[78–81]</sup> und anderen industriellen Anwendungen erforscht.<sup>[82]</sup> Ziel der Syntheseforschung war es unter anderem, die Verkettung (eng. *catenation*) mehrerer MOF-Käfigstrukturen durch die oft beobachtete, mehr oder weniger intensive Interpenetration zu verhindern, da diese sich stets ungünstig auf die zur Verfügung stehende innere Oberfläche der Materialien auswirkt.

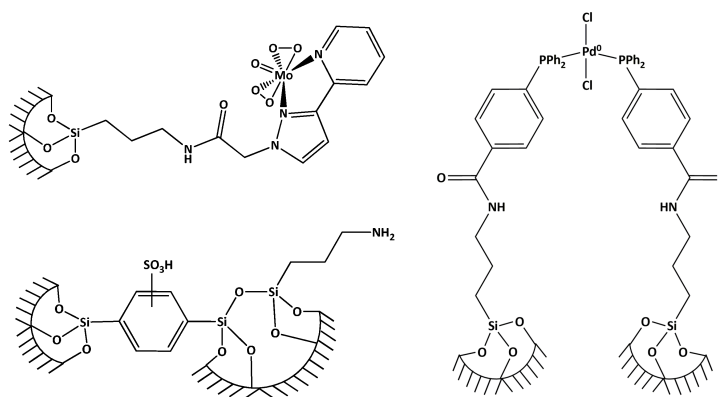
Vom Austausch der einfachen C<sub>2</sub>-symmetrischen Carboxylat-Linker gegen Liganden höherer Symmetrie (so. z. B. bei MOF-177: 1,3,5-Tris(*p*-carboxyphenyl-)benzol als D<sub>3h</sub>-symmetrischer Linker<sup>[76]</sup>) über die Veränderung der Koordinationsgeometrie am verwendeten Metall bis hin zur Synthese „chiraler“ MOFs für die asymmetrische Katalyse wurden MOFs<sup>[83]</sup> in den vergangenen 15 Jahren bereits eingehend studiert. Dennoch haben sie ihre wissenschaftliche Anziehungskraft kaum verloren. So wurden in jüngster Vergangenheit von Fröba *et al.* auch metallorganische Netzwerke mit sehr stark gewinkelten, silan- oder germanhaltigen Linkern vorgestellt (vgl. Abb. 1.7),<sup>[84,85]</sup> was die extreme Vielfalt der möglichen MOF-Motive noch weiter untermauert.



**Abb. 1.7** Beispiel für einen stark gewinkelten Silan-MOF-Brückenliganden und den daraus resultierenden MOF UHM-6 aus der Gruppe um Fröba (reproduziert)<sup>[84]</sup>.

### 1.4 Vorarbeiten zu Organokieselgelen im AK Thiel

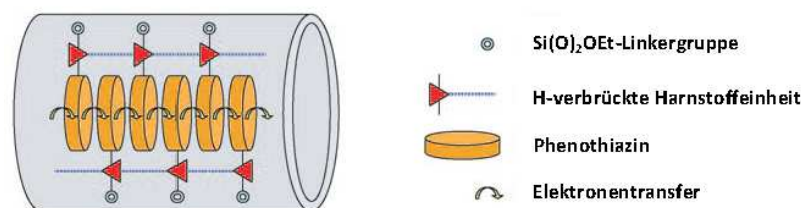
DER Arbeitskreis Thiel verfügt über zahlreiche Erfahrungen auf dem Gebiet der Darstellung mesoporöser Organokieselgele und ihrer Anwendung in der heterogenen Oxidationskatalyse. Die Fixierung von Molybdänoxo-Komplexen in einer MCM-41 Matrix führte in der Vergangenheit z. B. zu hochaktiven Katalysatoren für die Epoxidierung olefinischer Doppelbindungen.<sup>[86]</sup> Daneben ließen sich auch Hybridmaterialien mit Brønsted-sauren ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) und zugleich Brønsted-basischen ( $-\text{NH}_2$ ) Funktionen erhalten, die sich als aktive Katalysatoren für die Nitroaldol-Reaktion (HENRY-Reaktion) an aromatischen Substraten erwiesen.<sup>[87]</sup> Die Stabilisierung von Pd(0)-Nanopartikeln mit Hilfe heterogenisierter Phosphanliganden auf einem mesoporösen MCM-41-Derivat resultierte in katalytisch aktiven Materialien für die C-C Bindungsknüpfung *via* SUZUKI-MYAUURA-Kupplung.<sup>[88,89]</sup> Eine Übersicht über die einzelnen, in den vergangenen Jahren dargestellten Materialien gibt [Abb. 1.8](#).



**Abb. 1.8** Beispiele für im AK Thiel dargestellte Organosilica: heterogenisierter Molybdänoxo-Epoxidationskatalysator<sup>[86]</sup> (oben links), bifunktionalisiertes PMO<sup>[87]</sup> (unten links) und über heterogenisierte Phosphanliganden stabilisierte Pd(0)-Nanopartikel<sup>[88]</sup> (rechts) (Grafik: M.Hemgesberg).

Auch bei der Entwicklung von redoxaktiven Kieselgelen wurden in den letzten Jahren Fortschritte erzielt. So gelang die Fixierung verschiedener *N*-alkyl-substituierter Phenothiazine auf MCM-41 und SBA-15 über Carbamat- und Alkylharnstoffbrücken.<sup>[90-92]</sup> Da Phenothiazine redoxaktive Chromophore sind und in Gegenwart von Oxidantien langlebige, paramagnetische Thiaziniumkationen ausbilden, sind Hybridsilika mit hohem organischem Phenothiazinanteil potentiell als elektrisch leitfähige Keramiken geeignet, wie Abbildung [Abb. 1.9](#) illustriert.

Strukturierte mesoporöse Silika mit einem organischen Massenanteil von bis zu 30 % in Form von Phenothiazin-Diaden und -Triaden wurden bisher verwirklicht. Aus der bisherigen Expertise bei der Materialsynthese und der Entwicklung chromophorhalti-



**Abb. 1.9** Schematische Darstellung des Elektronentransfers durch ein phenothiazinhaltes Kieselgel. Die gezeigte Packung der Phenothiazineinheiten wird durch die H-Brücken der Harnstoffgruppen gewährleistet (reproduziert<sup>[92]</sup>).

ger mesoporöser Silika ergibt sich die im Folgenden erörterte Aufgabenstellung dieser Arbeit.

## 1.5 Motivation des Promotionsvorhabens

WIE in [Abschnitt 1.2](#) eingehend erläutert, sind strukturierte Organokieselgele als Werkstoffe für photonische und optische Applikationen sehr interessant. Ziel der hier vorgestellten Arbeiten war es zunächst, einen breiten Zugang zu derartigen Organokieselgelen und ihren entsprechenden Vorläufermolekülen zu erschließen. Dazu war es in einem ersten Schritt notwendig, aromatische und heteroaromatische Verbindungen in Sol-Gel-fähige Vorstufen zu überführen, während in einem zweiten Schritt die Synthese der entsprechenden Kieselgele im Vordergrund stand. In Bezug auf die Darstellung der Vorstufen standen klassische metallorganische Reaktionswege, wie die in [Abschnitt 2.3](#) vorgestellte GRIGNARD-Reaktion, sowie modernere Synthesenvarianten, z. B. die durch Übergangsmetalle vermittelte C-Si-Kupplung, zur Wahl. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der unterschiedlichen organischen Produkte, insbesondere ihre Fluoreszenz, sollten anschließend ebenso diskutiert werden wie die Ergebnisse der Festkörpersynthesen.

Über Sol-Gel-Prozesse sollten aus den Vorstufen, vorzugsweise durch Co-Kondensation mit kommerziell erhältlichen Si-Quellen wie Si(OEt)<sub>4</sub> (TEOS), 1,4-Bistriethoxysilylbenzol (BTSB) oder 1,2-Bistriethoxysilylethan (BTSE), mesoporöse Organokieselgele und Xerogele erzeugt werden. Konkret angestrebt wurde die Entwicklung von

- MCM-41 oder SBA-15 analogen, chromophorhaltigen Kieselgelen, sowie
- neuartigen, mikro- oder mesoporösen Organokieselgelen mit kristallinen oder amorphen Porenwänden,

welche potentiell als Leuchtstoffe, Sensoren oder als Additive in der Lichtleitertechnik etc. Verwendung finden könnten. Dazu sollten allgemeine Arbeitsvorschriften entwi-

ckelt werden, nach denen organische Chromophore auf einfachem Weg in verschiedene anorganische Matrizen eingebunden werden können.

Im Rahmen einer weitreichenden Kooperation mit Dr. E. Keceli sollten auf Grundlage der geschilderten Vorarbeiten zudem farbstoffhaltige Beschichtungen für keramische Nanopartikel entwickelt und die Synthese verschiedener MOFs mit photolumineszenten Brückenliganden vorangetrieben werden. Die ursprünglich für die Fixierung in organisch-anorganischen Kieselgele vorgesehenen Phenothiazinfarbstoffe wurden in Zusammenarbeit mit dem physikalischen Arbeitskreis von Dr. Christiane Ziegler auch auf ihre Eignung als redoxaktive Substanzen für UV-Solarzellen (UV-DSCs) untersucht. Auf die für diese Arbeit relevanten Teile der Ergebnisse dieser gemeinschaftlichen Projekte wird in [Abschnitt 4.5](#), bzw. als Teil der Zusammenfassung in [Kapitel 5](#) näher eingegangen.

## Quellenangaben

- [1] J. E. Naber, K. P. de Jong, W. J. H. Stork, H. C. P. E. Kuipers, M. F. M. Post, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 2197–2219.
- [2] J. Weitkamp, *Solid State Ionics* **2000**, *131*, 175–188.
- [3] H. Y. Huang, R. T. Yang, D. Chinn, C. L. Munson, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 2427–2433.
- [4] A. Sayari, S. Hamoudi, Y. Yang, *Chem. Commun.* **2005**, *17*, 212–216.
- [5] S. Shylesh, P. P. Samuel, S. Sisodiya, A. P. Singh, *Catal. Surv. Asia* **2008**, *12*(4), 266–282.
- [6] J. L. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*(1-2), 3–14.
- [7] S. L. James, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*(5), 276–288.
- [8] S. Shylesh, A. P. Singh, *J. Catal.* **2004**, *228*(2), 333–346.
- [9] G. Øye, W. R. Glomm, T. Vrålstad, S. Volden, H. Magnusson, M. Stöcker, J. Sjöblom, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, *123-126*, 17–32.
- [10] B. Lebeau, P. Innocenzi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*(2), 886–906.
- [11] N. Mizoshita, Y. Goto, M. Kapoor, T. Shimada, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*(1), 219–226.
- [12] N. Mizoshita, Y. Goto, Y. Maegawa, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Mater.* **2010**, *22*(8), 2548–2554.
- [13] N. Leventis, I. A. Elder, D. R. Rolison, M. L. Anderson, C. I. Merzbacher, *Chem. Mater.* **1999**, *11*(10), 2837–2845.
- [14] L. Basabe-Desmonts, D. N. Reinhoudt, M. Crego-Calama, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*(6), 993–1017.
- [15] B. C. Barja, P. F. Aramendía, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2008**, *7*(11), 1391–1399.
- [16] R. Martínez-Mañez, F. Sancenón, M. Biyikal, M. Hecht, K. Rurack, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*(34), 12588–12604.
- [17] Y. Lim, Y.-S. Park, Y. Kang, D. Y. Jang, J. H. Kim, J.-J. Kim, A. Sellinger, D. Y. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*(5), 1375–1382.
- [18] B. Hatton, K. Landskron, W. Whitnall, D. Perovic, G. Ozin, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 823–829.

- [19] J. Font, P. de March, F. Busqué, E. Casas, M. Benitez, L. Teruel, H. García, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17(22), 2336.
- [20] [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Häufigkeit\\_Erdkruste.png?uselang=de](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Häufigkeit_Erdkruste.png?uselang=de) (Zugriff am 26.12.2013).
- [21] <http://www4.nau.edu/meteorite/Meteorite/Book-GlossaryS.html> (Zugriff am 26.12.2013).
- [22] H. Yamashita, Y. Ichihashi, M. Anpo, M. Hashimoto, C. Louis, M. Che, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100(40), 16041–16044.
- [23] C. Marcilly, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, 135, 37–60.
- [24] H. Kath, R. Gläser, J. Weitkamp, *Chem. Ing. Tech.* **2000**, 72, 400–403.
- [25] <http://www.asdn.net/asdn/chemistry/zeolites.shtml> (Zugriff am 26.12.2013).
- [26] M. D. Graef, M. E. McHenry, *Structure of Materials*, Cambridge University Press, **2007**.
- [27] <http://www.personal.utulsa.edu/~geoffrey-price/zeolite> (Zugriff am 26.12.2013).
- [28] <http://dione.shinshu-u.ac.jp/iiyama/jyouhou2/zeolite.html> (Zugriff am 26.12.2013).
- [29] M. Weber, M. Weber, *Phenolic Resins: A Century of Progress*, Springer Berlin/Heidelberg, **2010**.
- [30] [http://www.resources.nsw.gov.au/\\_\\_data/assets/pdf\\_file/0004/238216/Zeolites.pdf](http://www.resources.nsw.gov.au/__data/assets/pdf_file/0004/238216/Zeolites.pdf) (Zugriff am 26.12.2013).
- [31] A. Firouzi, D. Kumar, L. M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S. A. Walker, J. A. Zasadzinski, C. Glina, J. Nicol, *Science* **1995**, 267, 1138–1143.
- [32] X. S. Zhao, G. Q. Lu, G. J. Millar, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35(7), 2075–2090.
- [33] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45(20), 3216–3251.
- [34] H. W. Oviatt Jr, K. J. Shea, J. H. Small, *Chem. Mater.* **1993**, 5(7), 943–950.
- [35] K. J. Shea, D. A. Loy, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34(9), 707–716.
- [36] D. W. Schaefer, G. Beaucage, D. A. Loy, K. J. Shea, J. S. Lin, *Chem. Mater.* **2004**, 16(8), 1402–1410.
- [37] W. J. Hunks, G. A. Ozin, *Chem. Mater.* **2004**, 16(25), 5465–5472.



- [38] W. J. Hunks, G. A. Ozin, *Chem. Commun.* **2004**, (21), 2426–2427.
- [39] B. Hatton, K. Landskron, W. Whitnall, D. Perovic, G. A. Ozin, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38(4), 305–312.
- [40] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121(41), 9611–9614.
- [41] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature* **2002**, 416, 304–307.
- [42] M. P. Kapoor, Q. Yang, S. Inagaki, *Chem. Mater.* **2004**, 16(7), 1209–1213.
- [43] J. Liu, Q. Yang, M. P. Kapoor, N. Setoyama, S. Inagaki, J. Yang, L. Zhang, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109(25), 12250–12256.
- [44] B. Onida, B. Camarota, P. Ugliengo, Y. Goto, S. Inagaki, E. Garrone, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109(46), 21732–21736.
- [45] T. Asefa, M. Kruk, M. J. MacLachlan, N. Coombs, H. Grondy, M. Jaroniec, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123(35), 8520–8530.
- [46] G. Temtsin, T. Asefa, S. Bittner, G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11(12), 3202–3206.
- [47] M. Cornelius, F. Hoffmann, B. Ufer, P. Behrens, M. Fröba, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18(22), 2587–2592.
- [48] M. Cornelius, F. Hoffmann, M. Fröba, *Chem. Mater.* **2005**, 17(26), 6674–6678.
- [49] C. Baleizão, B. Gigante, D. Das, M. Alvaro, H. Garcia, A. Corma, *Chem. Commun.* **2003**, (15), 1860–1861.
- [50] E.-B. Cho, D. Kim, M. Jaroniec, *Langmuir* **2009**, 25(22), 13258–13263.
- [51] T. P. Nguyen, P. Hesemann, P. Gaveau, J. J. E. Moreau, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19(24), 4164–4171.
- [52] T. Tani, N. Mizoshita, S. Inagaki, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19(26), 4451–4456.
- [53] C. Vercaemst, M. Ide, H. Friedrich, K. P. de Jong, F. Verpoort, P. Van Der Voort, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19(46), 8839–8845.
- [54] B. Karimi, D. Elhamifar, J. Clark, A. Hunt, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16(27), 8047–8053.
- [55] M. Waki, N. Mizoshita, T. Tani, S. Inagaki, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50(49), 11667–11671.
- [56] J. Alauzun, A. Mehdi, C. Reyé, R. J. P. Corriu, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17(4), 349–356.

- [57] M. Alvaro, M. Benitez, D. Das, H. Garcia, E. Peris, *Chem. Mater.* **2005**, *17*(20), 4958–4964.
- [58] C. Liu, J. Wang, J. Economy, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*(8), 863–866.
- [59] Y.-J. Li, L. Wang, B. Yan, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*(4), 1130–1138.
- [60] N. Mizoshita, T. Tania, S. Inagaki, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *40*, 789–800.
- [61] S. Shylesh, P. P. Samuel, A. P. Singh, *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *100*(1-3), 250–258.
- [62] A. P. Singh, N. Torita, S. Shylesh, N. Iwasa, M. Arai, *Catal. Lett.* **2009**, *132*(3-4), 492–499.
- [63] S. Shylesh, C. Srilakshmi, A. P. Singh, B. G. Anderson, *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *99*(3), 334–344.
- [64] S. Shylesh, M. P. Kapoor, L. R. Juneja, P. P. Samuel, C. Srilakshmi, A. P. Singh, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *301*(1-2), 118–126.
- [65] H. Takeda, T. Ohashi, Mand Tani, O. Ishitani, S. Inagaki, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4554–4559.
- [66] N. Mizoshita, M. Ikai, T. Tani, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*(40), 14225–14227.
- [67] C. Baleizão, B. Gigante, D. Das, M. Álvar, H. Garcia, A. Corma, *J Catal.* **2004**, *223*, 106–113.
- [68] W. J. Hunks, G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*(35-36), 3716–3724.
- [69] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276–279.
- [70] <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:MOF-5.png?uselang=de> (Zugriff am 29.12.2013).
- [71] <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:MIL-53ht.png?uselang=de> (Zugriff am 29.12.2013).
- [72] O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. K. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705–714.
- [73] A. Schaate, P. Roy, T. Preuße, S. J. Lohmeier, A. Godt, P. Behrens, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9320–9325.
- [74] M. Eddaoudi, J. Kim, J. B. Wachter, H. K. Chae, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4368–4369.

- [75] H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O’Keeffe, J. Kim, O. M. Yaghi, *Science* **2010**, 329, 424–428.
- [76] H. K. Chae, D. Y. Siberio-Pérez, J. Kim, Y. B. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **2004**, 423, 523–527.
- [77] J. Y. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. B. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1450–1459.
- [78] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, 295, 469–472.
- [79] N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2003**, 300, 1127–1129.
- [80] H. Furukawa, M. A. Miller, O. M. Yaghi, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 3197–3204.
- [81] D. J. Collins, H.-C. Zhou, *J. Mater. Chem* **2007**, 17, 3154–3160.
- [82] A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Müller, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1284–1293.
- [83] L. Ma, C. Abney, W. Lin, *Chem. Rev* **2009**, 38, 1248–1256.
- [84] D. Frahm, M. Fischer, F. Hoffmann, M. Fröba, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 11055–11063.
- [85] D. Frahm, F. Hoffmann, M. Fröba, *CrystEngComm* **2013**, 15, 9429–9436.
- [86] M. Jia, W. R. Thiel, *Chem. Commun.* **2002**, (20), 2392–2393.
- [87] S. Shylesh, A. Wagener, A. Seifert, S. Ernst, W. R. Thiel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 184–187.
- [88] L. Wang, A. Reis, A. Seifert, T. Philippi, S. Ernst, M. Jia, W. R. Thiel, *Dalton Trans.* **2009**, (17), 3315–3320.
- [89] S. Shylesh, L. Wang, W. R. Thiel, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352(2-3), 425–432.
- [90] A. W. Franz, Z. Zhou, R. Turdean, A. Wagener, B. Sarkar, M. Hartmann, S. Ernst, W. R. Thiel, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2009(23), 3895–3905.
- [91] Z. Zhou, A. W. Franz, M. Hartmann, A. Seifert, T. J. J. Müller, W. R. Thiel, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 4986–4992.
- [92] Z. Zhou, A. Franz, S. Bay, B. Sarkar, A. Seifert, P. Yang, A. Wagener, S. Ernst, M. Pagels, T. J. J. Müller, W. R. Thiel, *Chem. Asian J.* **2010**, 5(9), 2001–2015.

## 2 Theoretische Grundlagen

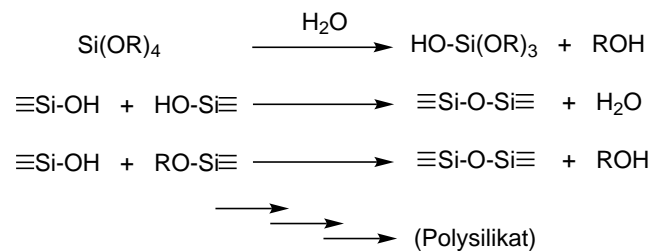
### Zusammenfassung

---

Mesoporöse Kieselgele werden im Allgemeinen über hydrothermale Sol-Gel-Prozesse dargestellt. Dabei wird die wässrige Lösung eines strukturgebenden Templatmoleküls auf einen bestimmten alkalischen oder sauren pH-Wert eingestellt und anschließend mit einem hydrolyselabilen Si-Alkoxid versetzt. Durch die kontrollierte, schrittweise Kondensation der Si-Vorstufe unter Bildung von Polykieselsäure entsteht langsam der gewünschte poröse Feststoff.<sup>[1]</sup> Nach anschließender Alterung und Entfernung des Templats ist die Synthese abgeschlossen. Da eine Vielzahl von Reaktionsparametern, wie etwa die Ladungsdichte in Lösung, die Konzentration der Reaktanden und die Reaktionszeit einen großen Einfluss auf die Struktur des gebildeten Materials haben können, lässt sich insbesondere die Bildung von organisch modifizierten Silika (sog. ORMOSILE) kaum vorhersagen. Neben der Co-Kondensationsmethode können Organokieselgele auch mit Hilfe reaktiver Organometallspezies und über das sog. Grafting aus zuvor rein anorganischen Kieselgelen erzeugt werden. Jede der im Folgenden erläuterten Methoden ist jedoch auf die eine oder andere Weise limitiert. Eine mögliche Lösung für diese Probleme stellen die periodisch strukturierten, mesoporösen Organokieselgele (PMO) dar, bei denen die organischen Bausteine bereits den größten Teil der Porenwände bilden. Der Zugang zu neuartigen Si-Vorstufen für solche Materialien wird insbesondere durch die begrenzte Substratauswahl und die harschen Reaktionsbedingungen der klassischen GRIGNARD-Synthese limitiert. Eine vielversprechende Alternative hierzu stellt die Palladium-katalysierte C-Si-Kupplung dar, bei der ein Arylhalogenid in Gegenwart einer organischen Base mit einem Alkoxysilan verknüpft wird. Die aus den Sol-Gel-Reaktionen hervorgehenden Materialien werden unter anderem mit Hilfe von Festkörper-MAS-NMR-Spektroskopie, Sorptionsisothermenmessung (BET), Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Der Einsatz weiterer Analytik richtet sich hierbei vor allem nach den Eigenschaften der in der anorganischen Matrix eingebetteten organischen Moleküle, wie etwa fluoreszenz- oder redoxaktiven Farbstoffen.

## 2.1 Darstellung mesoporöser Kieselgele

MESOPORÖSE Kieselgele können auf vielfältige Weise und in einer großen Anzahl unterschiedlicher Modifikationen erhalten werden.<sup>[2]</sup> Die Synthese der in den Abschnitten 1.1 und 1.2 erwähnten MCM-Materialien, allen voran ihrem Hauptvertreter MCM-41, erfolgt *via* der so genannten Sol-Gel-Route. Dabei wird eine mit Wasser oder Wasser/Alkohol-Gemischen mischbare, silizium-haltige Verbindung (eng.: *Precursor*), meist ein Si-haltiges Alkoxid, in Gegenwart eines struktur-dirigierenden, amphiphilen Moleküls, dem Templat, in einer sauer oder basisch katalysierten Reaktion zunächst in eine Kieselsäurelösung (Sol) überführt.<sup>[3]</sup> Schema 2.1 illustriert die unterschiedlichen Teilschritte dieser ersten Phase im Sol-Gel-Prozess.



**Schema 2.1** Schrittweiser Aufbau eines Kieselgels durch Hydrolyse/Alkoholyse von Si-Alkoxiden und anschließende Kondensation (reproduziert<sup>[4]</sup>).

Die so erzeugten Kieselsäuremoleküle ordnen sich nach und nach um die vom Templat gebildeten Mizellen an und bilden so die Struktur des späteren Kieselgels aus. Welche Wechselwirkungen bestimmen diese Präformierung auf molekularer Ebene? Beim Sol-Gel-Prozess kommt es zwischen den in wässriger Lösung vorhandenen Ladungsträgern zur Bildung einer Grenzschicht. Diese lässt sich prinzipiell als elektrische Doppelschicht<sup>[5]</sup> mit einer spezifischen Ladungsdichte  $\sigma$  und einem spezifischen Oberflächenpotential  $\phi_o$  beschreiben:

$$\sigma = \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot \kappa \cdot \phi_0 \quad (2.1)$$

$\epsilon$  und  $\epsilon_0$  repräsentieren die elektrischen Permittivitäten des Wassers bzw. des Vakuums, während  $\kappa$  gemäß

$$\kappa = \sqrt{\frac{2 \cdot c \cdot e^2 \cdot z^2}{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot k_B \cdot T}} \quad (2.2)$$

von der Elementarladung  $e$  und der Valenz  $z$  der solvatisierten Teilchen, sowie von der Temperatur  $T$  und der Elektrolytkonzentration  $c$  abhängt.  $k_B$  bezeichnet die BOLTZMANN-Konstante. Mit Hilfe der aus der DEBYE-HÜCKEL-Theorie bekannten Ionenstärke

$I$  mit

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i c_i \cdot z_i^2 \quad (2.3)$$

lässt sich (2.2) zu

$$\kappa = \sqrt{\frac{2 \cdot N_A \cdot e^2 \cdot I}{\epsilon \cdot k_B \cdot T}} = F \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot I}{\epsilon \cdot R \cdot T}} \quad (2.4)$$

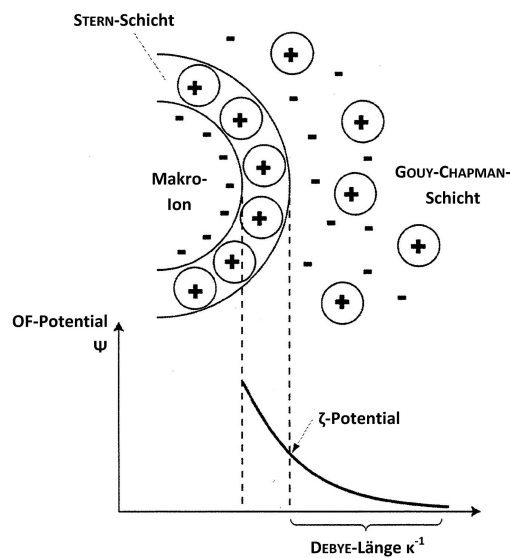
vereinfachen.  $F$  ist hierbei die FARADAY-Konstante,  $N_A$  die AVOGADRO-Konstante und  $R$  die allgemeinen Gaskonstante. Die DEBYE-Länge  $\kappa^{-1}$  spielt nicht nur bei der Betrachtung der Aktivitätskoeffizienten solvatisierter Ionen (vgl. DEBYE-HÜCKEL-Grenzgesetz) eine wichtige Rolle, sondern entspricht auch dem Radius der Ionenwolke in stark verdünnten Lösungen ( $c \leq 10^{-3}$  M):

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon \cdot k_B \cdot T}{2 \cdot N_A \cdot e^2 \cdot I}} \quad (2.5)$$

Innerhalb der in unmittelbarer Nähe zur Phasengrenzfläche befindlichen STERNschen Grenzschicht besteht eine lineare Abhängigkeit zwischen  $\phi_0$  und der Entfernung  $x$  zur Oberfläche, während sich bei größerer Distanz, innerhalb der sog. diffusen oder GOUY-CHAPMAN-Schicht, eine exponentielle Abhängigkeit ergibt:

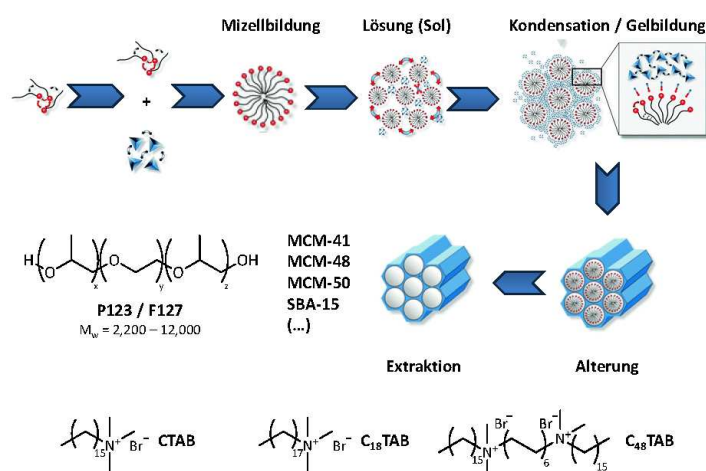
$$\phi_x = \phi_0 \cdot e^{-\kappa \cdot x} \quad (2.6)$$

Ogleich die exakte Bestimmung von Oberflächenpotentialen oft kaum möglich ist und im allgemeinen bei der Synthese poröser Kieselgele eine untergeordnete Rolle spielt, so beeinflussen die Ladungsdichte und die Interaktion des Templats mit der umgebenden Elektrolytlösung doch entscheidend die Selbstaggregation der Si-Intermediate und somit den Verlauf des gesamten Sol-Gel-Prozesses. Zur Abschätzung des Oberflächenpotentials werden normalerweise die sog. Zetapotential  $\zeta$  verwendet, die das Potential am Rande der STERNschen Grenzschicht beschreiben und die über elektrophoretische Messungen bestimmt werden können. Abb. 2.1 fasst die obigen Betrachtungen zur Ausbildung von Grenzschichten zwischen geladenen Spezies zusammen.



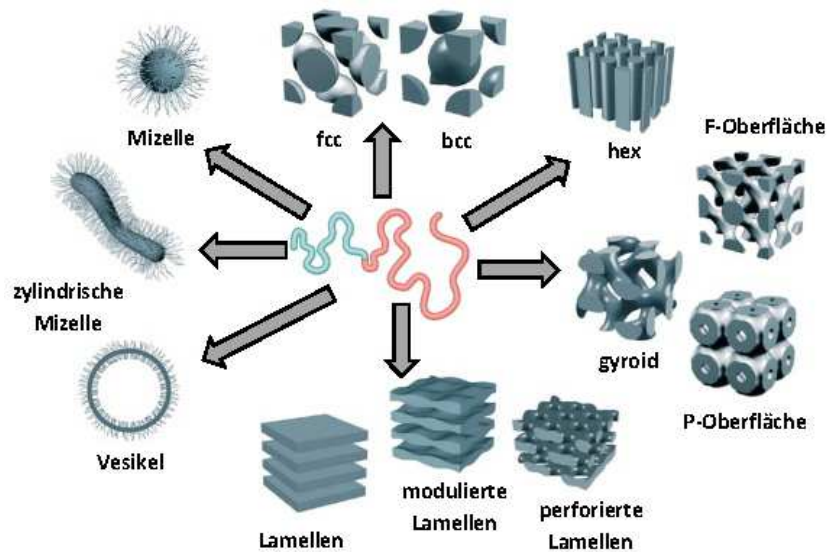
**Abb. 2.1** Ausbildung elektrischer Grenzschichten in Lösung und Potentialverlauf in Abhängigkeit von der Entfernung zur Phasengrenzfläche (Grafik: M. Hemgesberg).

Nach der anfänglichen Hydrolyse des Si-Alkoxids führt das Erwärmen der Lösung zu einer fortgesetzten Kondensationsreaktion unter Abspaltung von Wasser. Diese Kondensation führt je nach Reaktionsbedingungen zur Gelbildung oder zum Ausfällen des templathaltigen Silika-Hydrats als fein verteiltes Pulver. Durch thermische Alterungsprozesse und anschließende Extraktion des Templats bzw. Kalzinieren wird so binnen weniger Tage ein mesoporöses Material erhalten. Das Flusschema in [Abb. 2.2](#) verdeutlicht die Abfolge der Einzelschritte, an deren Ende ein geordnetes, mesoporöses Kieselgel erhalten wird.



**Abb. 2.2** Schematische Synthese eines mesoporösen Materials *via* Sol-Gel-Prozess (reproduziert<sup>[4]</sup>) und Beispiele für ionische und nicht-ionische Templatmoleküle.

Solche in hydrothermalen Prozessen erzeugten Silika können in Abhängigkeit vom Verhältnis der verwendeten Reagenzien aus wohlgeordneten, d. h. kristallinen, oder amorphen Phasen bestehen und z. T. stark variierende Anteile an Wasser enthalten. Kristalline mesoporöse Feststoffe können zudem sowohl in zweidimensionalen als auch in dreidimensionalen Strukturen vorliegen, wobei man u. a. hexagonale, kubische oder lamellare Phasen unterscheidet (vgl. Abb. 2.3). Textur und Dichte der Gele sind wiederum von den exakten Bedingungen während ihrer Entstehung abhängig.



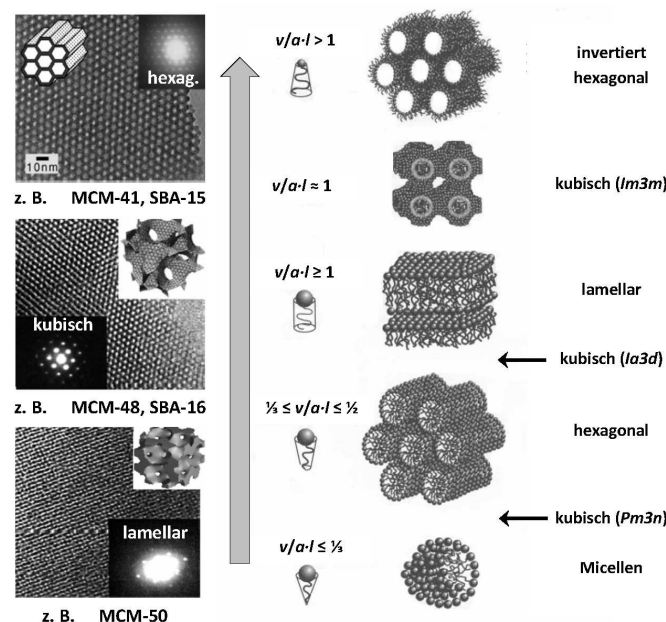
**Abb. 2.3** Übersicht über die im Sol-Gel-Prozess zugänglichen Strukturen bzw. Phasen bei Verwendung eines amphiphilen Copolymers als Templat (reproduziert<sup>[6]</sup>).

Neben den konventionellen Varianten bei Atmosphärendruck werden oftmals hydrothermale Synthesen in hierfür ausgelegten Autoklaven durchgeführt. Druck und Temperatur sind für die Strukturbildung während des Sol-Gel-Prozesses ebenso maßgeblich wie der Grad der Durchmischung, die Reaktionszeit und ggf. die Anwesenheit von Additiven. Als strukturgebende Template für die Darstellung mesoporöser Festkörper kommen verschiedene ionische oder nicht-ionische Tenside und Polymere in Frage. So werden für MCM-41 mit einem Porendurchmesser von ca. 2.5 nm im Allgemeinen quartäre Ammoniumsalze, wie z. B. Trimethylhexadecylammoniumbromid ( $C_{16}TAB$ ), verwendet, während für das wesentlich „weitmaschigere“ SBA-15 mit einem Porendurchmesser von typischerweise 7-10 nm Polyalkylenoxid-Copolymere (Pluronic®P123, F127 etc.) eingesetzt werden. In den vergangenen Jahren werden letztgenannte amphiphile Polymere zunehmend durch biologisch abbaubare und damit ökologisch besser verträgliche Varianten (Brij®10, Brij®76) mit veränderter Zusammensetzung und Kettenlänge ersetzt.

Viele Templatmoleküle können in wässrigem Medium nachweislich lyotrope Phasen



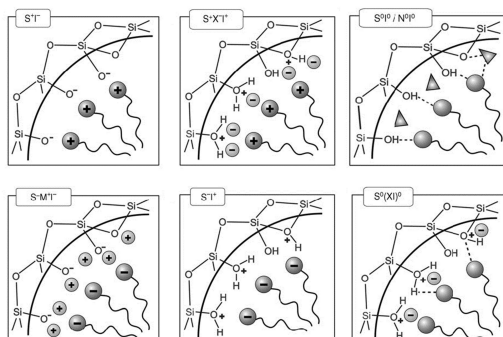
ausbilden und zeigen somit flüssigkristallin-anisotrope Eigenschaften. Form, Größe, Polarität und Konzentration des Templats haben einen weitreichenden Einfluss auf die sich bildende Phase<sup>[7]</sup> und somit auch auf die Struktur des resultierenden Materials. So bestimmt das Verhältnis zwischen dem Volumen  $V$  der Kopfgruppe und dem Volumen eines angenähert zylindrischen „Templatkörpers“ ( $a \cdot l$ ) die Art und Weise, wie sich Templatmoleküle zu übergeordneten Strukturen zusammenlagern. Diesen Zusammenhang zwischen der Geometrie eines Templatmoleküls und der sich davon ableitenden Phase verdeutlichen beispielhaft Abb. 2.3 und Abb. 2.4. Im Allgemeinen wird daher versucht, auf Grundlage der thermodynamischen und kinetischen Prinzipien beim Sol-Gel-Prozess eine gezielte Strukturbildung nanoporöser Kieselgele zu erreichen.<sup>[8]</sup>



**Abb. 2.4** Vertreter mesoporöser Kieselgele mit unterschiedlichen Phasen und Abhängigkeit der Phasenbildung von der Struktur des ionischen Templats (reproduziert<sup>[9,10]</sup>).

Zur Einstellung des pH-Wertes während des Sol-Gel-Prozesses kommen neben Mineralsäuren wie HCl und starken Basen wie NaOH auch Ammoniumhydroxide und verschiedene Amine ( $\text{EtNH}_2$ , etc.) zum Einsatz. Im stark alkalischen Milieu entstehen niedermolekulare anionische Si-Spezies ( $\text{R}_2\text{SiO}(\text{OH})^-$ ,  $\text{RSiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ ), im schwach alkalischen bis neutralen pH-Bereich dominiert das freie Siliziumhydroxid ( $\text{SiOH}_4$ ). Entsprechend nimmt bei der Hydrolyse in saurem Medium mit fallendem pH der Protonierungsgrad der anionischen Silanol-Spezies zu, wobei der isoelektrische Punkt (IEP) erst bei etwa  $\text{pH} \approx 2$  erreicht wird.<sup>[11]</sup> Die Theorie der Sol-Gel-Chemie wurden in den vergangenen Jahrzehnten im Rahmen ausgedehnter Forschungsarbeiten publiziert.<sup>[12]</sup> So unterscheidet man z. B. verschiedene Kondensationsprozesse anhand der

pH-abhängigen Interaktion zwischen dem Templat und der zu hydrolysierenden Si-Quelle (vgl. Abb. 2.5).<sup>[13]</sup>



**Abb. 2.5** Übersicht über die unterschiedlichen Typen der Wechselwirkung bei templatgesteuerten Sol-Gel-Prozessen (reproduziert<sup>[3]</sup>).

Sowohl die Morphologie der Silika-Partikel als auch die Wandstärke oder die Hohlraumgröße der erzeugten mesoporösen Feststoffe können durch Zusatz weiterer organischer oder anorganischer Spezies variiert werden. Zahlreiche Beispiele aus der Literatur illustrieren die große Bandbreite an möglichen Synthesen. Als Co-Solventien zur Regulierung der Partikelgröße und -gestalt finden bevorzugt polar-aprotische Lösungsmittel wie DMF Verwendung. Die Zugabe von Salzen wie KCl oder  $\text{NH}_4\text{F}$  dient hingegen der Kontrolle der Strukturbildung oder der Hydrolysegeschwindigkeiten.

Der eigentlichen Darstellung des Silikagerüsts schließt sich die Entfernung des Templats an. Diese kann nasschemisch durch Extraktion oder durch Kalzinieren bei Temperaturen zwischen  $400\text{ }^\circ\text{C}$  und  $600\text{ }^\circ\text{C}$  erfolgen. Die Extraktion kann ihrerseits entweder mit Hilfe stark verdünnter ethanolischer HCl, mit verdünnter  $\text{H}_2\text{O}_2$ -<sup>[14]</sup> oder mit verdünnter Ammoniumnitratlösung durchgeführt werden.<sup>[15]</sup> Daneben unterscheidet man die dynamische Extraktion, bei der das Kieselgel im Kolben durch Rühren fortwährend durchmischt wird, von der statischen Extraktion im Soxhlet-Extraktor. Es hat sich im Rahmen dieser Arbeit jedoch gezeigt, dass statische und dynamische Extraktion nahezu identische Ergebnisse hinsichtlich der spezifischen Oberfläche der hergestellten Materialien liefern. Zwar werden bei der nasschemischen Extraktion im Vergleich zum Kalzinieren die Template zumeist nicht rückstandsfrei entfernt, jedoch ist bei Organokieselgelen eine zu hohe thermische Belastung in jedem Falle zu vermeiden.

Neben den eher dünnwandigen und verhältnismäßig engporigen Vertretern der MCM-Familie existiert mittlerweile eine Fülle unterschiedlichster Silika mit teils großen Poren und dickeren Porenwänden. Vor allem die an der University of California in Santa Barbara entwickelte Modifikation SBA-15<sup>[16]</sup> und ihre unterschiedlichen Varianten er-

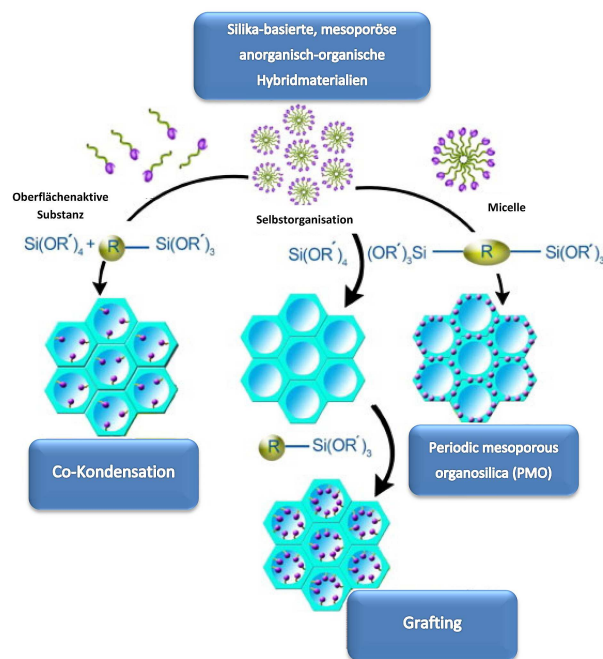
freuen sich noch immer eines regen Forschungsinteresses. Die Vielzahl der bei der Darstellung solcher Materialien relevanten Parameter wie Temperatur, Druck, Templat, pH-Wert und Lösungsmittelgemisch ermöglicht einerseits eine große Vielfalt an denkbaren Syntheserouten, erschwert aber auch die Erforschung neuer Materialien abseits der bereits ausgiebig untersuchten Verbindungstypen.

Aerogele und Xerogele bilden eine eigene Klasse mikroporöser Silika. Obwohl die Struktur ihrer Porenwände im Allgemeinen amorph ist, erreichen insbesondere Aerogele, bei denen das Lösungsmittel rasch, z. B. durch schnelle Entspannung überkritischer Gele, entfernt wird, teilweise sehr hohe spezifische innere Oberflächen. Xerogele mit kovalent fixierten Fluoreszenzfarbstoffen sind Gegenstand der in 4.3 vorgestellten Fachpublikation des Autors und werden im dortigen Rahmen genauer betrachtet.

Die Ausbildung regelmäßiger zwei- oder dreidimensionaler Hohlräume und Netzwerke innerhalb von Organokieselgelen in Abhängigkeit einer Vielzahl von Reaktionsparametern wurde von SHEA *et al.* sowie anderen Forschungsgruppen z. B. mittels *in situ* NMR-Spektroskopie eingehend untersucht.<sup>[17–22]</sup> Hinderlich für die Bildung mesoporöser Phasen sind demnach unter anderem eine zu schnelle Hydrolyse der Siloxangruppen sowie die Bildung zyklischer Siloxan-Oligomere, da letztere sich nicht entlang der vom Templat gebildeten Micellen anordnen, sondern in unkoordinierter Weise kondensieren. Das Sol-Gel-Verhalten organisch modifizierter Siloxane lässt sich somit nicht exakt vorhersagen. Es ist daher oft notwendig, die Materialsynthese exakt auf die verwendeten Sol-Gel-Vorstufen abzustimmen. Im folgenden Abschnitt soll dennoch näher auf die verschiedenen, bislang etablierten Methoden zur Darstellung hybrider Kieselgele eingegangen werden.

## 2.2 Anorganisch-organische Hybridmaterialien und Organokieselgele

PRINZIPIELL werden im Labor drei Methoden zur Modifizierung von mesoporösen Kieselgelen mit organischen Molekülen eingesetzt,<sup>[3]</sup> die aus der Übersicht in Abb. 2.6 hervorgehen.



**Abb. 2.6** Schematischer Vergleich: Co-Kondensation, Grafting, PMO-Synthese (reproduziert<sup>[23]</sup>).

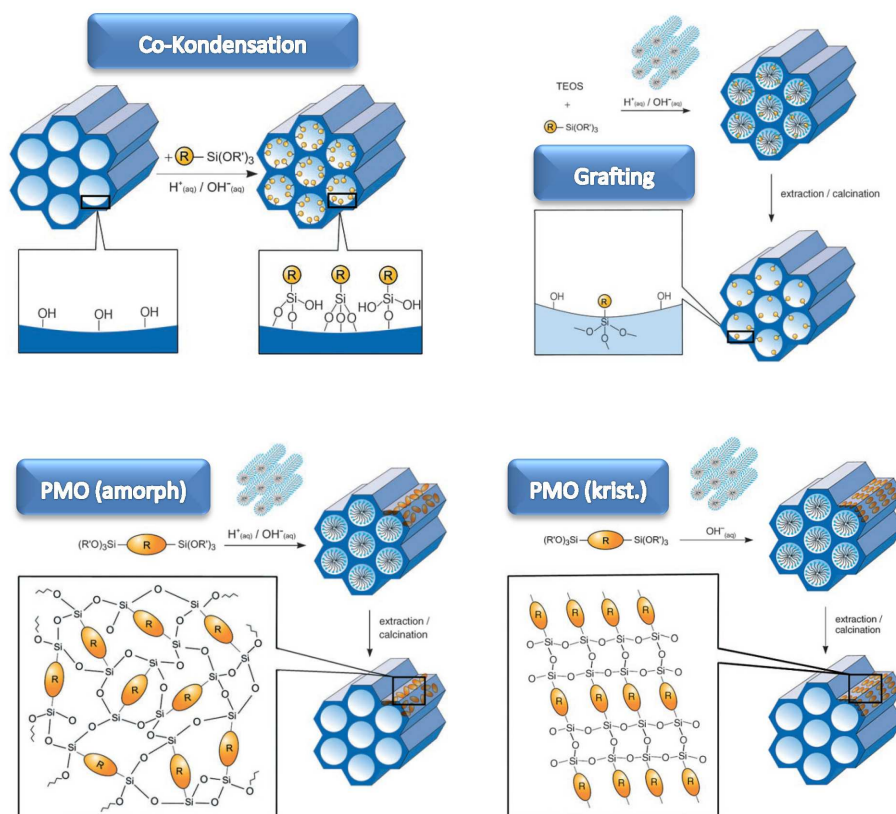
Bei der Co-Kondensation wird der organische Precursor, meist ein Trialkoxyalkyl- bzw. Trialkoxyarylsilan, der im Überschuss vorliegenden anorganischen Komponente, wie z. B. Tetraethylorthosilikat (TEOS), direkt zugesetzt oder im Verlauf der Solbildung nach einer bestimmten Präformationszeit zugegeben. Insbesondere die aus dieser Methode hervorgehenden Materialien werden auch als organisch modifizierte Silika (ORMOSIL, CERAMER) bezeichnet.

Da die Bildung geordneter Gerüststrukturen oft stark von der Menge und der molekularen Beschaffenheit der zugesetzten organischen Verbindung abhängt, tun sich bei der Darstellung von organisch modifizierten MCM- und SBA-Varianten im Labor immer wieder Probleme auf. Oft gelingt es nicht auf Anhieb, die gewünschte homogene Verteilung und hohe Konzentration an organischem Material innerhalb der Silikahohlräume zu verwirklichen, ohne Einbußen bei der inneren Oberfläche oder der Kristallinität in Kauf nehmen zu müssen. Die Mischbarkeit der organischen Moleküle mit der wässrigen Phase ist zudem begrenzt, so dass in vielen Fällen organische Lösungsmittel als Co-Solventien verwendet werden müssen, die ihrerseits die Mizellbildung des

Templats beeinflussen.<sup>[24]</sup>

Als Alternative zur Co-Kondensation bieten sich zum einen die Behandlung mit Organometallspezies, zum anderen das so genannte „Grafting“ an. Bei beiden Vorgehensweisen wird ein zunächst nach Standardprozeduren erhaltenes mesoporöses (Organo-)Kieselgel *in situ* mit dem gewünschten organischen Rest modifiziert, indem man die Reaktivität des Organometallreagenzes bzw. die Reaktivität der bereits im Material vorhandenen funktionellen Gruppen, wie beispielsweise Hydroxyl- oder Aminfunktionen, ausnutzt. Während bei der Verwendung hydrolyseempfindlicher Metallorganyle möglichst inert gearbeitet werden muss, toleriert das Grafting im Allgemeinen auch polar protische Lösungsmittel und ist dadurch vielseitiger anwendbar. Die Fixierung des organischen Moleküls auf der Innenseite der Poren wird dabei jedoch ebenfalls von einer Vielzahl von Parametern beeinflusst. So kann, neben Temperatur und Reaktionszeit, auch die Polarität des Lösungsmittels einen großen Einfluss auf die Verteilung der organischen Gruppen im modifizierten Kieselgel haben. Die Packungsdichte der Moleküle in den Porenkanälen kann, verglichen mit der Packungsdichte an den Poreneingängen, in ungünstigen Fällen dadurch sehr unterschiedlich ausfallen. Das Fixieren organischer Moleküle nach der Silikasyntese bedarf zudem einer sehr genauen Kontrolle der Reaktionsbedingungen, da sonst nicht reproduzierbare Ergebnisse auftreten können.

Als „Königsweg“ zur Vermeidung der zuvor geschilderten Probleme wird oftmals die Synthese von periodisch strukturierten, mesoporösen Organokieselgelen (eng. *periodic mesoporous organosilica*, PMO) betrachtet. Bei diesen Hybridmaterialien sind die Silizumatome nicht über einfache Sauerstoffbrücken miteinander verknüpft, sondern werden durch mehr oder weniger ausgedehnte Arylen- oder Alkyleneinheiten verbunden. Das organische Material bildet somit einen integralen Bestandteil der Porenwände und ist in gleicher Konzentration überall im Kieselgel verteilt. Die Entdeckung von PMO mit kristallinen Porenwänden geht auf die Arbeiten von SHEA *et al.* im Jahr 1993 zurück. Zu diesem Zeitpunkt wurde im Rahmen der Untersuchungen von Polysiloxanen auch die Synthese verschiedener Bis(trialkoxyl)alkyl- bzw. arylsilane vorgestellt. In den vergangenen 20 Jahren wurden derartige Silane und die daraus mit Hilfe von Sol-Gel-Synthesen erzeugten PMO von den Arbeitskreisen um INAGAKI, OZIN, RYOO und anderen eingehend erforscht.<sup>[9,25–32]</sup> Eine Fülle aromatischer und aliphatischer Silane führte zu teils kristallinen, teils amorphen Materialien mit exzellenter thermischer und chemischer Stabilität sowie großen inneren Oberflächen. [Abb. 2.7](#) illustriert die molekularen Unterschiede beim Aufbau eines Organokieselgels *via* Graftingmethode bzw. Co-Kondensation (oben) und verdeutlicht die Differenz zwischen amorphen und kristallinen PMO-Modifikationen (unten).



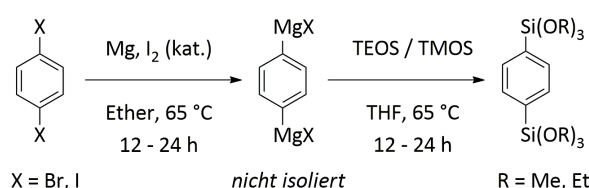
**Abb. 2.7** Einfluss der unterschiedlichen Darstellungsmethoden hybrider Kieselgele auf deren molekulare Struktur (reproduziert<sup>[3]</sup>).

Zu den am besten charakterisierten Materialien gehören Arylen-PMO, die sich aus dreidimensional vernetzten Phenylen- bzw. Bi- oder Terphenyleneinheiten zusammensetzen.<sup>[33]</sup> Im Laufe der Zeit wurden auch Sol-Gel-taugliche Übergangsmetallkomplexe entwickelt und in die entsprechenden Kieselgele überführt. Die Anwendungsbreite derartiger Verbindungen beschränkt sich bei weitem nicht auf die heterogene Katalyse, sondern erstreckt sich auch in andere Bereiche wie Optik, Photovoltaik, Separationstechnik und vieles mehr. Dennoch sind bislang nur die gängigsten PMO-Precursoren, wie etwa 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethan (BTSE) oder 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol (BTSB), kommerziell verfügbar. Eine Produktion von funktionalisierten Organokieselgelen im industriellen Maßstab wurde bisher auf Grund der hohen Kosten für die Gewinnung der benötigten Ausgangsverbindungen nicht realisiert. Dennoch bleiben hybride Kieselgele auf Grund des dargestellten Potentials für eine Vielzahl von Anwendungen von fundamentalem Interesse für die materialwissenschaftliche Forschung.

### 2.3 Synthesewege zu Sol-Gel-Vorstufen

DER Aufbau mesoporöser Organokieselgele erfordert eine kontrollierte Kondensation aller beteiligten Sol-Gel-Vorstufen und eine geeignete räumliche Verknüpfung der gebildeten reaktiven Spezies in Lösung. Aus diesem Grund sind für einen hohen Ordnungsgrad der gebildeten Materialien insbesondere Verbindungen mit ein bis vier Siloxangruppen und einer möglichst hohen Molekülsymmetrie von Vorteil. Eine Vielzahl unterschiedlicher Synthesen von sowohl aliphatischen als auch aromatischen Sol-Gel-Precursoren mit hydrolysierbaren Siloxan-Gruppen ist aus der Literatur bekannt. Reaktionen zur Knüpfung einer C-Si-Bindung lassen sich dabei grob in „klassische“ metallorganische Methoden und modernere, Übergangsmetall-katalysierte Varianten einteilen. An dieser Stelle seien zunächst Möglichkeiten der direkten C-Si-Verknüpfung an aromatischen Substraten diskutiert.

Bei der Darstellung von Trialkoxyarylsilanen über die seit langem bekannte GRIGNARD-Reaktion (vgl. Schema 2.2) werden Arylhalogenide unter inerten Bedingungen zunächst in eine reaktive Organometallspezies überführt, die dann mit TEOS oder einer anderen Si-Quelle reagiert.<sup>[34–36]</sup>



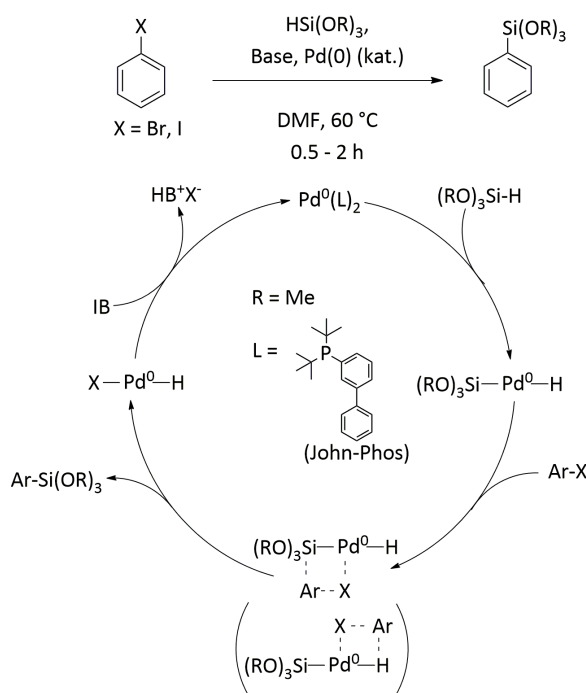
**Schema 2.2** Erzeugung fluoreszierender Trialkoxyarylsilane via GRIGNARD-Reaktion (Grafik: M. Hemgesberg).

Durch die Insertion eines stark elektropositiven Erdalkalimetalls, meist Magnesium, in die Kohlenstoff-Halogen-Bindung erfolgt eine Polaritätsumkehr des ursprünglich elektrophilen Kohlenstoffatoms. Das so erzeugte C-Nukleophil greift unter Abspaltung des gemischten Salzes  $\text{MgBr(OR)}$  ( $\text{R} = \text{Me, Et}$ ) das im großen Überschuss vorhandene  $\text{Si(OR)}_4$  an und bildet die gewünschte Trialkoxysilyl-Spezies, welche meist nach der Filtration der anorganischen Feststoffe durch Destillation vom noch vorhandenen Edukt abgetrennt wird. Die destillative Aufreinigung schwer flüchtiger Reaktionsprodukte ist dabei mit einem verhältnismäßig hohen Präparations- und Zeitaufwand verbunden.

Die GRIGNARD-Reaktion toleriert auf Grund der stark reduzierenden Bedingungen nur wenige funktionelle Gruppen und ist zudem empfindlich gegenüber Wasser, welches bevorzugt mit dem Erdalkaliorganyl reagiert. Als Lösungsmittel für die Reaktion werden daher oft trockene Ether wie THF,  $\text{Et}_2\text{O}$  oder 1,4-Dioxan verwendet. Da die Halo-

genide polycyclischer aromatischer Verbindungen sich oftmals auch in der Siedehitze kaum in den erwähnten Solventien lösen, ist die Anwendungsbreite der GRIGNARD-Reaktion für die hier vorgestellten Verbindungen prinzipiell auf wenige Beispiele begrenzt.

Eine wichtige Alternative zur zuvor beschriebenen Methode wurde in den vergangenen Jahren parallel von MANOSO und DESHONG sowie WATANABE *et al.* erarbeitet.<sup>[37–40]</sup> In einer Pd(0)-vermittelten, metathese-artigen Reaktion wurden Arylhalogenide in polar aprotischen Lösungsmitteln wie DMF oder NMP mit Trialkoxysilanen in kurzer Zeit und mit teilweise sehr guten Ausbeuten zu den entsprechenden Produkten umgesetzt. Einziges relevantes Nebenprodukt der Reaktion ist der durch H-Transfer entehende protodehalogenierte Aromat. **Schema 2.3** verdeutlicht den postulierten Reaktionsmechanismus.



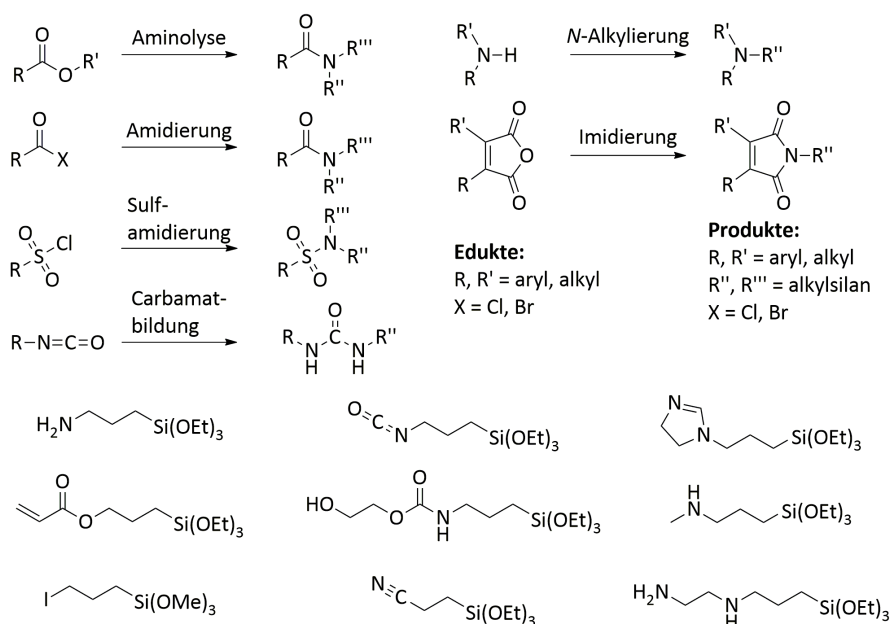
**Schema 2.3** Postulierter Mechanismus einer Pd-vermittelten C-Si Bindungsknüpfung (Grafik: M. Hemgesberg).

Diese ursprünglich auf elektronenreiche Aryliodide begrenzte Reaktion konnte in jüngster Vergangenheit auch auf andere, weniger reaktive Substrate ausgedehnt werden. WATANABE *et al.* publizierten eine Rh(I)-katalysierte Variante,<sup>[41]</sup> bei der auch für Arylbromide und Heteroarylbromide eine Konversion zum Trialkoxyarylsilan beobachtet wurde. Die Kupplung von Arylhaliden mit Trialkoxysilanen unter Verwendung von Pd(0)-Spezies erfordert, neben einer genau abgestimmten Kombination aus Lösungsmittel, Temperatur und Reaktionszeit, meist auch den Einsatz sterisch auf-



wändiger BUCHWALD-Phosphanliganden<sup>[42]</sup> wie JohnPhos, X-Phos oder BrettPhos. Letztere bewirken insbesondere bei der Kupplung von Bromiden einen entscheidenden Reaktivitätsanstieg. Offenbar werden sowohl die oxidative Addition des Silans als auch die reduktive Eliminierung der gebildeten Produkte entscheidend von der Sterik und Elektronik der am Pd(0) koordinierenden Phosphane beeinflusst. Wegen der Bildung von Produktgemischen ist es bei der Aufarbeitung im Allgemeinen notwendig, die reduzierte Spezies vom gewünschten silylierten Aromaten abzutrennen. Da INAGAKI *et al.* bei der Synthese von fluoreszierenden Bistriethoxysilylarylen jedoch gute Erfolge mit der erwähnten Methode erzielten, wurde sie als viel versprechende Alternative zur Erzeugung weiterer Arylsilane mit interessanten Eigenschaften identifiziert.

Während die zuvor genannten Synthesen dazu dienen sollen, di- und polysilylierte Aromaten in einer „Eintopfreaktion“ zu erzeugen, so bietet es sich auch an, reaktive Monoalkylsilane über eine Vielzahl anderer Reaktionen mit Chromophoren auszustatten. Dabei erweist es sich von Vorteil, dass z. B. 3-amino- und 3-iodpropylfunktionalisierte Silane (APTES, IPTMS, u. a.) kommerziell gut verfügbar sind. Schema 2.4 zeigt eine Auswahl häufig verwendeter Methoden zu Darstellung von modifizierten Trimethoxy- oder Triethoxypropylsilanen.

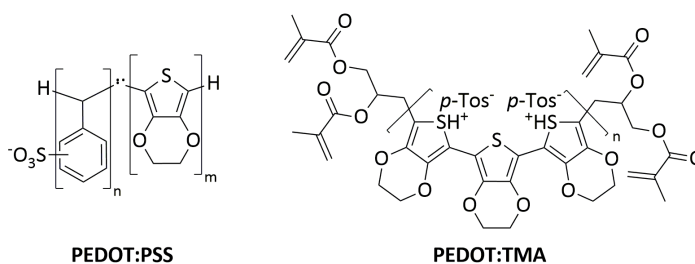


**Schema 2.4** Mögliche Reaktionswege zur Erzeugung chromophor-funktionalisierter Trialkoxyalkylsilane (oben) und Auswahl an kommerziell verfügbaren, reaktiven Si-Alkoxiden (unten) (Grafik: M. Hemgesberg).

Neben der N-Alkylierung stickstoffhaltiger Heterozyklen und der Aminolyse von Carbonsäureestern werden im Rahmen dieser Arbeit auch Beispiele für Sulfamidierungen diskutiert.

## 2.4 Thiophen als Strukturmotiv in fluoreszierenden Systemen

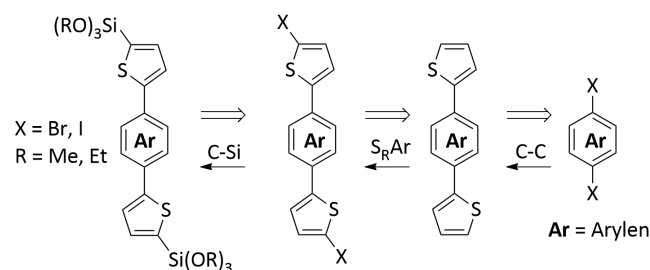
Als elektronenreicher, vergleichsweise stark resonanzstabilisierter Heteroaromat (Dewar'sche Resonanz-Energie (DRE)  $\approx 27.2$  kJ/mol)<sup>[43]</sup> besitzt Thiophen zwei unterschiedliche Reaktivitäten bezogen auf seine Ring-Kohlenstoffatome. Mit einer Acidität von  $pK_a \approx 21$  sind die Protonen in 2- und 5-Position sowohl radikalischen als auch elektrophilen Substitutionen bevorzugt zugänglich, während Substituenten in 3- und 4-Position nur auf Umwegen eingeführt werden können. Oligothiophene sind insbesondere wegen ihrer physikalischen Eigenschaften, wie etwa Leitfähigkeit und Fluoreszenz, von Interesse für die Grundlagenforschung. Polyethyldioxi-thiophen (PEDOT, vgl. Abb. 2.8) ist ein organischer Halbleiter, der unter anderem in organischen Leuchtdioden (eng. *organic light emitting diodes*, OLEDs) und Polymerfarbstoff-solarzellen (vgl. Abschnitt 2.6) Verwendung findet. Die Leitfähigkeit der gezeigten Polymere wird hier durch Dotierung oder Copolymerisation mit den gezeigten Aryl-sulfonaten erreicht.



**Abb. 2.8** Struktur der organischen Halbleiter PEDOT:PSS und PEDOT:TMA (Grafik: M. Hemgesberg).

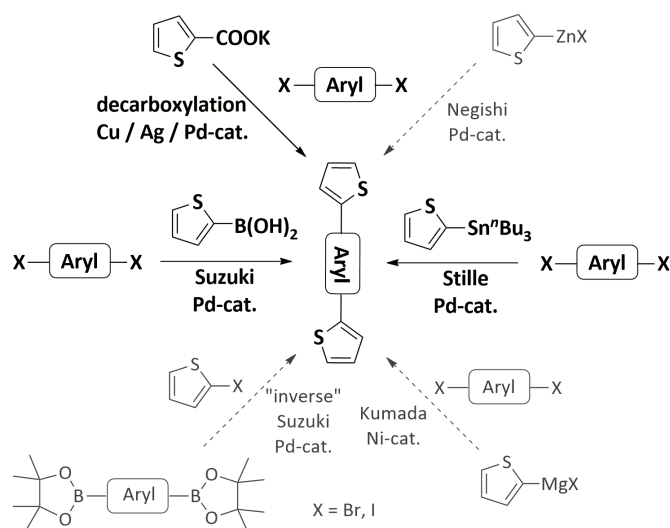
Copolymerisate aus Thiophenen und anderen schwefel- und stickstoffhaltigen Heterozyklen werden in der Literatur zudem seit einigen Jahren als Werkstoffe für weitere industrielle Anwendungen wie organische Feldeffekt-Transistoren (eng. *organic field effect transistors*, OFETs) und Additive für polymere optische Fasern (eng. *polymeric optical fibres*, POFs) diskutiert. Der in dieser Arbeit vorgestellte Ansatz zur Entwicklung fluoreszierender Arylsilane leitet sich daher unmittelbar aus der Polymerchemie ab. In Analogie zur Darstellung von Copolymeren über Pd-vermittelte C-C-Bindungsknüpfungen sollten sich trialkoxyalkyl-substituierte Thiophene als interessante Vorläufer für anorganisch-organische Hybridmaterialien erweisen. Die Thiophenreste dienen dabei als „polymerisierbare“ und die Fluoreszenz verstärkende Untereinheit für sonst eher leuchtschwache aromatische Chromophore. Eine retrosynthetische Analyse von 5-Trialkoxysilyl-2-arylthiophenen (vgl. Schema 2.5) liefert unter Berücksichtigung der in Abschnitt 2.2 erwähnten C-Si-Kupplung zunächst die entsprechenden Halogenide, idealerweise die Bromide oder Iodide. Diese Verbindungen

werden aus den zugehörigen 2-Arylthiophenen über eine elektrophile radikalische WOHL-ZIEGLER-Substitution erhalten. Die 2-Arylthiophene sind ihrerseits über katalytische C-C-Kupplungsreaktionen zugänglich.



**Schema 2.5** Retrosynthetische Analyse der angestrebten Bis(5-trialkoxysilylthien-2-yl)arylene (Grafik: M. Hemgesberg).

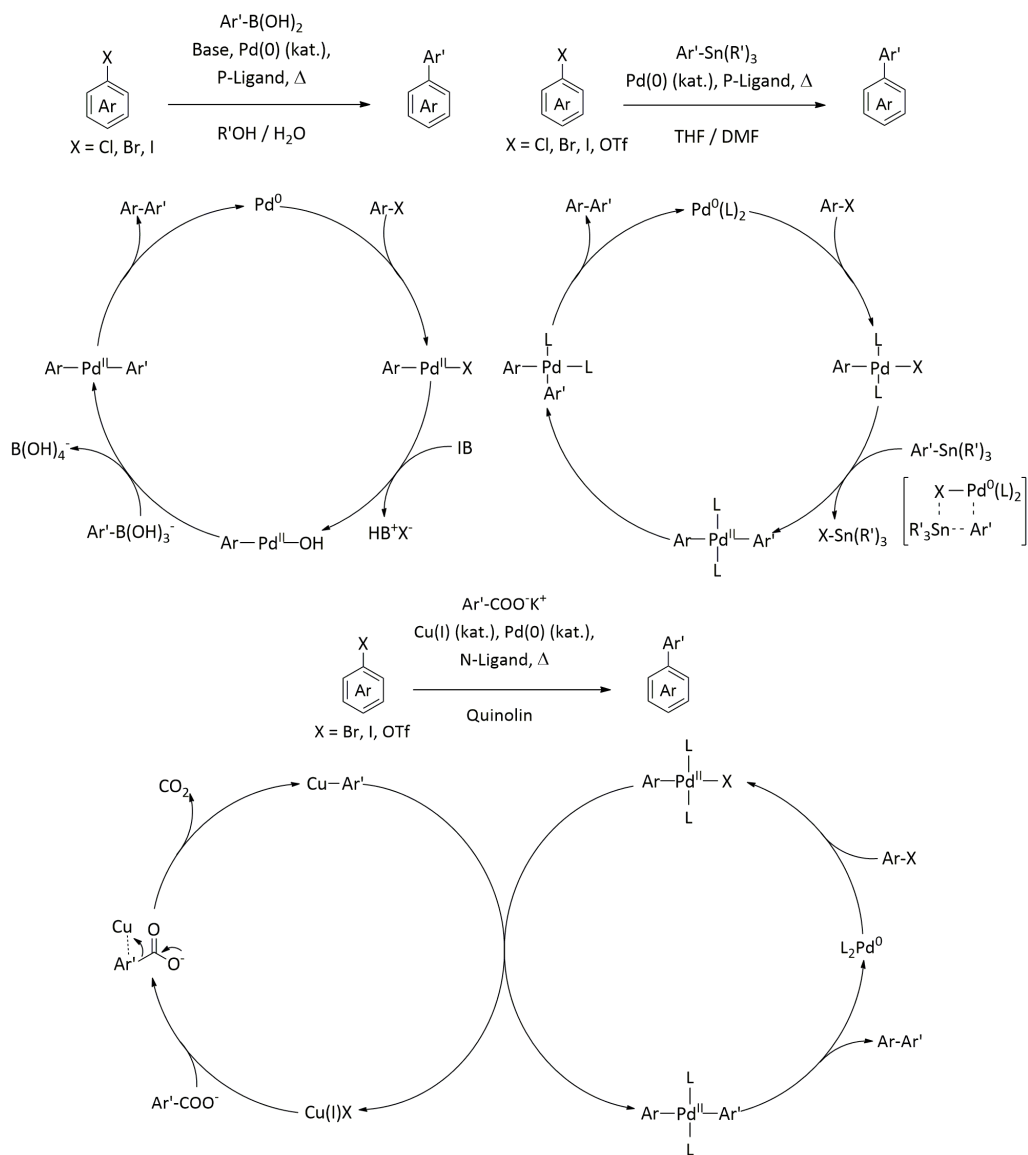
Für den ersten aus **Schema 2.5** abgeleiteten Syntheseschritt existieren mehrere mögliche Varianten. Neben bereits seit langem etablierten Reaktionswegen wie STILLE-,<sup>[44]</sup> NEGISHI- und SUZUKI-MIYAUURA-Kupplung<sup>[42,45-47]</sup> stehen prinzipiell auch neuere, ökologisch und ökonomisch z. T. effizientere Alternativen, wie die decarboxylierende Kreuzkupplung,<sup>[48]</sup> zur Verfügung. **Schema 2.6** liefert einen vereinfachten Überblick über die unterschiedlichen Methoden der übergangsmetallkatalysierten C-C-Bindungsknüpfung. In dieser Arbeit behandelte Reaktionswege sind hervorgehoben. Die aus der Literatur bekannte HECK-Kupplung,<sup>[49]</sup> bei der aus Trialkoxyvinylsilanen und Arylhalogeniden Sol-Gel-Vorstufen mit olefinischen Strukturmerkmalen erzeugt werden können, ermöglicht keine unmittelbare Modifikation der Benzolkerne mit der entsprechenden funktionellen Gruppe und ist daher in **Schema 2.6** nicht gezeigt.



**Schema 2.6** Übersicht über mögliche Verfahren zur übergangsmetall-katalysierten C-C-Bindungsknüpfung (Grafik: M. Hemgesberg).

Ein wesentlicher Vorteil der SUZUKI-MYAUURA-Kupplung liegt in der Verwendung wässriger, toxikologisch oft unbedenklicher Lösungsmittelgemische. Obwohl derartige C-C-Kupplungen meist unter Inertgasatmosphäre stattfinden, ist diese Reaktionsführung in manchen Fällen nicht nötig, um hohe Ausbeuten zu erzielen. Manche Biarylsynthesen lassen sich mit Hilfe geeigneter Katalysatoren zudem oft schon unter sehr milden Reaktionsbedingungen, teilweise sogar in rein wässrigem Medium mit auf Aktivkohle fixiertem Pd(0) als Katalysator durchführen.<sup>[50?–52]</sup> Im Gegensatz dazu muss sowohl bei der STILLE-Kupplung und insbesondere bei der decarboxylierenden Kreuzkupplung in trockenen und z. T. hoch siedenden Lösungsmitteln, wie etwa DMF, NMP oder Chinolin, gearbeitet werden. Die decarboxylierende C-C-Knüpfung erfordert zudem hohe Reaktionstemperaturen von teilweise über 140 °C für Zeiträume von bis zu 24 h. Auch wenn bei optimierter Reaktionsführung in jüngster Vergangenheit weniger harsche Kupplungsbedingungen realisiert werden konnten,<sup>[53]</sup> so stellt die decarboxylierende Kreuzkupplung bisher nur einen begrenzten Zugang zu aufwändig funktionalisierten Thien-2-ylarenen dar.

Die Verwendung von Schwermetallsalzen bzw. Organostannanen sollte bei der Synthese der entsprechenden Chromophore möglichst vermieden werden, da beide Verbindungsklassen stark toxisch sind und cancerogen wirken können. Durch die Verwendung des teuren, wenig atomökonomischen 2-Tributylstannylthiophens ist zudem bei der STILLE-Kupplung eine sehr ungünstige Kosteneffizienz gegeben. Thiophen-2-boronsäure, die als wichtiges Edukt bei der wesentlich weniger toxischen SUZUKI-MYAUURA-Kupplung dient, ist kommerziell gut verfügbar und dient daher als preisgünstiger Ersatz für das ansonsten benötigte Stannan. Vor dem Hintergrund dieser Erkenntnisse liegt es nahe, zunächst eine für die Mehrzahl der eingesetzten polyzyklischen Arylhalogenide anwendbare Variante der SUZUKI-Kupplung zu entwickeln und die Ergebnisse anderen Synthesewegen gegenüber zu stellen. Daneben sollte ggf. auch die Möglichkeit getestet werden, ausgehend vom Kaliumsalz der sehr kostengünstigen Thiophen-2-carbonsäure mit Hilfe eines Pd(II)/Cu(I)-Katalysatorsystems eine decarboxylierende C-C-Knüpfung mit den entsprechenden Aryliodiden zu erreichen.<sup>[54,55]</sup> Die angenommenen Reaktionsmechanismen für die SUZUKI- und die STILLE-Kupplung sowie für die decarboxylierende Kreuzkupplung sind in [Schema 2.7](#) gezeigt.



**Schema 2.7** Postulierte Reaktionsmechanismen für die Übergangsmetall-katalysierte Biarylsynthese im Vergleich: SUZUKI-MYAUURA-Kupplung (oben links), STILLE-Kupplung (oben rechts) und decarboxylierende Kreuzkupplung (unten) (Grafik: M. Hemgesberg).

## 2.5 Phenothiazine als vielseitig einsetzbare Chromophore

PHENOTHIAZINE werden bereits seit langem grundlegend erforscht.<sup>[56–59]</sup> Ursprünglich waren substituierte Phenothiazine insbesondere als Pharmazeutika, Insektizide und physiologisch aktive Redoxpartner von Interesse.<sup>[60–62]</sup> So sind Chlorpromazin und Promethazin (vgl. Abb. 2.9) Beispiele für neuroleptisch bzw. antihistaminisch wirksame Verbindungen.

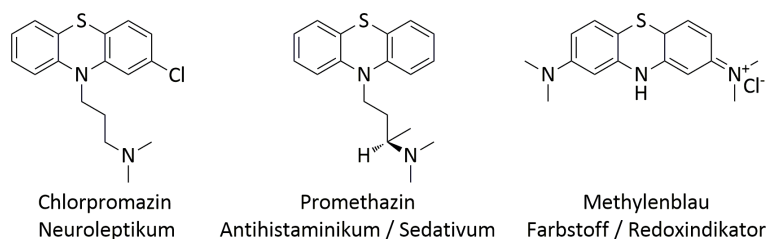


Abb. 2.9 Beispiele für physiologisch und analytisch relevante Phenothiazinderivate (Grafik: M. Hemgesberg).

Wegen ihrer besonderen elektronischen Eigenschaften rücken Phenothiazine seit einigen Jahren wieder stärker in den Mittelpunkt des Interesses der Materialwissenschaft. Die pH-abhängige Oxidierbarkeit von Phenothiazinen durch einfache Oxidantien wurde bereits in den 90er Jahren des vergangenen Jahrhunderts eingehend untersucht.<sup>[63]</sup> Dies gilt ebenfalls für die strukturellen Veränderungen des Phenothiazingerüsts, die sich aus der Oxidation ergeben.<sup>[64,65]</sup> Die Stammverbindung 10*H*-Phenothiazin ist ein kommerziell gut verfügbares Chromophor, dessen selektive Derivatisierung sich aber noch immer als Herausforderung gestaltet. Durch den reversiblen Übergang der in einer gewinkelten „Schmetterlings“-geometrie vorliegenden reduzierten Form in das planare, vollständig delokalisierte und paramagnetische Phenothiaziniumradikal (vgl. Abb. 2.10) ergeben sich jedoch eine Vielzahl interessanter physikalisch-chemischer Effekte. Es liegt, auch mit Blick auf die in Abschnitt 1.4 vor-

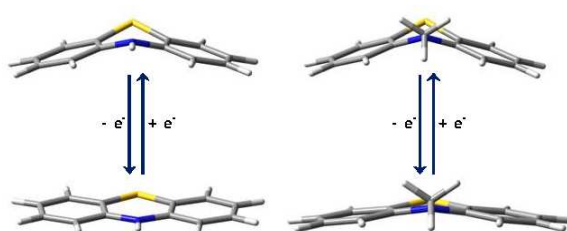


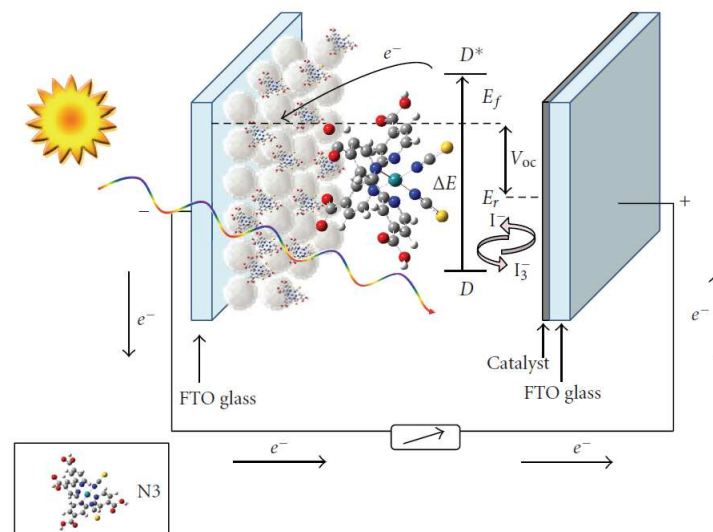
Abb. 2.10 Strukturen von 10*H*-Phenothiazin (links) und 10*H*-Methylphenothiazin (rechts) sowie ihrer korrespondierenden Thiaziniumradikale (Geometrieoptimierung: DFT) (reproduziert<sup>[66]</sup>). Die durch die Oxidation induzierte Planarisierung des Phenothiazingerüsts ist in beiden Fällen gut erkennbar. .

gestellten Vorarbeiten zum Thema heterogenisierter Phenothiazine im AK Thiel, nahe, sich mit der Einbindung neuartiger Phenothiazine in anorganische Matrizen zu beschäftigen. Vor dem Hintergrund der in [Abschnitt 2.3](#) erläuterten Synthese thio-phenhaltiger Arene erscheint daher auch die Darstellung der bislang noch wenig bekannten Dithien-2-ylphenothiazine und ihre kovalente Fixierung auf mesoporösen Kieselgelen sinnvoll.

## 2.6 Farbstoffsolarzellen: kleiner Wirkungsgrad, hohe Flexibilität

**F**ARBSTOFFHALTIGE Solarzellen (eng. *dye-sensitized solar cells*, DSCs)<sup>[67]</sup> sind eines der akademisch wie auch industriell mit hohem Interesse und entsprechend hohem finanziellen Aufwand verfolgten Forschungsprojekte. Hinsichtlich ihrer Photokonversionseffizienz erreichen selbst die fortschrittlichsten Tandemzellen derzeit mit etwa 12 % nicht den Wirkungsgrad herkömmlicher Feststoffzellen aus polykristallinem Silizium, welcher bereits für relativ einfache Systeme bis zu 25 % beträgt.<sup>[68]</sup> Die Langzeitstabilität der Farbstoffe wurde für die meisten DSCs zudem nicht ausreichend getestet. Dennoch stellen Farbstoffsolarzellen, nicht zuletzt auf Grund ihrer im Prinzip geringeren Produktionskosten und der höheren Flexibilität der in ihnen verarbeiteten Materialien, mittelfristig für portable Anwendungen mit geringem Energiebedarf eine sehr attraktive Lösung dar.

Das Funktionsprinzip einer typischen DSC, der nach ihrem Erfinder benannten GRÄTZEL-Zelle,<sup>[69-71]</sup> beruht auf der photoinduzierten Oxidation des in der Zelle enthaltenen Farbstoffs (eng. *dye, photosensitizer*) und der Weitergabe des frei gewordenen Elektrons an ein in räumlicher Nähe befindliches, möglichst poröses Halbleitermaterial, z. B.  $\text{TiO}_2$ . Während es nur wenige, im VIS-Bereich transparente leitfähige Metalloxide gibt und daher für die durchsichtige Seite einer DSC fast immer Indium-Zinn-Oxid (eng. *indium tin oxide, ITO*) oder Fluorid-dotiertes Zinnoxid (eng. *fluoride doped tin oxide, FTO*) verwendet wird, sind als Farbstoffe für die Erzeugung eines Photostroms prinzipiell alle Chromophore, die stark im Bereich des sichtbaren Lichtspektrums zwischen 400 und 800 nm absorbieren, geeignet. So verwundert es nicht, dass in kleineren Farbstoffsolarzellen für Demonstrationszwecke oder in Schulversuchen meist Anthocyanine oder ähnlichen Naturstoffe, die im Saft verschiedener Beeren und Früchte vorkommen, Verwendung finden.<sup>[72,73]</sup> Der oxidierte Chromophor wird durch den ihn umgebenden Elektrolyten, meist ein  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ -System, erneut reduziert, während der Elektrolyt seinerseits an der Gegenelektrode regeneriert wird. [Abb. 2.11](#) verdeutlicht das Funktionsprinzip einer DSC am Beispiel einer „klassischen“ GRÄTZEL-Zelle, bei der jedoch der Ruthenium-Komplex N3 als Redoxchromophor zum Einsatz kommt.

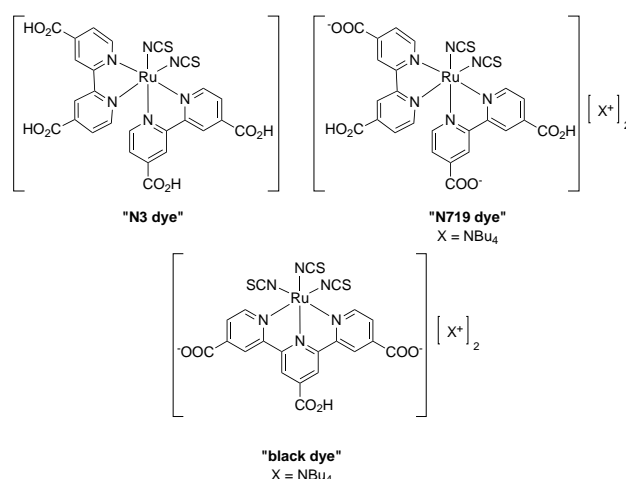


**Abb. 2.11** Aufbau und schematisches Bandlückendiagramm einer DSC mit N3-Farbstoff (reproduziert)<sup>[74]</sup>.

Für eine möglichst hohe Photokonversionsrate sind, neben der Konzentration des adsorbierten Farbstoffs in der Zelle und der damit verbundenen spezifischen Oberfläche des halbleitenden Trägermaterials, vor allem die Absorptionseigenschaften und die Bandlücke der eingesetzten Farbstoffe entscheidend. Eine idealer Farbstoff sollte in der Lage sein, den sichtbaren Teil des von der Sonne emittierten Strahlungsspektrum möglichst breitbandig zu absorbieren; daher sind die meisten Chromophore für moderne DSCs im reinen Zustand schwarze Festkörper. Wie in Abbildung **Abb. 2.11** schematisch gezeigt, ist auch die elektronische Lage der Grenzorbitale, des HOMO (eng. *highest occupied molecular orbital*) bzw. des LUMO (eng. *lowest unoccupied molecular orbital*), für die Effizienz des Elektronentransfers relevant. Im Optimalfall liegt das „letzte“ besetzte Orbital energetisch unterhalb des Redoxpotentials des Jod/Triiodid-Redoxpaares, während das „erste“ unbesetzte Orbital leicht oberhalb der Fermikante des Trägermaterials angesiedelt sein sollte. Somit ist sichergestellt, dass eine permanente Rückreduktion des Farbstoffs durch den Elektrolyten sowie eine Weitergabe der Elektronen in die unbesetzten Energieniveaus des halbleitenden Metalloxids erfolgen kann. Im Allgemeinen wird eine Bandlücke zwischen 1.0 und 2.1 eV als vorteilhaft betrachtet, da in diesem Bereich die Photokonversion des sichtbaren Lichts am effizientesten stattfindet.

Prinzipiell unterscheidet man zwei Klassen von Farbstoffsolarzellen. Herkömmliche DSCs basieren auf übergangsmetallhaltigen Farbstoffen,<sup>[75,76]</sup> wie sie in **Abb. 2.12** gezeigt sind. Diese Farbstoffe besitzen sehr gute Absorptionseigenschaften und haben sich teilweise als vergleichsweise unempfindlich gegenüber photoinduzierter Zersetzung erwiesen.

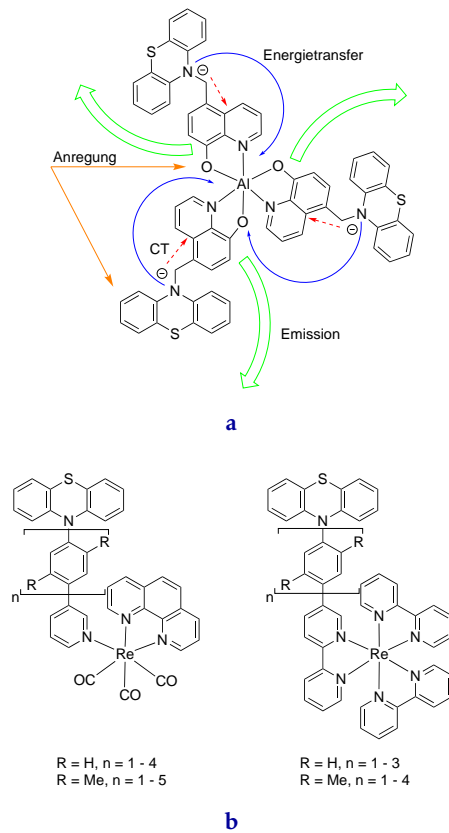




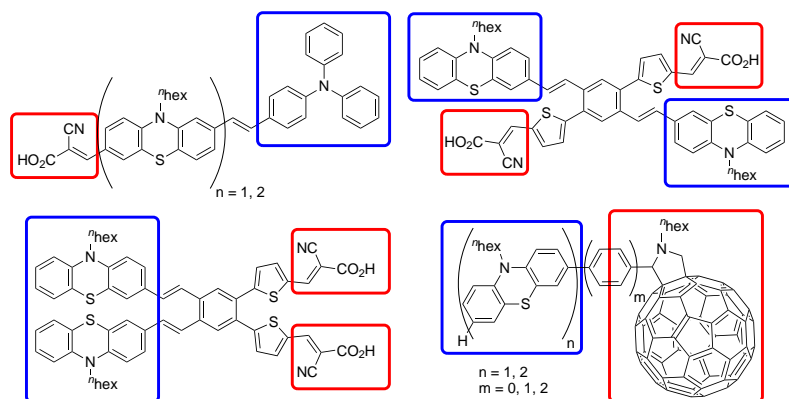
**Abb. 2.12** Auswahl dreier rutheniumhaltiger Farbstoffe für DSCs (Grafik: M. Hemgesberg).

Die zweite Klasse an DSCs umfasst alle so genannten metall-freien Farbstoffsolarzellen.<sup>[75]</sup> In diese Kategorie fallen zum einen die polymerbasierten Zellen,<sup>[77–80]</sup> in denen häufig das in [Abschnitt 2.4](#) bereits erwähnte PEDOT oder Poly(3-hexyl)thiophene (P3HTs) als Lochleitermaterialien Verwendung finden, zum anderen auch all diejenigen Systeme, welche monomere Farbstoffe enthalten.<sup>[81–83]</sup> Donor-Akzeptor-substituierte Phenothiazine haben sich als geeignete Chromophore für letztgenannte Systeme erwiesen, da sie ggf. zwar nicht im gesamten VIS-Bereich gleich stark absorbieren, dafür aber sehr bereitwillig Photooxidationsreaktionen eingehen. Aus diesem Grund sind solche Verbindungen auch für eine Nutzung in UV-DSCs interessant, da bei der Absorption der wesentlich energiereicheren UV-Strahlung eine größere Bandlücke von Vorteil ist (vgl. SHOCKLEY-QUEISSER-Grenze<sup>[84]</sup>). Der kurz- bzw. langreichweitige Ladungs- und Energietransfer phenothiazinhaltiger Spezies<sup>[85–91]</sup> sowie die Ladungsdichte verschiedener Chromophore<sup>[92]</sup> wurden bereits eingehend untersucht, so auch anhand der in [2.13a](#) und [2.13b](#) dargestellten Modellkomplexe.

Voraussetzung für die Nutzung von Phenothiazinen als Farbstoffe in sog. BHJ-Solarzellen (eng. *p/n-bulk heterojunction-DSC*) sind einerseits eine Donor-Akzeptor-Substitution des aromatischen Grundgerüsts sowie die Weitergabe des Photoelektrons über eine an das TiO<sub>2</sub> bindende funktionelle Gruppe, im Allgemeinen eine Carboxylatfunktion. Während sich zahlreiche Arbeitskreise der Modifikation von Phenothiazinen durch asymmetrische Substitution der aromatischen Kerne mit Donor- und Akzeptoreinheiten widmen (vgl. [Abb. 2.14](#)),<sup>[96–100]</sup> kam der hier vorgestellten Syntheseroute zur Darstellung symmetrischer, N-Akzeptor-substituierter Verbindungen bislang kaum Bedeutung zu. Die Herausforderung bei der Darstellung solcher vollständig delokalierter Phenothiazine liegt im Aufbau geeigneter, weitgehend elektronisch konjugierter Verbindungen. Eine direkte Arylierung des Stickstoffatoms, z. B. *via* Pd(0)-



**Abb. 2.13** Energie- und Elektronentransferprozesse in einem durch Bestrahlung angeregten, mit Phenothiazin modifizierten AlQ<sub>3</sub>-Komplex (2.13a)<sup>[93]</sup> und Modellsysteme zur Untersuchung des langreichweiten Ladungstransfer mit PT als Elektronenquelle (2.13b)<sup>[94]</sup> (Grafik: M. Hemgesberg).



**Abb. 2.14** Mit Phenothiazin modifizierte Donor-Akzeptor-Systeme für metallfreie DSCs (blau = Donorfunktion, rot = Akzeptorfunktion) (reproduziert<sup>[83,95]</sup>) (Grafik: M. Hemgesberg).

vermittelter C-N-Kupplung mit Hilfe eines BUCHWALD-Katalysators, führt wegen der sterischen Wechselwirkung mit den Phenyleneinheiten des Phenothiazins nachweislich zur Orthogonalität des eingeführten Arylrests und damit zu einer schlechten Überlappung der für die Konjugation verantwortlichen  $\pi$ -Orbitale.<sup>[101]</sup> *N*-vinylierte Phenothiazine sind im Vergleich zu *N*-arylierten Derivaten wegen ihrer höheren Coplanarität und der damit verbundenen stärkeren Konjugation als DSC-Farbstoffe besser geeignet. Entsprechende Verbindungen wurden bereits durch die stöchiometrische Addition eines sekundären Amins an Phenylacetylene unter superbasischen Bedingungen erhalten.<sup>[102]</sup> Alternativ bietet sich die Pd-vermittelte Vinylierung des Stickstoffatoms, wiederum unter Beteiligung eines sterisch aufwändigen Phosphanliganden, an.<sup>[103]</sup> Durch eine sequentielle, silylierende HIYAMA-Kupplung könnten zudem *N*-vinylierte Phenothiazine analog zu den entsprechenden Carbazolderivaten zugänglich sein.<sup>[104]</sup>

Die Auswahl an literaturbekannten symmetrisch- und asymmetrisch substituierten Phenothiazinen wurde durch die Arbeiten von MÜLLER *et al.* in den vergangenen Jahren deutlich erweitert,<sup>[105–112]</sup> beschränkt sich jedoch hinsichtlich der Modifikation am Stickstoffatom meist auf *n*-alkylierte Verbindungen. Nur wenige Vertreter von Phenothiazinen mit ungesättigten Resten am Stickstoffatom sind bisher bekannt. So wurde die oben erwähnte BUCHWALD-Vinylierung von Phenothiazinen bisher nur mit einer kleinen Auswahl an Kupplungspartnern, allen voran dem 2-Bromstyrol, verwirklicht. Kristallstrukturdaten des erhaltenen Produkts lassen vermuten, dass die Retention der Konfiguration an der Doppelbindung bei der Verwendung von Styrolen ebenfalls zu Verbindungen mit geringer Orbitalüberlappung führt. Von einer Möglichkeit zur Kupplung  $\alpha, \beta$ -ungesättigter Substrate (MICHAEL-Systeme) wurde bislang noch nicht berichtet. Es erschien daher zweckmäßig, einen praktikablen Zugang zu dieser Klasse von Farbstoffen zu etablieren.

Die Aufklärung des Wechselspiels zwischen der Fluoreszenz und anderen, nicht-strahlenden Relaxationsprozessen sind bei *N*-akzeptorsubstituierten Thien-2-ylphenothiazinen von grundlegendem Interesse für die Weiterentwicklung der Chromophore. Ein Quenchen, d. h. eine deutliche Abnahme der Fluoreszenz innerhalb eines sonst aromatischen Chromophors, wird beispielsweise als Indiz für einen signifikanten Ladungsdichtetransfer gewertet.<sup>[113]</sup> Es ist deshalb lohnend, die elektronischen und chemischen Eigenschaften derartiger Systeme nach Möglichkeit eingehender zu betrachten.

## 2.7 Analytik am Festkörper und in Lösung: Methoden

**T**RIFFT elektromagnetische Strahlung auf einen Festkörper, so hängt die zustande kommende Wechselwirkung nicht nur von der Natur des bestrahlten Materials ab, sondern auch von der Wellenlänge und damit von der Energie der Strahlung. Auch die Zeitskala, auf der sich ein entsprechendes Experiment bewegt, wird durch die bei der Messung verwendete Strahlung definiert. Während die Fülle physikalischer Messmethoden mittlerweile nahezu das gesamte EM-Spektrum umfasst, werden im Folgenden die wichtigsten Messmethoden zur Charakterisierung von mesoporösen Festkörpern und ihrer organischen Komponenten vorgestellt. Die Ausführungen zur Theorie der Röntgenphotoelektronenspektroskopie sowie zur UV-VIS-Absorptions- und Emissionsspektroskopie wurden in leicht veränderter Form aus der Diplomarbeit des Autors übernommen. Zum besseren Verständnis werden insbesondere die elementaren Grundlagen der verschiedenen Spektroskopiearten rekapituliert. Genauere Informationen sind den bekannten Lehrbüchern der analytischen Chemie zu entnehmen. Über die konkrete Anwendung der hier zusammengefassten Analysemethoden im Rahmen dieser Arbeit informieren die enthaltenen Fachpublikationen des Autors.

### 2.7.1 Festkörper-Kernresonanzspektroskopie (MAS-NMR)

**W**ÄHREND sich die präparative Chemie hauptsächlich mit der gezielten Manipulation der Atomhülle, also der Elektronen, beschäftigt, spielt für die heutzutage wohl wichtigste Analysemethode des Chemikers, die Kernresonanzspektroskopie (eng. *nuclear magnetic resonance*, NMR), der Aufbau und das elektromagnetische Verhalten der Atomkerne eine zentrale Rolle. Betrachtet man einen beliebigen Atomkern, so besteht dieser aus sog. Baryonen (griech.: βαρύς, schwer), den Protonen und Neutronen. Jedes Proton bzw. Neutron ist seinerseits aus jeweils drei der kleinsten Elementarteilchen, den sog. Quarks, aufgebaut. Die für Protonen und Neutronen jeweils spezifische Kombination von up(u)- und down(d)-Quarks bestimmt so die Masse, die Ladung und den Spin eines jeden zusammengesetzten Kernteilchens. Aus der Gesamtzahl der Kernteilchen ergeben sich so die äußerlich wahrnehmbaren Eigenschaften der Atomkerne, von denen der Kernspin bei NMR-Spektroskopie eine entscheidene Bedeutung besitzt. An dieser Stelle wird nur auf die sog. Fermionen, d. h. Teilchen mit Spin  $S = 1/2$ , eingegangen, da sie neben dem vorhandenen Dipolmoment keine sog. magnetischen Multipolmomente besitzen und daher in der NMR-Spektroskopie von besonderem Interesse sind.

Der magnetische Dipol  $\mu$  eines Atomkerns mit dem Gesamtspin  $\mathbf{S}$  und der gyromagnetischen Konstante  $\gamma$  ist gegeben durch die Beziehung

$$\mu = \gamma \cdot \mathbf{S} = \gamma \cdot \hbar \cdot \sqrt{S \cdot (S + 1)} \quad (2.7)$$

$\mu$  lässt sich auch aus dem Magneton  $\mu_N$  und dem sog. LANDÉ-Faktor  $g$  des Kerns berechnen:

$$\mu = -g \cdot \mu_N \cdot \mathbf{S} \quad (2.8)$$

Das Magneton des Atomkerns und berechnet sich seinerseits gemäß

$$\mu_N = \hbar \cdot \frac{q_N}{2 \cdot m} \quad (2.9)$$

aus der Elementarladung  $q_N$  und der Ruhemasse  $m$  des Kerns. Der sog. LANDÉ-Faktor  $g$

$$g = \hbar \cdot \frac{\gamma}{\mu_N} \quad (2.10)$$

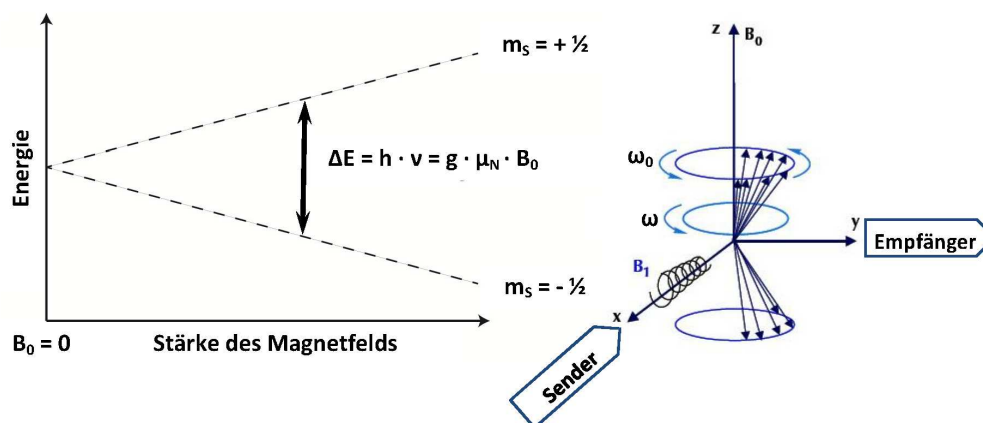
spiegelt das Verhältnis zwischen dem theoretisch zu erwartenden magnetischen Moment eines Teilchens mit reinem Bahn-Drehimpuls und dem tatsächlichen magnetischen Moment wieder. Letzteres ergibt sich aus der Kopplung von Bahn-Drehimpuls und Eigendrehimpuls (Spin). Das Vorzeichen des Landé-Faktors steht dabei für die Ausrichtung des magnetischen Moments im Vergleich zur Theorie.

Bestrahlt man eine in einem starken Magnetfeld befindliche Probe mit Radiowellen einer bestimmten Frequenz, der sog. Resonanzfrequenz oder LARMOR-Frequenz  $\omega_0$ , kommt es zu einer zeitweisen Veränderung der Spinzustände der die Strahlung absorbierenden Atomkerne. Dies ist möglich, weil durch Anlegen eines externen Magnetfeldes die energetische Entartung der Kernpinzustände aufgehoben wird (ZEEMAN-Effekt, vgl. Abb. 2.15).

Im einfachsten Fall, d. h. für einen Atomkern mit einem Gesamtspin von  $S = +1/2$ , existieren somit zwei unterscheidbare Zustände, deren energetische Differenz gemäß

$$\Delta E = h \cdot \nu = \hbar \cdot \omega_0 = \hbar \cdot \gamma \cdot \mathbf{B}_0 = g \cdot \mu_N \cdot \mathbf{B}_0 \quad (2.11)$$

lediglich von einer einzigen variablen Größe, nämlich der Stärke der magnetischen Induktion  $\mathbf{B}_0$  abhängt. Die bei Einstrahlung der LARMOR-Frequenz detektierbare Absorption ist die entscheidende Größe der Kernresonanzspektroskopie. Da die über verschiedenen Mechanismen wirkende Relaxation der Kernspins nach Anregung durch



**Abb. 2.15** Schematische Darstellung des ZEEMAN-Effekts (links) und des Messprinzips bei der NMR-Spektroskopie (rechts).  $\omega_0$  entspricht der LARMOR-Frequenz (Resonanzfrequenz) des angeregten Atomerns (Grafik: M. Hemgesberg).

einen Radiopuls ca.  $10^{-1} - 10^2$  s in Anspruch nimmt (vgl. Spin-Spin- und Spin-Gitter-Relaxation), zählt die NMR-Spektroskopie im Vergleich zu IR-, UV- und Röntgenspektroskopie zu den vergleichsweise langsamen Methoden. Bei Aufnahme eines NMR-Spektrums wird daher stets nur der statistisch gemittelte Zustand des betrachteten Systems abgebildet. Dennoch ist die NMR-Spektroskopie in den vergangenen Jahrzehnten zu einer unerlässlichen Hilfe bei der Strukturaufklärung von Molekülen und der Analyse von Reaktionsverläufen avanciert. Dies ist nicht zuletzt der kontinuierlichen Weiterentwicklung der Messgeräte und der analytischen Methoden, wie etwa der mehrdimensionalen oder der Durchfluss-NMR-Analyse, zu verdanken.

Bei der Festkörper-NMR-Spektroskopie (eng.: *solid state NMR*,<sup>[114]</sup> alternativ auch MAS-NMR für *magic angle spinning NMR*) handelt es sich um eine spezielle Variante der Kernresonanzspektroskopie, bei der die Probe zur Messung nicht im gelösten Zustand vorliegen muss. Durch schnelle Rotation einer im Verhältnis zur Senkrechten um den „magischen Winkel“ verkippten Probe werden die im Festkörper herrschenden anisotropen dipolaren Wechselwirkungen hinfällig. Dies beruht auf der Tatsache, dass derartige Wechselwirkungen mathematisch durch ein winkelabhängiges LEGENDRE-Polynom zweiter Ordnung

$$P_2(\cos\theta) = 0 \quad (2.12)$$

beschrieben werden. Die Bedingung

$$\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle = 0 \quad (2.13)$$

mit  $\theta$  als Winkel zwischen der Hauptachse der Wechselwirkung und dem externen Magnetfeld wird für  $\theta = \arctan(\sqrt{2}) = 54.74^\circ$  erfüllt. Daraus ergibt sich eine we-

sentlich geringere Linienbreite der NMR-Signale und eine drastisch bessere spektrale Auflösung im Vergleich zum statischen Fall. Voraussetzung für die Entkopplung der anisotropen Wechselwirkungen ist jedoch eine Rotationsrate, die über der kernspezifischen Polarisationsfrequenz liegt. Während diese Bedingung bei den heute üblichen Spektrometern mit Rotationsfrequenzen von bis zu 35 kHz für die meisten NMR-aktiven Kerne erfüllt ist, lassen sich bei  $^1\text{H}$ -NMR - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Experimenten bislang kaum Verbesserungen erzielen. Da bei der MAS-Methode lediglich anisotrope Wechselwirkungen entfallen, die mathematisch einer Störungstheorie erster Ordnung genügen, können bei einem Vielfachen der Rotationsfrequenz z. T. Seitenbanden geringerer Intensität auftreten, die durch Störungsterme höherer Ordnung verursacht werden. Im Falle von Kieselgelen und Hybridmaterialien sind jedoch insbesondere die  $^{13}\text{C}$ -NMR - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR -Spektren für die Charakterisierung der untersuchten Feststoffe von Bedeutung. Seitenbanden sind zudem verhältnismäßig leicht von den eigentlichen NMR-Signalen zu unterscheiden.

Wie auch im Falle einer gelösten Probe werden die Signale eines MAS-NMR-Spektrums in Bezug zu einer zuvor definierten Referenzverbindung gesetzt. Letztere ist vom betrachteten Atomkern abhängig und dient der „Eichung“ des Spektrometers bei der Messung eines bestimmten Atomkerns (z. B. Referenzierung des MAS- $^{13}\text{C}$ -NMR -Spektrums auf die Signale des Adamantans). Im Gegensatz zum Flüssigphasen-NMR ergeben sich beim MAS-NMR allerdings Abweichungen von den üblichen Messungen. Durch Kreuzpolarisation (eng. *cross-polarization*, CP) lässt sich bei der MAS-NMR-Spektroskopie beispielsweise die Signalstärke eines betrachteten Atomkerntypus verbessern. Grundlage dieser Messtechnik ist die Harmonisierung der Spinpräzession zweier unterschiedlicher Atomkerne durch Abstimmung der Radiofrequenzfelder für beide Kerntypen. Wird hierbei die sog. HARTMANN-HAHN-Bedingung

$$\gamma_x \cdot \mathbf{B}_{0,x} = \gamma_y \cdot \mathbf{B}_{0,y} \quad (2.14)$$

erfüllt, so wird ein Teil der Spinpolarisation des im Überschuss vorhandenen Atomkerns über die dipolare Kopplung auf den in hoher Verdünnung vorliegenden, zweiten Atomkern (z. B.  $^{13}\text{C}$ -Isotope) übertragen, was zu einer deutlich erhöhten Signalintensität für diesen Kern führt.

Mit Hilfe der unterschiedlichen Messmethoden erschließen sich aus einem Festkörper-NMR-Spektrum weitreichende Informationen, z. B. zur Zusammensetzung des Festkörpers sowie zur Koordinationsgeometrie der darin enthaltenen Atome.

### 2.7.2 Elektronenspin-Resonanzspektroskopie (ESR)

Die Elektronenspinresonanz (eng. *electron paramagnetic resonance*, EPR)<sup>[114–116]</sup> ist ein der Kernspinresonanz nahe verwandtes Phänomen und kann in ähnlicher Weise zur Charakterisierung von Hybridmaterialien, Übergangsmetallkomplexen etc. eingesetzt werden. Da die ESR-Spektroskopie auf paramagnetische Verbindungen, also Moleküle mit einem oder mehreren ungepaarten Elektronen beschränkt ist, ergibt sich jedoch eine deutlich geringere Anwendungsbreite als bei der NMR-Spektroskopie, die sich insbesondere für diamagnetische Verbindungen eignet. Durch Markierung ansonsten diamagnetischer Moleküle mit ESR-aktiven Sonden, z.B. organischen Nitroxiden, finden sich jedoch zunehmend Anwendungen in der alltäglichen chemischen Analytik. Die Empfindlichkeit von NMR-Messungen ist aufgrund des durch die Boltzmann-Statistik

$$\frac{n_{\alpha}}{n_{\beta}} = e^{\left(-\frac{\Delta E}{k_B \cdot T}\right)} \quad (2.15)$$

gegebenen, sehr kleinen Unterschieds der Populationsdichten ( $n_{\alpha}$  bzw.  $n_{\beta}$ ) der unterschiedlichen Spinzustände limitiert. Da Elektronen jedoch wesentlich besser polarisierbar sind als Protonen, lässt sich bei der ESR-Spektroskopie eine höhere Magnetisierung des untersuchten Systems erreichen ( $\mathbf{M} \propto \gamma_e^2$ ). Dieser Umstand erlaubt eine hochempfindliche und selektive Charakterisierung nanoskaliger Systeme. NMR und ESR bilden somit zueinander komplementäre Analysemethoden.

In Analogie zu den in [Abschnitt 2.7.1](#) eingeführten Gleichungen gilt für den strahlungsangeregten Spinübergang eines Elektrons im Magnetfeld

$$\Delta E = \hbar \cdot \omega_0 = g \cdot \beta_e \cdot \mathbf{B}_0 \quad (2.16)$$

$\beta_e$  entspricht hier dem magnetischen Moment des Elektrons

$$\beta_e = \hbar \cdot \frac{q_e}{2 \cdot m_e} \quad (2.17)$$

und wird als kleinstmögliches magnetisches Moment auch als Bohrsches Magneton bezeichnet. Für das Elektron beträgt  $g \approx 2.0023$ . Bei der experimentellen Umsetzung der ESR-Spektroskopie ist erneut die Larmor-Frequenz

$$\omega_0 = \hbar \cdot \gamma_e \cdot \mathbf{B}_0 = -\frac{g \cdot e}{2 \cdot m_e} \cdot \mathbf{B}_0 \quad (2.18)$$

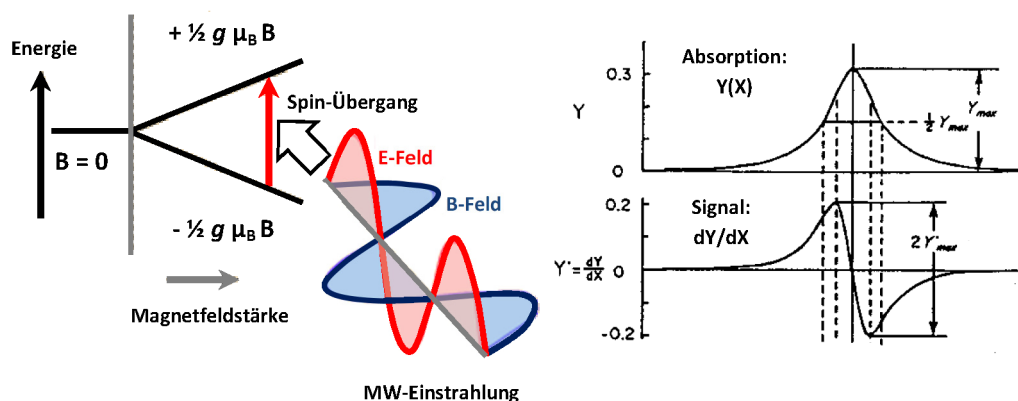
relevant, die von der magnetischen Feldstärke abhängt. Während bei der NMR-Spektroskopie Feldstärken von über 10 T keine Seltenheit sind, reichen bei einer ESR-Messung Feldstärken zwischen 0.1 T und 1.5 T aus.  $\omega_0$  beschreibt die Frequenz der



Präzession des elektronischen Drehimpulses um die Richtung des externen Magnetfeldes. Diese Präzession erzeugt ihrerseits ein sich periodisch änderndes Magnetfeld, welches prinzipiell mit Hilfe der Absorption oszillierender Mikrowellenstrahlung (MW) detektiert werden kann. Hierzu muss die Resonanzbedingung

$$\omega_0 = \omega_{mw} \quad (2.19)$$

erfüllt werden. Da es schwierig ist, eine in weiten Grenzen durchstimmbare Mikrowellenquelle zu konstruieren, wird bei der ESR-Messung im Gegensatz zum NMR-Experiment nicht die Einstrahlungsfrequenz, sondern die Stärke des Magnetfeldes moduliert. Im CW-Messmodus (eng. *continuous wave*), der standardmäßig bei ESR-Untersuchungen eingesetzt wird, erfolgt die MW-Anregung durch Strahlung unterschiedlicher Frequenz in Abhängigkeit von der elektronischen Wechselwirkung, die betrachtet werden soll. Bei der für diese Arbeit relevanten Elektron-ZEEMAN-Wechselwirkung werden gewöhnlich MW-Frequenzen im X-Band (9.5 GHz), Q-Band (36 GHz) oder W-Band (95 GHz) eingesetzt, während Fein- und Hyperfeinstrukturuntersuchungen geringere Anregungsenergien besitzen. Wegen des Einflusses der thermischen Energie können hochauflösende ESR-Messungen nur bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden. Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses wird bei der ESR-Messung eine sinusartig modulierte MW-Diode als Detektor verwendet, was dazu führt, dass anstelle des eigentlichen Absorptionssignals dessen erste Ableitung ausgegeben wird (vgl. Abb. 2.16).



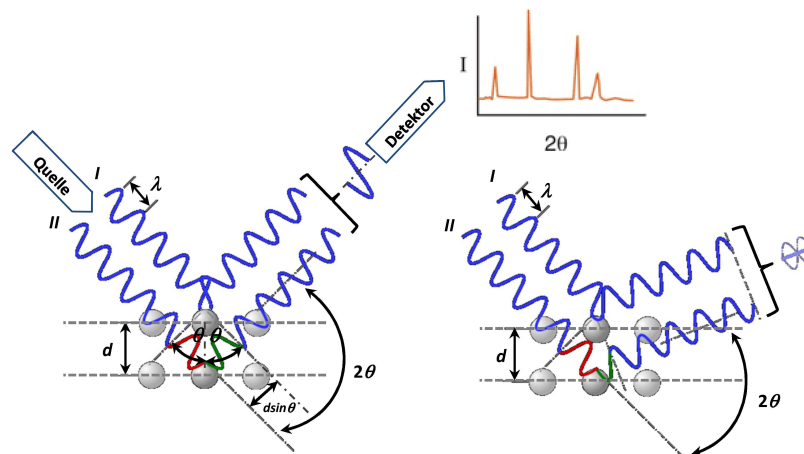
**Abb. 2.16** MW-Anregung des Spinübergangs bei der ESR-Spektroskopie (links) und Zusammenhang zwischen detektierter Absorption und ausgegebenem Signal (rechts) (Grafik: M. Hemgesberg).

Die mathematische Betrachtung der Anregungs- und Relaxationsprozesse bei der NMR- wie auch der ESR-Spektroskopie beruht im einfachsten Falle auf der Lösung der BLOCHSchen Gleichungen für den stationären Zustand, auf die an dieser Stelle nur verwiesen sei. Auch auf die quantenmechanische Beschreibung der verschiedenen, mit-

tels ESR detektierbaren Phänomene sei hier nur hingewiesen. Weitere Informationen zu den Hintergründen und der praktischen Anwendung der ESR-Spektroskopie sind der Fachliteratur zu entnehmen.

### 2.7.3 Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD)

BEI der Röntgenpulverdiffraktometrie<sup>[117,118]</sup> handelt es sich um eine häufig verwendete Methode zur zerstörungsfreien Bestimmung der strukturellen Eigenschaften polykristalliner Feststoffe. Diffraktogramme können sowohl in Reflexion als auch in Transmission aufgenommen werden, jedoch wird an dieser Stelle vor allem auf den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Messaufbau eingegangen. Hierbei wird die auf dem rotierenden Probenhalter verteilte Substanz unter einem definierten Winkel durch eine einstellbare Apertur mit monochromatischem Licht aus einer Röntgenquelle, meist einem Cu-K<sub>α</sub>-Strahler, bestrahlt (DEBEYE-SCHERRER-Messaufbau). Die Röntgenstrahlung dringt in die obersten atomaren Schichten des Festkörpers ein und wird an den Atomen der *hkl*-Ebenen, die durch die entsprechenden Miller-Indizes definiert sind, gebeugt. Die inelastische Streuung der Strahlung an den Gitterplätzen führt zu einer Interferenzerscheinung, die ihrerseits mit Hilfe eines CCD-Detektors registriert wird. Abb. 2.17 verdeutlicht die Wechselwirkung der Röntgenstrahlung mit den atomaren Schichten des analysierten Festkörpers.



**Abb. 2.17** Wechselwirkung zwischen Röntgenstrahlung und den Kristallebenen eines Festkörpers bei der XRD-Messung: konstruktive ( $n\lambda = d\sin\theta$ , links) und destruktive Interferenz ( $n\lambda \neq d\sin\theta$ , rechts) (reproduziert<sup>[119]</sup>).

Eine konstruktive Interferenz der emittierten Strahlung tritt immer dann auf, wenn die sog. BRAGG-Bedingung erfüllt ist:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad (2.20)$$

Bei einer gegebenen Wellenlänge  $\lambda$  der einfallenden Strahlung, einer festen Beugungsordnung  $n$ , und einem konstanten Abstand  $d_{hkl}$  zwischen zwei Kristallebenen innerhalb des Festkörpers ist die Erfüllung der BRAGG-Gleichung somit nur vom Einfallswinkel  $\theta$  (eng.: *glancing angle*) abhängig, welcher im Rahmen einer Messung kontinuierlich verändert wird. Die sich durch die konstruktive bzw. destruktive Interferenz der gestreuten Strahlung einstellenden Intensitätsschwankungen werden in einem Pulverdiffraktogramm festgehalten. Eine möglichst große Anzahl an in der Probe enthaltenen Kristalliten mit jeweils zufälliger Orientierung gewährleistet dabei, dass alle Signalintensitäten entsprechend abgebildet werden.

Obwohl mesoporöse (Organo-)Silika meist in amorphen Modifikationen vorliegen und daher keine molekulare Nahordnung aufweisen, gewinnt man bei Einfallswinkeln von  $5^\circ \leq \theta \leq 20^\circ$  wesentliche Informationen über die Fernordnung der Materialien. Die XRD-Daten lassen auch Rückschlüsse auf strukturelle Parameter wie Wandstärke und Porengröße zu. Da jede kristalline Substanz ein charakteristisches XRD-Muster besitzt, ermöglicht die Zuordnung der einzelnen Reflexe auch den Vergleich verschiedener Festkörperstrukturen eines Materials, wie z. B. die Unterscheidung zwischen den  $\text{TiO}_2$ -Modifikationen Anatas und Rutil. Auf die Bedeutung der Indizes  $h$ ,  $k$  und  $l$  in der Praxis wird im folgenden Abschnitt noch genauer eingegangen.

#### 2.7.4 Miller-Indizes

MÖCHTE man aus einem Röntgenpulverdiffraktogramm oder Beugungsmuster Informationen über den dreidimensionalen Aufbau des analysierten Festkörpers gewinnen, so spielen hierbei die sog. MILLER-Indizes  $h$ ,  $k$  und  $l$  eine entscheidende Rolle.  $hkl$ -Tripel erlauben die eindeutige Zuordnung eines Reflexes im Pulverdiffraktogramm zur ihm entsprechenden Kristallebene. Die Koordinaten  $h$ ,  $k$  und  $l$  bezeichnen einen Punkt bzw. Ortsvektor im reziproken Raum des Kristallgitters und beschreiben dadurch die Orientierung einer bestimmten Kristallebenenschar bezüglich der Einheitszelle des Kristalls. Aus einer Kristallebene, welche die Achsen der durch die Vektoren  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ , und  $\mathbf{c}$  aufgespannten Einheitszelle in den Punkten

$$A\left(\frac{a}{h}, 0, 0\right), B\left(0, \frac{b}{k}, 0\right), C\left(0, 0, \frac{c}{l}\right) \quad (2.21)$$

relativ zum Ursprung schneidet, werden durch Translation alle weiteren Ebenen mit dem gleichen  $hkl$ -Tripel erzeugt. Daraus geht hervor, dass für Ebenen, die durch höhere MILLER-Indizes beschrieben werden, der Abstand zwischen den Ebenen abnimmt und somit mehr Kristallebenen pro Einheitszelle vorhanden sind. Da jedes der in der

Kristallografie bekannten 14 sog. BRAVAIS-Gitter eine andere Symmetrie aufweist, gelten für die Beziehung zwischen dem Abstand der Ebenen, den MILLER-Indizes und den Zellparametern jeweils spezielle Gleichungen, auf die an dieser Stelle nur hingewiesen sei. Im einfachsten Falle, d. h. für eine kubische Elementarzelle, lässt sich der einzige unabhängige Zellparameter  $a$  einfach aus dem Abstand der Atomlagen und den jeweiligen MILLER-Indizes wie folgt berechnen:

$$a = \sqrt{Q^2} \cdot d_{hkl} = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \cdot d_{hkl} \quad (2.22)$$

$Q^2$  ist hierbei identisch mit der Beugungsordnung  $n$ , die sich somit für jede Kristallebene aus der Summe der Quadrate ihrer MILLER-Indizes ergibt. Abb. 2.18 illustriert zum einen die Zuordnung der MILLER-Indizes zu verschiedenen Kristallebenen in einem kubisch-primitiven Gitter; zum anderen sind die verschiedenen Typen von BRAVAIS-Gittern dargestellt.

Zusätzlich zur BRAGG-Bedingung (2.20) gelten für nicht-primitive Kristallgitter mit niedrigerer Symmetrie Auswahlregeln, mit deren Hilfe das Ausbleiben sog. verbotener Reflexe erklärt werden kann. Physikalisch betrachtet ist das Fehlen solcher Reflexe im Pulverdiffraktogramm auf die phasenverschobene Beugung an zusätzlichen Gitterplätzen zurückzuführen.

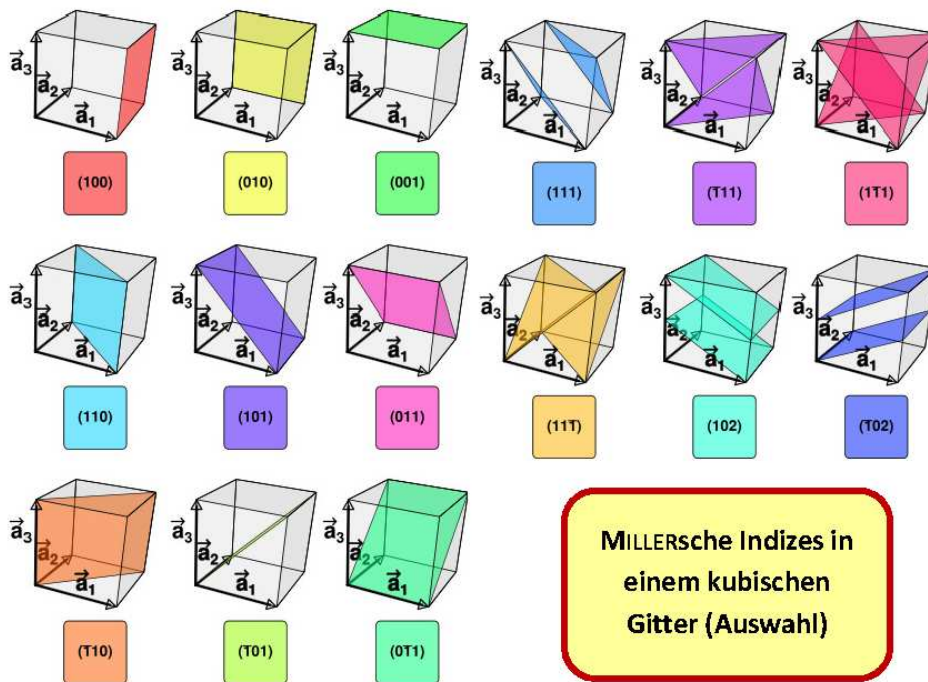


Abb. 2.18 Auswahl von MILLER Indizes in einem kubischen Gitter (oben) und Übersicht über die BRAVAIS-Gittertypen (unten) (reproduziert<sup>[119,120]</sup>).

### 2.7.5 Elektronenmikroskopie im Vergleich: SEM und TEM

ENTSPRECHEND den in [Abschnitt 2.7.3](#) und [2.7.4](#) gemachten Ausführungen werden auch Elektronen, die gemäß dem DE BROGLIE-Wellen-Teilchen-Dualismus als Strahlung mit diskreter Wellenlänge und Energie aufgefasst werden können, an den Gitterebenen eines kristallinen Festkörpers jeweils unterschiedlich gestreut oder gebeugt. Im Falle sehr dünner Proben dominieren diese Phänomene im Vergleich zur Absorption. Ein Transmissionselektronenmikroskop (eng. *transmission electron microscope*, TEM) ermöglicht es, die Wechselwirkung dünner Materialschichten mit einem fokussierten Elektronenstrahl zu untersuchen.<sup>[121]</sup> Die Elektronen werden zur Analyse der Probe mit Hilfe eines elektromagnetischen Feldes im Vakuum auf hohe Energien beschleunigt. Obwohl Beschleunigungsspannungen typischerweise im Bereich von 80 keV bis 400 keV liegen können, werden für anorganische Proben allgemein Energien von  $\geq 200$  keV verwendet. Die erhaltenen Beugungsmuster und deren Kontrastverhältnisse liefern über mathematische Transformationen einerseits visuelle Daten, andererseits aber auch Informationen über die Orientierung der Kristallebenen und somit über den molekularen Aufbau des betrachteten Festkörpers. TEM-Aufnahmen sind eine mittlerweile gängige Methode zur Strukturbestimmung sowohl kristalliner als auch amorpher Substanzen. Mit Hilfe sehr stark beschleunigter Elektronen ist es bereits gelungen, TEM-Aufnahmen mit atomarer Auflösung (ca. 0.1 nm) zu erhalten (eng. *high resolution TEM*, HR-TEM) und somit die Struktur z. T. sehr komplexer Festkörper eindeutig aufzuklären.

An einem Rasterelektronenmikroskop (eng. *scanning electron microscope*, SEM) lassen sich Proben wesentlich schneller analysieren, da hier im Gegensatz zum TEM die aufwändige Probenpräparation, also das Herstellen der sehr feinen TEM-Lamelle, entfällt. Da nicht in Transmission gemessen wird, werden beim SEM vor allem die durch die Einwirkung des Primärelektronenstrahls erzeugten Sekundärelektronen detektiert. Mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops wird insbesondere die Topografie einer Probe, also deren Oberflächenstruktur, untersucht. Obwohl beim SEM hohe Auflösungen von bis zu wenigen Nanometern möglich sind, werden SEM und TEM bei der Charakterisierung mesoporöser Materialien meist ergänzend eingesetzt.

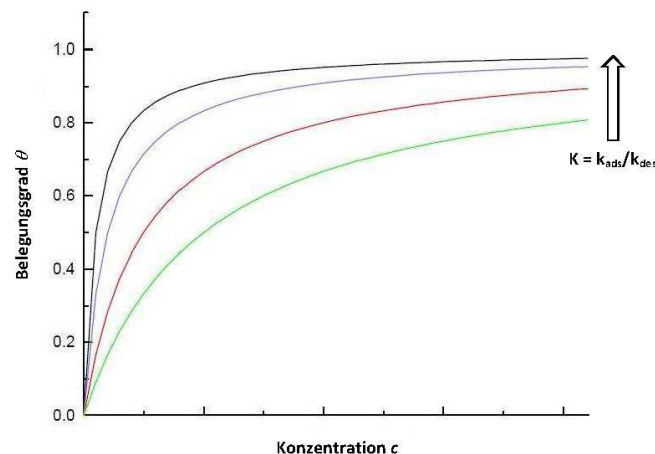
### 2.7.6 Auswertung von Sorptionsisothermen nach Brunnauer-Emmet-Teller (BET)

Die Messung von Gassorptionsisothermen hat sich als gängiges Verfahren zur Bestimmung der sog. spezifischen Oberfläche  $S_{\text{BET}}$  eines porösen Festkörpers etabliert. Durch mathematische Auswertung der druckabhängigen Adsorption bzw. Desorption eines bestimmten Gases lassen sich Informationen wie die Art der Porosität sowie das Verhältnis zwischen Mikro- und Makroporen im Material erhalten. Aufgrund der geringen intermolekularen Wechselwirkungen werden für die Messung von Sorptionsisothermen stets Inertgase wie Stickstoff oder Argon, seltener auch Krypton oder Xenon verwendet.

Physisorptionsprozesse<sup>[122]</sup> lassen sich im einfachsten Falle, wie etwa bei der Belegung einer idealen Oberfläche durch eine Adsorbat-Monolage bis zur vollständigen Bedeckung, mit Hilfe der LANGMUIR-Isotherme

$$\theta(p, T) = \left( \frac{K \cdot p_i}{1 + K \cdot p_i} \right) \quad (2.23)$$

beschreiben. Abb. 2.19 verdeutlicht den Verlauf der LANGMUIR-Isothermen für verschiedene Werte der Gleichgewichtskonstanten  $K$ , d. h. dem Quotienten von Adsorptions- und Desorptionsrate.



**Abb. 2.19** Verlauf der LANGMUIR-Isothermen für verschiedene Werte von  $K = k_{\text{ads}}/k_{\text{des}}$  (reproduziert<sup>[123]</sup>).

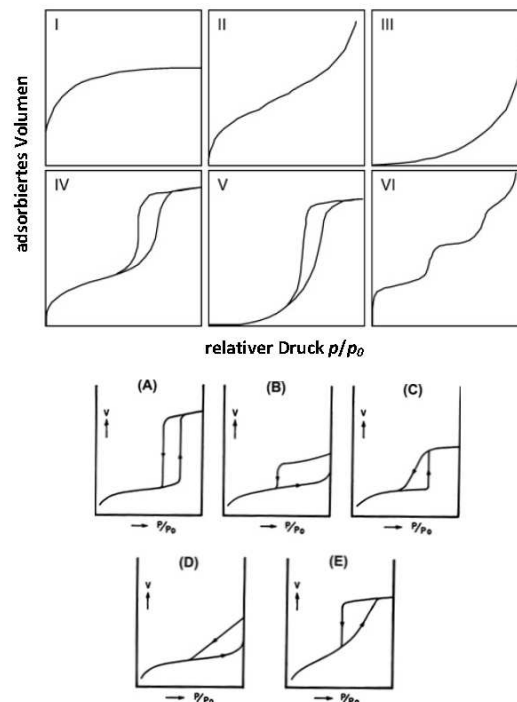
Für geringe Drücke oder Konzentrationen ist diese Isotherme identisch mit der HENRY-Isothermen

$$\theta(p, T) = K_{\text{H}} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (2.24)$$

welche die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit beschreibt. Da das Adsorptions- und das Desorptionsverhalten von Gasen gemäß der VAN'T HOFFSchen Beziehung

$$K = K_{\infty} \cdot e^{\frac{-\Delta E_{ads}}{R \cdot T}} \quad (2.25)$$

eine Temperaturabhängigkeit aufweisen, muss die Sorptionsmessung isotherm durchgeführt werden. In Abhängigkeit von der Porosität des betrachteten Festkörpers existieren verschiedene Sorptionsisothermen (vgl. Abb. 2.20, oben). Zusätzlich beeinflussen die Porengeometrie und das Ausmaß der Verbindungen zwischen den einzelnen Poren die Aufnahme- sowie die Abgabecharakteristik eines porösen Materials, was sich in verschiedenen Formen der Hysterese äußert (vgl. Abb. 2.20, unten). Dies beruht auf der Tatsache, dass der thermodynamische Zustand eines adsorbierten Gases sich bei nur minimaler Veränderung der äußeren Bedingungen, wie etwa des Drucks, teilweise schlagartig destabilisieren kann.



**Abb. 2.20** Verschiedener Sorptionsisothermen (oben) und mögliche Formen von Hysterese gemäß IUPAC (unten). Man unterscheidet Isothermen für (I) mikroporöse Stoffe; (II) Aggregate mit geringer Porosität; (III) makroporöse Festkörper; (IV/V) mesoporöse Stoffe; (VI) selten beobachtete Mehrschichtadsorption. Entsprechend gilt für die Einteilung der Hysteresen: (A) isolierte, gleichförmige Poren; (B) vernetzte Poren variabler Form; (C/D/E) schlitzförmige Poren jeweils unterschiedlicher Größe (reproduziert<sup>[124,125]</sup>).

Die von BRUNNAUER, EMMET und TELLER eingeführte Gleichung ermöglicht es, aus experimentellen Daten die spezifische Oberfläche eines Materials, das mit mehreren Lagen Adsorbat bedeckt ist, abzuleiten.<sup>[126]</sup> Der Methode liegt die Vorstellung zugrunde,



dass jede Monolage eines Adsorbates ihrerseits als neue Oberfläche für weitere Sorptionsprozesse anzusehen ist. Dabei wird die vereinfachende Annahme getroffen, dass die Oberfläche flach, energetisch einheitlich und vollständig bedeckt sei und die Adsorptionenthalpie auch bei Ausbildung weiterer Monolagen konstant bleibe. Gemäß der linearen Form der BET-Gleichung

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{n \cdot \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{n_m \cdot C} + \frac{1-K}{n_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (2.26)$$

lässt sich aus dem linearen Bereich bei niedrigen  $p/p_0$ -Werten die spezifische Oberfläche

$$S_{\text{BET}} = N_A \cdot n_m \cdot \sigma \quad (2.27)$$

aus der AVOGADRO-Konstanten  $N_A$ , der Kapazität der Monolage  $n_m$  und der pro Molekül belegten Fläche  $\sigma$  berechnen. Da sich die BET-Methode sich im Allgemeinen nur auf rein meso- und makroporöse Festkörper anwenden lässt, muss die spezifische Oberfläche von Materialien mit einem signifikanten Anteil an Mikroporen stets unter Vorbehalt betrachtet werden. Für rein mikroporöse Festkörper empfiehlt sich die Verwendung speziell hierfür entwickelter analytischer Isothermen, wie etwa der HORVATH-KAWAZOE(HK)- oder der KRUK-JARONIEC-SAYARI (KJS)-Isotherme.<sup>[127,128]</sup> Alternativ ist auch eine Betrachtung mittels Dichtefunktional-Theorie (DFT) oder mit Hilfe vergleichender Ansätze möglich.<sup>[129]</sup> Die experimentelle Bestimmung von Sorptionsisothermen bildet die Grundlage für die im Folgenden dargestellte Ableitung der Porengrößenverteilung.

### 2.7.7 Herleitung und Aussagekraft der Porenradienverteilung (PSD)

ZUR Herleitung der Porengrößenverteilung (eng. *pore size distribution*, PSD) eines (meso-)porösen Festkörpers ist es zunächst wichtig, den Zusammenhang zwischen der nur rechnerisch zugänglichen PSD und der experimentell bestimmbar Sorptionsisotherme zu kennen. Gemäß der klassischen Theorie entspricht die PSD dem Gewichtungsfaktor, durch den sich die experimentell bestimmte Isotherme von einer theoretischen Isotherme, die unter Annahme einer identischen Porengeometrie berechnet wurde, unterscheidet:

$$N_{\text{exp}}(x) = \int_{R_{\text{min}}}^{R_{\text{max}}} N_{\text{theor}}(r, x) \cdot \text{PSD}(r) dr \quad (2.28)$$

Die größte Herausforderung beim Auffinden einer beliebigen Porengrößenverteilung ist somit die mathematisch korrekte Beschreibung der theoretischen Sorptionsisotherme. Im einfachsten Falle wird bei obiger Betrachtung von einem System isolierter Poren mit dem Radius  $r_p$  ausgegangen, von denen jede einzelne entsprechend der KELVIN-Gleichung

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2 \cdot \gamma \cdot V_M}{r_c \cdot R \cdot T} \cdot \cos \theta \quad (2.29)$$

bei einem bestimmten Wert von  $p/p_0 = x$  mit einer Adsorbatschicht der Dicke  $t = f(x)$  bedeckt ist.  $\gamma$  ist dabei die Oberflächenspannung des Adsorbats auf der gekrümmten Porenoberfläche,  $V_M$  das molare Volumen des Adsorbats und  $r_c = r_p - t$  der Kernradius der Pore.  $\theta$  ist ein geometrischer Parameter und bezeichnet den Winkel zwischen Porenwand und der Porengrenzfläche. Damit ist die KELVIN-Gleichung nicht für alle Porengeometrien in gleichem Maße gültig, sie kann jedoch sphärische, schlitzförmige und insbesondere zylindrische Poren ( $\theta = 90^\circ \Rightarrow \cos \theta = 1$ ) angewendet werden und liefert in diesen Fällen eine gute Beschreibung des Verhältnisses zwischen dem Dampfdruck über einer ebenen und einer gekrümmten Fläche. Mit steigendem Wert von  $p/p_0$  kommt es zur Kapillarkondensation des Adsorbats, wobei Poren mit kleinem Durchmesser sich zuerst füllen. Am Ende des Adsorptionsvorganges ( $p/p_0 = 1$ ) sind alle Poren mit Flüssigkeit gefüllt.

Die von BARRET, JOYNER und HALLENDÄ (BJH) eingeführte Methode<sup>[130]</sup> verwendet die zuvor dargestellten Grundlagen, indem unter Annahme einer zylindrischen Geometrie über das PSD-gewichtete Volumen aller Poren aufsummiert wird:

$$N_{exp}(x) = \int_{r_{min}}^{\infty} \pi \cdot r_c^2 \cdot PSD(r) dr = \int_{r_{min}}^{\infty} \pi \cdot (r_p - t)^2 \cdot PSD(r) dr \quad (2.30)$$

Diese Gleichung kann mit Hilfe eines rekursiven Algorithmus für beliebige Werte von  $p/p_0$  gelöst werden, so dass sich letztendlich auch die gesuchte Porengrößenverteilung ergibt. Für die Berechnung der PSD wird im allgemeinen der Desorptionszweig der Isothermen herangezogen, da hier von einem stabileren Ausgangszustand ausgegangen werden kann. Entsprechend der unterschiedlichen Porengeometrien einer Vielzahl mesoporöser Materialien wurden in der Vergangenheit beträchtliche Anstrengungen unternommen, experimentelle Sorptionsisothermen durch verbesserte BET-Modelle oder DFT-Rechnungen korrekt abzubilden. Diese mathematischen Modelle werden kontinuierlich weiterentwickelt und ermöglichen z. T. sehr genaue Aussagen über die Porosität eines Feststoffs.

### 2.7.8 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

**T**HERMOGRAVIMETRIE (TG) bezeichnet die kontrollierte, schrittweise Verbrennung eines Materials zu analytischen Zwecken. Eine organisch-anorganische Probe von zuvor exakt bestimmtem Gewicht wird in der Probenkammer in Gegenwart einer Atmosphäre aus synthetischer Luft oder Inertgas mit einer definierten Heizrate so lange erwärmt, bis alle organischen Anteile verbrannt bzw. in Form flüchtiger Stoffe aus dem Festkörper entwichen sind. Die gleichzeitige Aufzeichnung der Gewichtsabnahme und des Wärmeflusses erlaubt präzise Aussagen über die thermische Belastbarkeit des Materials bzw. seiner einzelnen Anteile. So lassen sich endotherme Prozesse (Desorption, Gas-Festkörper-Reaktionen, magnetische Übergänge) einem positiven Wärmefluss, exotherme Prozesse (Adsorption, Oxidation) hingegen einem negativen Wärmefluss zuordnen. Ein Vergleich mit der chemischen Zusammensetzung der Probe ermöglicht anschließend die Korrelation der einzelnen Gewichtsanteile mit den beim Aufheizen der Probe ablaufenden Vorgängen. Im Rahmen der Charakterisierung mesoporöser Materialien kann beispielsweise mit Hilfe einer TG-Messung der Anteil des Templats in der Probe bestimmt und ein materialschonendes Kalzinationsverfahren entwickelt werden. In speziellen Fällen, wie etwa bei der Untersuchung heterogen fixierter Übergangsmetallkomplexe, lassen sich mittels gekoppelter Thermogravimetrie-Massenspektrometrie (TGA-MS) auch Aussagen über das „Ausbluten“ des Katalysators und ggf. gebildete Nebenprodukte machen. Die TG findet heutzutage standardmäßig auch bei der Analyse hybrider Materialien, wie PMOs und MOFs, Verwendung, und sie erlaubt es, die teils erstaunlichen physikalischen Eigenschaften dieser relativ jungen Verbindungsklassen verhältnismäßig einfach und doch eindrucksvoll zu demonstrieren.

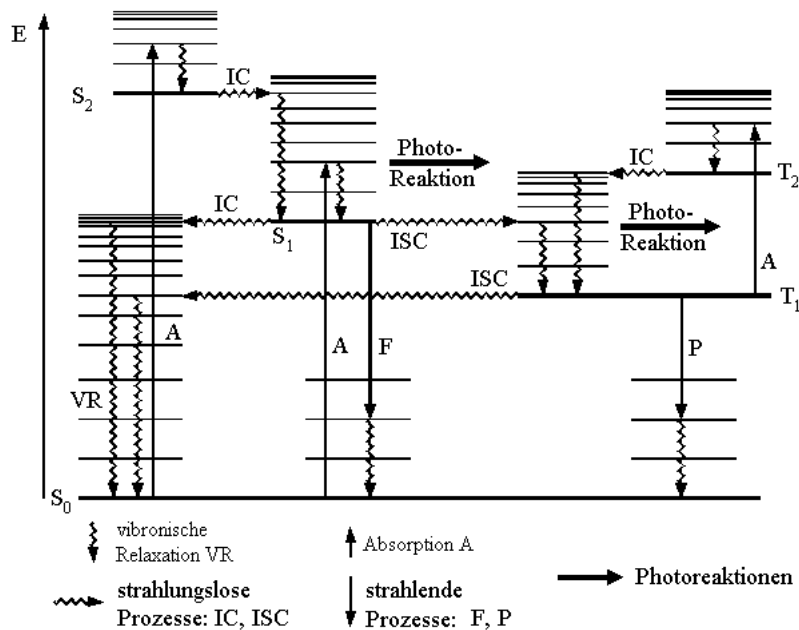
### 2.7.9 UV-VIS Absorptions- und Emissionspektroskopie

**D**IE elektronische Anregung von Molekülen durch UV- und sichtbares Licht lässt sich mit Hilfe des von JABLONSKI eingeführten Termschemas verstehen. Ein Term steht hierbei synonym für einen diskreten energetischen Zustand innerhalb des Potentialtopfes eines in erster Näherung harmonischen molekularen Oszillators. Solche energetischen Zustände werden quantenmechanisch als Wahrscheinlichkeitsdichten eines Elektrons innerhalb eines definierten Volumens aufgefasst. Sie sind durch die sog. Eigenfunktionen, d. h. die Lösungen der SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.31)$$

mit  $\Psi$  als Wellenfunktion,  $\hat{H}$  als HAMILTON-Operator und  $E$  für die entsprechenden Energien, beschrieben. Ein Termschema, wie es in [Abb. 2.21](#) gezeigt ist, ermöglicht es,

die Abfolge der elektronischen Terme eines Atoms bzw. Moleküls und die sich daraus ergebenden Möglichkeiten der vibronischen An- und Abregung visuell nachzuvollziehen, ohne genauer auf die zugehörige Wellenfunktion bzw. deren Lösung eingehen zu müssen. Die Rotationsniveaus als Feinstruktur der Schwingungszustände sind in kondensierter Phase in der Regel nicht detektierbar und daher im dargestellten Diagramm vernachlässigt.



**Abb. 2.21** JABLONSKI-Termschema (IC = internal conversion, ISC = inter-system-crossing, F = Fluoreszenz, P = Phosphoreszenz) (reproduziert<sup>[131]</sup>).

Durch Absorption von Energie, beispielsweise Licht, ändert sich die elektronische Beschaffenheit des betrachteten Systems: es geht von einem energetisch niedrig liegenden vibronischen Zustand, z. B. dem  $v_0$ -Niveau des Singulett-Grundzustands  $S_0$ , in einen energetisch angeregten Zustand  $S_{n=1,2,\dots}$  über. Der Übergang erfolgt dabei gemäß dem FRANCK-CONDON-Prinzip stets senkrecht zum Ausgangsniveau zwischen den teilweise überlappenden Wellenfunktionen der Zustände  $S_0$  und  $S_n$ . Die Kerngeometrie bleibt, im Gegensatz zur Elektronenhülle, praktisch unverändert (sog. BORN-OPPENHEIMER-Näherung). Nach einer für das jeweilige System charakteristischen Zeit kehrt das Atom oder Molekül in den Grundzustand zurück, indem es die aufgenommene Energie wieder abgibt. Dies geschieht meist durch thermische Relaxation, d. h. die Lichtenergie wird über Molekülschwingungen und intermolekulare Austauschprozesse, z. B. mit der Gefäßwand, in Wärme überführt. Neben der strahlungslosen Relaxation sind für die hier diskutierten Moleküle jedoch insbesondere die Prozesse, bei denen erneut Strahlung emittiert wird, von Interesse. [Abb. 2.22](#) vermittelt einen graphischen Eindruck vom FRANCK-CONDON-Prinzip (FCP) und dem Wechsel-



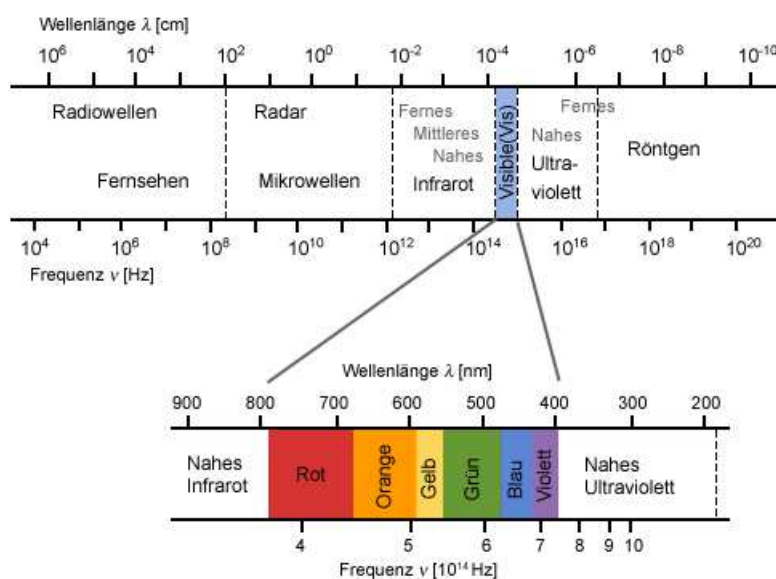


Abb. 2.23 Übersicht über das EM-Spektrum (reproduziert<sup>[133]</sup>).

Um Licht effizient absorbieren zu können, müssen die jeweiligen elektronischen Übergänge zwischen energetisch unterschiedlich hoch liegenden Orbitalen quantenmechanisch erlaubt sein. Spin- oder symmetrieverbotene Übergänge lassen sich auf Grund der Spin-Bahn-Kopplung, die vor allem bei schweren, elektronenreichen Elementen an Bedeutung gewinnt, in den UV-VIS-Spektren der entsprechenden Verbindungen zwar nachweisen, die Intensität der mit ihnen korrelierenden Absorptionsbanden ist im Allgemeinen aber sehr viel geringer als die der erlaubten Übergänge. Dementsprechend unterscheiden sich die molaren Extinktionskoeffizienten für die verschiedenen Anregungsprozesse um mehrere Größenordnungen. Eine detaillierte Interpretation von Absorptions- und Emissionsspektren setzt zudem die genaue Kenntnis der Einwirkung von Solvenseffekten etc. voraus. Auch die Zustandsverteilung der Moleküle über alle verfügbaren Energieniveaus, wie sie mit Hilfe der klassischen BOLTZMANN-Statistik beschrieben wird, kann spektrale Parameter wie etwa Linienbreiten entscheidend beeinflussen. Für nähere Angaben zu den Auswahlregeln und zur Interpretation strahlungsinduzierter molekularer Anregungsprozesse sei auf die gängigen Lehrbücher der Quanten- und Molekülorbitaltheorie (KUTZELNIGG<sup>[134]</sup> etc.) verwiesen.

Bei der Fluoreszenz handelt es sich um eine in der Regel bathochrome, d. h. zu größeren Wellenlängen verschobene Emission infolge einer Strahlungsabsorption.<sup>[135,136]</sup> Die Rotverschiebung (sog. STOKES-Shift) wird durch der Emission vorausgehende thermische Abregungsvorgänge wie beispielsweise der Schwingungsrelaxation (VR) verursacht. Nach der Regel von KASHA und VAVILOV erfolgt die Fluoreszenz stets zwischen  $S_1$ - und  $S_0$ -Zustand und ist somit unabhängig von der Energie der absorbier-

ten Strahlung.<sup>[137,138]</sup> Eine Ausnahme von dieser Regel bildet z. B. das Azulen, bei dem auf Grund des ausreichend großen energetischen Abstandes zwischen  $S_2$ - und  $S_1$ -Niveau eine  $S_2 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz beobachtet wird. Eine alternative Erklärung für diese seltene Form der Fluoreszenz ist die Überschneidung der Potentialhyperflächen der  $S_1$ - und  $S_0$ -Zustände, die einen sehr schnellen, strahlungslosen ISC-Prozess zwischen den beiden Niveaus ermöglicht. Daneben sind auch andere Relaxationsmechanismen (Eosin-Typ, Pyren-Typ) bekannt, die an dieser Stelle nur erwähnt werden sollen.<sup>[135,136]</sup> Abb. 2.24 zeigt die Spiegelbildlichkeit der Absorptions- und Emissionsspektren von Fluorescein. Die Rotverschiebung ist gut zu erkennen. Das Emissionsmaximum liegt hier im grünen Spektralbereich bei einer Wellenlänge zwischen  $\lambda = 520$  nm und  $\lambda = 530$  nm.

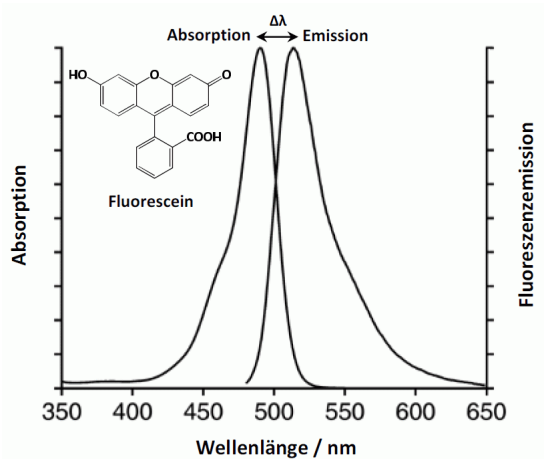


Abb. 2.24 Absorptions-Emissionsspektrum von Fluorescein (reproduziert<sup>[139]</sup>).

Unter der Annahme, dass es sich bei allen Abregungsprozessen um Vorgänge handelt, die einer Kinetik erster Ordnung folgen, lässt sich die Geschwindigkeit der Depopulierung eines angeregten Zustandes als Summe der Geschwindigkeitskonstanten aller strahlender und nicht strahlender Prozesse formulieren:

$$k_{tot} = k_f + \sum k_i \quad (2.34)$$

Der Begriff der Lebensdauer oder auch Halbwertszeit eines Zustandes  $\tau$  steht in engem Zusammenhang mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k$ :

$$\tau = \frac{1}{k_{tot}} = \frac{1}{k_f + \sum k_i} \quad (2.35)$$

Im Vergleich zur Phosphoreszenz ist die Fluoreszenz ein verhältnismäßig schneller Vorgang, da der ihr zugrunde liegende Singulett-Zustand wesentlich kurzlebiger ist als der für die Phosphoreszenz relevante, nur über einen spinverbotenen ISC-Prozess

(*inter-system-crossing*) zugängliche Tripletzustand ( $\tau_f = 10^{-9}$ - $10^{-5}$  s,  $\tau_p > 10^{-3}$  s). Fluoreszenzfarbstoffe finden industriell breite Anwendung, sei es zur Bestimmung von Volumenströmen, als Nachweisreagenz in der Medizin und Biochemie oder als laseraktives Medium für Nd/YAG-gepumpte Farbstofflaser. Als Maß für die Güte der Fluoreszenz dient die sog. Quantenausbeute oder Quanteneffizienz  $\Phi_f$ , die als derjenige Bruchteil der angeregten Moleküle verstanden wird, bei welchem es zu einer definierten Abregung kommt. Im Falle der Fluoreszenz ergibt sich somit

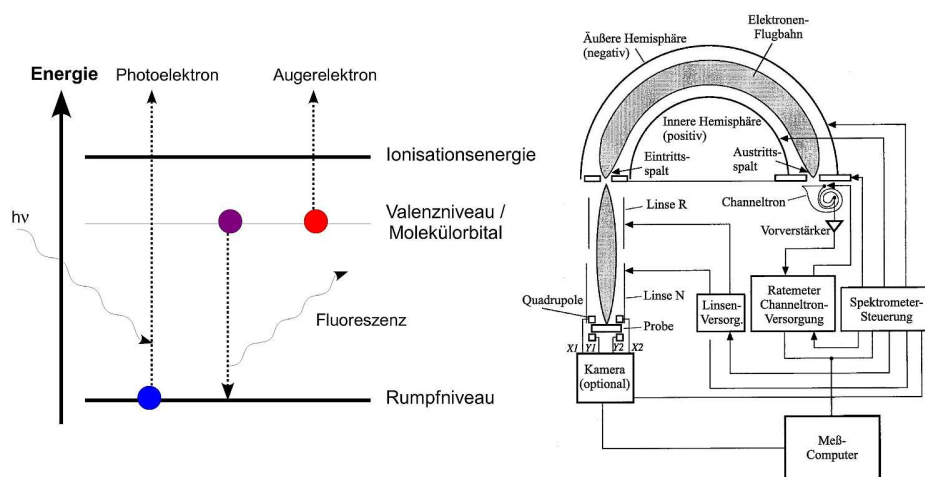
$$\Phi_f = \frac{k_f}{k_f + \sum k_i} = \frac{\tau}{\tau_f} \quad (2.36)$$

Der Wert für  $\Phi_f$  gibt zugleich auch das Verhältnis von absorbierten und emittierten Photonen an. Fluoreszenzmarker wie das wasserlösliche Uranin (Na-Salz des Fluoresceins) besitzen eine Quantenausbeute nahe  $\Phi_f = 1$ , d. h. es wird für nahezu jedes absorbierte Lichtquant ein zweites emittiert. Gleiches gilt für zahlreiche Perylen-basierte Farbstoffe, die als chemisch sehr robuste Verbindungen industrielle Bedeutung als LED-Emitter besitzen.

### 2.7.10 Photoelektronenspektroskopie: ein Überblick

**A**UCH bei der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (eng. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS, *electron spectroscopy for chemical analysis*, ESCA)<sup>[121]</sup> handelt es sich um eine Methode, die auf der Anregung von Elektronen mittels Strahlung einer definierten Energie beruht. Im Unterschied zur UV-VIS-Spektroskopie wird bei der XPS jedoch wesentlich energiereichere Strahlung eingesetzt. Üblicherweise wird die verwendete „weiche“ Röntgenstrahlung (Mg- $K_{\alpha}$ : 1 253.6 eV, Al- $K_{\alpha}$ : 1 486.6 eV) durch Elektronenstoßanregung erzeugt. Hierfür sind, wie beim Elektronenmikroskop, hohe Beschleunigungsspannungen von mehreren Kilovolt nötig. Durch Bestrahlung eines Bulk-Materials mit derartig hochenergetischer Strahlung werden anstatt der Valenz- die kernnahen Elektronen in den sonst unzugänglichen, tiefer liegenden Orbitalen angeregt. Die energetische Lage der Molekülorbitale ändert sich bei der Ionisation näherungsweise nicht (sog. KOOPMANS-Theorem). Verlassen die auf diese Weise angeregten Elektronen den Festkörper, lassen sie sich mit Hilfe eines Photomultipliers mit angekoppeltem Signalwandler detektieren. Die Intensität der Signale hängt von den elementspezifischen Anregungswahrscheinlichkeiten und somit von den zugehörigen Wirkungsquerschnitten ab. Abb. 2.25 zeigt die unterschiedlichen konkurrierenden Anregungsprozesse bei der XPS sowie den schematischen Aufbau eines XPS-Hemisphärendetektors. Normalerweise werden die Messdaten digital aufbereitet und anschließend die Zählrate als Funktion der Bindungsenergie  $E_{bind.}$  aufgetragen. Es gilt





**Abb. 2.25** Prinzip der XP-Anregung (links) und Aufbau eines XP-Spektrometers (rechts) (reproduziert<sup>[140]</sup>).

die Beziehung

$$E_{kin} = h \cdot \nu - E_{bind} - \Phi \quad (2.37)$$

wobei  $E_{kin}$  die kinetische Energie der Elektronen und  $\Phi$  die sog. Fermi-Energie („Austrittsarbeit“) des Festkörpers bezeichnet. Letztere kann für Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt ( $T = 0$  K) auch als chemisches Potential  $\mu$  verstanden werden. Aus einem XP-Spektrum lassen sich idealerweise eindeutige Informationen über die auf der Oberfläche vorhandenen funktionellen Gruppen (Carbonyle, Carbide, Nitride, etc.) und die Materialbeschaffenheit im Allgemeinen, wie etwa die unterschiedlichen Oxidationsstufen eines metallischen Substrates, gewinnen. Zur Interpretation der Detailspektren werden die aufgenommenen Banden mit Hilfe einer sog. VOIGT-Verteilung nachgebildet. Bei einem VOIGT-Profil handelt es sich aus mathematischer Sicht um die Faltung einer GAUSS-Funktion  $G(x)$  mit einer LORENTZ-Funktion  $L(x)$ . Die Gewichtung beider Verteilungen bestimmt die endgültige Form und „Passgenauigkeit“ des Fits, anhand dessen sich anschließend die Signalintensitäten ablesen und vergleichen lassen. Da die bei der Messung freigesetzten Photoelektronen auf Grund ihrer inelastischen Streuung nur geringe freie Weglängen besitzen, beträgt die maximale Eindring- bzw. Informationstiefe von XPS nur einige Nanometer, was jedoch bereits der Dicke mehrerer Monolagen entspricht.

Verwendet man anstatt der beim XPS-Experiment üblichen Röntgenstrahlung monochromatisches UV-Licht, so lassen sich die elektronische Struktur des Valenzbandes sowie die Lage des Leitungsbandes einer Verbindung charakterisieren. Diese Art der Messung wird als UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) bezeichnet. Ihr Ge-

genstück bildet die sog. inverse Photoelektronenspektroskopie (IPES),<sup>[141]</sup> bei der ein Festkörper durch Elektronenbeschuss zur Emission von Licht einer bestimmten Wellenlänge angeregt wird (inverser Photoeffekt). UPS und IPES werden teilweise als komplementäre Messtechniken, z. B. bei der Bestimmung von Bandlücken ( $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ ) eingesetzt. Aufgrund des im Vergleich zur XPS wesentlich energieärmeren Strahlung ( $E \leq 100$  eV) bieten UPS/IPES eine höhere Informationsdichte der erhaltenen Messdaten; jedoch ist auch die Interpretation der zugehörigen Spektren wegen der großen Zahl an Sekundärprozessen bei Anregung der Valenzschale deutlich erschwert.

### 2.7.11 Cyclovoltammetrie (CV)

CYCLOVOLTAMMETRIE ist ein oft verwendetes, vielseitiges elektrochemisches Analyseverfahren, mit dessen Hilfe sowohl qualitative als auch quantitative Aussagen über elektrochemische Prozesse möglich sind.<sup>[142–144]</sup> Eine häufig genutzte Anwendung der CV ist die Bestimmung der Oxidations- und Reduktionspotentiale einer Substanz relativ zu einer Referenzelektrode (Standard-Wasserstoffelektrode = SHE, Standard-Kalomelektrode = SCE). Organische Verbindungen lassen sich aufgrund ihrer geringen Löslichkeit in wässrigen Medien kaum auf ihre elektrochemisches Verhalten hin untersuchen, jedoch ermöglicht die Zugabe von Leitsalzen ( $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$ ,  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ , etc.) cyclovoltammetrische Messungen auch in verhältnismäßig unpolaren organischen Lösungsmitteln.

Die experimentelle Grundlage der Cyclovoltammetrie bildet die Aufnahme einer Strom-Spannungscharakteristik  $I = f(U)$  mit Hilfe eines Potentiostaten, wodurch das Cyclovoltammogramm im besten Falle eine in sich geschlossene Kurve bildet. Eine typische Messzelle besteht aus einem Gefäß mit drei zueinander in nächster Nähe befindlichen Elektroden. Man unterscheidet

- die Arbeitselektrode (Ag, Au, Pt, C), an der die zu untersuchende Redoxreaktion abläuft,
- die Gegenelektrode, durch die der Spannungsabfall in der Lösung ausgeglichen wird, sowie
- die Referenz- oder Nullpunktselektrode. Diese Elektrode ist meist eine Elektrode zweiter Art, wie etwa die SCE oder Ag/AgCl-Elektrode. Ihr elektrochemisches Potential dient als Bezugspunkt und gewährleistet so die Vergleichbarkeit zweier unter ansonsten gleichen Bedingungen durchgeführten Messungen.

In einigen Fällen wird auch eine sog. Pseudoreferenzelektrode (Ag, Yttrium-stabilisierter Zirkon = YSZ) verwendet, deren Potential bei Variation der angelegten Spannung zwar nicht konstant ist, welches sich aber bei Kenntnis aller Messparameter berechnen lässt.

Zur Aufnahme eines Cyclovoltammogramms wird, ausgehend von einer zuvor definierten Spannung  $U_0$ , ein bestimmter Spannungsbereich mit einem konstanten Vorschub durchgemessen und die ggf. auftretende Schwankung der Stromstärke  $I$  registriert. Nach dem Erreichen der Endspannung  $U_1$  wird diese erneut schrittweise auf den Startwert zurückgesetzt. In Anlehnung an den Spannungsverlauf  $U = f(t)$  spricht man auch von einer Dreiecksspannung. Kann eine Substanz sowohl als Reduktions- als auch als Oxidationsmittel wirken, so sind prinzipiell sowohl das Reduktions- als auch das Oxidationspotential auffindbar, falls das durchmessene Spannungsintervall groß genug ist und innerhalb dieses Fensters weder Nebenreaktion der gebildeten Spezies mit sich selbst noch mit dem Lösungsmittel auftreten. Der Einfachheit halber wird bei den weiteren Ausführungen stets der Oxidationsvorgang  $S_{red} \rightleftharpoons S_{ox} + e^-$  betrachtet.

Für eine statische Lösung, bei der kein aktiver Transport der zu oxidierenden Spezies zur Anode stattfindet, ist die Stromdichte einer Einelektronen-Oxidation prinzipiell limitiert durch die Diffusion des Reduktionsmittels hin zur Elektrodenoberfläche (Massentransport) und die entsprechende Durchtrittsreaktion, d. h. den heterogenen Ladungstransfer aus der Elektrolytlösung hin zur Elektrode. Zwischen beiden Vorgängen herrschen die im Folgenden kurz umrissenen mathematischen Beziehungen.

Der für die Stromdichte  $J$  mitverantwortliche Ladungstransfer wird durch die BUTLER-VOLLMER-Gleichung beschrieben:

$$J(0, t) = \frac{I}{n \cdot F \cdot A} = c_{S_{red},0}(0, t) \cdot k_0 \cdot e^{[-\alpha \cdot \frac{n \cdot F}{RT} \cdot (\phi - \phi_0)]} - c_{S_{ox},0}(0, t) \cdot k_0 \cdot e^{[(1-\alpha) \cdot \frac{n \cdot F}{RT} \cdot (\phi - \phi_0)]} \quad (2.38)$$

Neben der Fläche der Elektrode  $A$  ist die Stromdichte auch von den zum Zeitpunkt  $t$  vorliegenden Elektrodenpotential  $\phi$ , der Anzahl der Ladungsträger  $n$ , der Standardgeschwindigkeitskonstante des Durchtritts  $k_0$  sowie dem Durchtrittsfaktor  $\alpha \approx 0.5$  abhängig.  $F$  repräsentiert die FARADAY-Konstante. Da der Konzentrationsgradient innerhalb der Grenzschicht (vgl. [Abschnitt 2.1](#)) der Stromdichte proportional ist, lässt sich dieser Zusammenhang auch mit Hilfe des ersten Fickschen Gesetzes

$$J(0, t) = -D \cdot \left( \frac{\partial c_{S_{red}}}{\partial x} \right)_{x=0} = D \cdot \left( \frac{\partial c_{S_{ox}}}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (2.39)$$

ausdrücken;  $x = 0$  entspricht der Elektrodenoberfläche. Der Diffusionskoeffizient  $D$  wird als annähernd konstant vorausgesetzt. Das zweite Ficksche Gesetz

$$\frac{\partial c_{S_{red}}}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c_{S_{red}}}{\partial x^2} \quad (2.40)$$

repräsentiert die Konzentrationsänderung der Substanz  $S_{red}$  an der Elektrodenoberfläche über die Zeit  $t$ . Handelt es sich bei dem untersuchten Oxidationsprozess um eine vollständig reversible Reaktion, ist von einem ungehemmten Ladungstransfer (hohe Standardgeschwindigkeitskonstante,  $k_0 \geq 0.1 \text{ cm/s}$ ) auszugehen. In diesem Fall herrscht an der Phasengrenzfläche ein thermodynamisches Gleichgewicht, und die Konzentrationen  $c_{S_{red,t}}$  und  $c_{S_{ox,t}}$  sind nur noch vom Potential abhängig. Die gemessene Stromstärke wird somit vollständig durch den langsamen Massentransport bestimmt. (2.38) vereinfacht sich dadurch zur NERNSTschen Gleichung:

$$\phi = \phi_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{c_{S_{ox,t}}}{c_{S_{red,t}}} \right) \quad (2.41)$$

Wird eine kontinuierlich steigende Spannung an die Arbeitselektrode angelegt, verschiebt sich die Gleichgewichtskonzentration innerhalb der Grenzschicht, da sich das Gleichgewicht zunehmend auf die Seite der oxidierten Spezies  $S_{ox}$  verlagert. Solange die Konzentrationsabnahme des Reduktionsmittels  $S_{red}$  durch den permanent stattfindenden Diffusionsprozess ausgeglichen wird, kommt es zu einem Anwachsen des Konzentrationsgradienten, der Stromdichte und somit auch der gemessenen Stromstärke. Ist jedoch die Dicke der Grenzschicht

$$d(t) = \sqrt{\pi \cdot D \cdot t} \quad (2.42)$$

durch Bildung von  $S_{ox}$  stark genug angewachsen, um eine ausreichende Nachlieferung von  $S_{red}$  zu verhindern, wird die maximale Stromstärke, auch Peakstrom  $I_{max}$  genannt, erreicht. Danach nehmen der Konzentrationsgradient sowie die Stromstärke bzw. Stromdichte potentialunabhängig ab. Dieses Verhalten wird durch die COTRELL-Gleichung

$$J(t) = \frac{n \cdot F \cdot \sqrt{D} \cdot c_{S_{red,0}}}{\sqrt{\pi \cdot t}} \quad (2.43)$$

widergegeben. Die Nernst-Kinetik ist insofern ein Sonderfall der Cyclovoltammetrie, dass sich durch den sehr hohen Ladungsdurchtritt die Lage des Peakpotentials  $\phi_{max}$  mit wachsender Vorschubgeschwindigkeit  $v = \partial\phi/\partial t$  nicht ändert. Es gilt die RANDELS-SEVCIK-Beziehung<sup>[145,146]</sup>

$$J(t) = n \cdot F \cdot \sqrt{\frac{n \cdot F}{R \cdot T}} \cdot \sqrt{v \cdot D} \cdot c_{S_{red,0}} \cdot P \quad (2.44)$$

Für  $P = f[(\phi - \phi_0) \cdot n]$  gilt bei 25 °C, dass  $\phi_{max} = \phi_0 + 28.5mV$  und somit  $P_{max} = 0.4463$ . Damit ist

$$J(t) = 2.69 \cdot 10^5 \cdot \sqrt{n^3} \cdot \sqrt{v \cdot D} \cdot c_{S_{red,0}} \quad (2.45)$$

Die gezeigte Beziehung ist von großer analytischer Bedeutung, da die konstante Lage des Peakpotentials, die lineare Abhängigkeit der Stromspitzen von  $\sqrt{v}$  und ein Verhältnis der Vorlauf- bzw. Rücklaufpeakströme von  $I_v/I_r \approx 1$  entscheidende Kriterien für eine reversible Redoxreaktion sind. Des weiteren erlaubt (2.45) die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten für das betrachtete Redoxpaar. Für Systeme mit gehemmtem Ladungsdurchtritt ist hingegen  $\phi_{max}$  vom Vorschub abhängig. Hier müssen anstatt (2.44) der Durchtrittskoeffizient  $\alpha$  sowie eine angepasste Funktion  $Q$  berücksichtigt werden. Es gilt

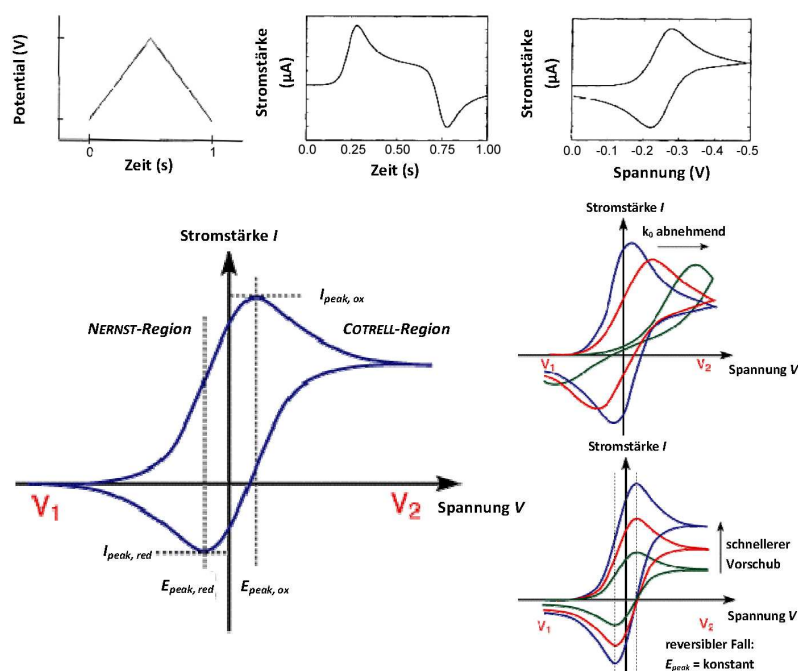
$$J(t) = \sqrt{\pi} \cdot n \cdot F \cdot \sqrt{-\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T}} \cdot \sqrt{D} \cdot c_{S_{red,0}} \cdot \left( \frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot v \cdot t \right) \cdot Q \quad (2.46)$$

sowie  $Q_{max} = 0.282$ . Daraus ergibt sich analog zu (2.45)

$$J(t) = 3.01 \cdot 10^5 \cdot \sqrt{n^3} \cdot \sqrt{\alpha} \cdot \sqrt{v \cdot D} \cdot c_{S_{red,0}} \quad (2.47)$$

Im zweiten Grenzfall, der irreversiblen Reaktion, kommt es unmittelbar nach der Entstehung von  $S_{ox}$  zu einer Sekundärreaktion, welche die erneute Umwandlung zu  $S_{red}$  unmöglich macht. Dies führt zur Abnahme oder zum gänzlichen Verschwinden des Rücklaufpeaks beim Zurückfahren der Spannung auf  $U_0$ , je nachdem wie schnell die Sekundärreaktion erfolgt. Die NERNST-Gleichung kann auf solche Situationen nicht angewendet werden, da hier der Ladungstransfer die Kinetik dominiert ( $k_0 \leq 10^{-5}$  cm/s) und die Reaktion weit vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt ist. Dieses Phänomen wird bei der Erzeugung instabiler oder hochreaktiver Spezies beobachtet, die entweder zerfallen oder aber mit sich selbst, mit dem Solvens oder mit ggf. vorhandenen Abfangreagenzien reagieren, bevor eine erneute Reduktion erfolgen kann. Abb. 2.26 fasst die Unterschiede in den Strom-Spannungskurven für die unterschiedlichen Werte von  $k_0$  zusammen und erlaubt ein graphisches Verständnis des potentialabhängigen sowie des potentialunabhängigen Anteils am Cyclovoltammogramm für den reversiblen Fall.

Oft liegt die Geschwindigkeitskonstante im Bereich  $10^{-5}$  cm/s  $\leq k_0 \leq 10^{-1}$  cm/s und damit zwischen beiden Grenzfällen. Zur Beschreibung dieser sog. quasi-reversiblen Reaktionen kann die NERNST-Gleichung in erster Näherung eingesetzt werden, allerdings bestimmen sowohl der Ladungstransfer als auch der Massentransport den Verlauf der Reaktion in signifikantem Maße. Cyclovoltametrische Messungen im quasi-reversiblen Regime erlauben eine sehr genaue Untersuchung der elektrochemischen



**Abb. 2.26** Vergleich der  $V(t)$ -,  $I(t)$ - und  $I(V)$ -Verläufe während einer CV-Messung und Darstellung der CV-Typen für den reversiblen, quasi-reversiblen und irreversiblen Fall als Funktion von  $k_0$  (reproduziert<sup>[147]</sup>).

Eigenschaften eines Redoxpaares, da über den nahezu frei wählbaren Vorschub  $v$  der Grad der Reversibilität bzw. Nichtreversibilität der Reaktionen beeinflusst werden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden grundlegende Experimente zur Bestimmung des Oxidationspotentials substituierter Phenothiazine durchgeführt. Auf die Vielzahl der weiteren möglichen Anwendungen, insbesondere im Zusammenhang mit mehrstufigen Redoxvorgängen und spektroelektrochemischen Analysen, kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden, statt dessen sei auf die zahlreiche Fachpublikationen und Lehrbücher, die das Thema aufgreifen, verwiesen. Es bleibt zu erwähnen, dass die Reproduzierbarkeit cyclovoltammetrischer Messungen und die Qualität der erhaltenen Informationen stark von der Reinheit der verwendeten Substanzen abhängen. So können selbst Spuren von Sauerstoff große Auswirkungen auf im CV detektierten Prozesse haben, weshalb die Messungen stets in entgasteten Leitsalzlösungen durchzuführen sind. Eine weitere Interpretation der hierin vorgestellten Cyclovoltammogramme ist den Anmerkungen zur Fachpublikation des Autors in [Abschnitt 4.4](#) zu entnehmen.

## Quellenangaben

- [1] J. D. Wright, N. A. J. M. Sommerdijk, *Sol-Gel Materials: Chemistry and Applications*, CRC Press, **2001**.
- [2] S. Mann, S. L. Burkett, S. A. Davis, C. E. Fowler, N. H. Mendelson, S. D. Sims, D. Walsh, N. T. Whilton, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2300–2310.
- [3] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*(20), 3216–3251.
- [4] F. Hoffmann, M. Fröba, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 608–620.
- [5] D. C. Grahame, *Chem. Rev.* **1947**, *41*, 441–501.
- [6] C. A. Palma, M. Cecchini, P. Samorì, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3713–3730.
- [7] B. Smarsly, S. Polarz, M. Antonietti, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10473–10483.
- [8] M. C. Orilall, U. Wiesner, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 520–535.
- [9] S. Fujita, S. Inagaki, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 891–908.
- [10] K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg, B. Lindman, *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution, 2nd Edition*, John Wiley and Sons, UK, **2003**.
- [11] R. K. Iler, *The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*, Wiley-Interscience, **1979**.
- [12] L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33–72.
- [13] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2068–2079.
- [14] J. Knecht, T. Bein, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *116*, 123–130.
- [15] S. Hitz, R. Prins, *J. Catal.* **1997**, *168*, 194–206.
- [16] D. Zhao, *Science* **1998**, *279*(5350), 548–552.
- [17] F. Brunet, B. Cabane, *J. Non-Cryst. Solids* **1993**, *163*, 211–225.
- [18] L. W. Kelts, N. J. Armstrong, *J. Mater. Res.* **1989**, *4*, 423–433.
- [19] L. W. Kelts, N. J. Effinger, M. S. M., *J. Non-Cryst. Solids* **1986**, *83*, 353–374.
- [20] J. C. Pouxviel, J. P. Boilot, J. C. Beloeil, L. Y. Lallemand, *J. Non-Cryst. Solids* **1987**, *89*, 345–360.
- [21] K. J. Shea, D. A. Loy, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*(9), 707–716.
- [22] Y. Sugahara, T. Inoue, K. Kuroda, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*(1), 53–59.

- [23] G. J. A. A. Soler-Illia, O. Azzaroni, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1107–1150.
- [24] Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1147–1160.
- [25] E.-B. Cho, D. Kim, J. Górka, M. Jaroniec, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*(14), 2076–2081.
- [26] E.-B. Cho, D. Kim, M. Jaroniec, *Langmuir* **2009**, *25*(22), 13258–13263.
- [27] E.-B. Cho, D. Kim, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*(13), 4897–4902.
- [28] E.-B. Cho, D. Kim, M. Jaroniec, *Langmuir* **2007**, *23*, 11844–11849.
- [29] K. Landskron, G. A. Ozin, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*(14), 2107–2109.
- [30] M. MacLachlan, G. Ozin, *Chem. Commun.* **1999**, (24), 2539–2540.
- [31] R. Ryoo, C. H. Ko, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 11465–11471.
- [32] K. J. Balkus, T. J. Pisklak, G. Hundt, J. Sibert, Y. Zhang, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *112*(1-3), 1–13.
- [33] D. W. Schaefer, G. Beaucage, D. A. Loy, K. J. Shea, J. S. Lin, *Chem. Mater.* **2004**, *16*(8), 1402–1410.
- [34] D. A. Loy, G. M. Jamison, B. M. Baugher, S. A. Myers, R. A. Assink, K. J. Shea, *Chem. Mater.* **1996**, *8*(3), 656–663.
- [35] A. S. Manoso, C. Ahn, A. Soheili, C. J. Handy, R. Correia, W. M. Seganish, P. DeShong, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*(24), 8305–8314.
- [36] A. S.-Y. Lee, Y.-T. Chang, S.-F. Chu, K.-W. Tsao, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*(39), 7085–7087.
- [37] A. S. Manoso, P. DeShong, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7449–7455.
- [38] C. J. Handy, A. S. Manoso, W. T. McElroy, W. M. Seganish, P. DeShong, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 12201–12225.
- [39] M. Murata, K. Suzuki, S. Watanabe, Y. Masuda, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*(24), 8569–8571.
- [40] M. Murata, S. Watanabe, Y. Masuda, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*(52), 9255–9257.
- [41] M. Murata, M. Ishikura, M. Nagata, S. Watanabe, Y. Masuda, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1843–1845.
- [42] R. Martin, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*(11), 1461–1473.
- [43] A. R. Katritzky, *Handbook of Heterocyclic Chemistry*, Pergamon Press, Inc., New York, **1985**.



- [44] F. K. Sheffy, J. P. Godschalx, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*(17), 4833–4840.
- [45] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*(7), 2457–2483.
- [46] S. Kotha, K. Lahiri, D. Kashinath, *Tetrahedron* **2002**, *58*(48), 9633–9695.
- [47] X.-F. Wu, P. Anbarasan, N. H., M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9047–9050.
- [48] L. J. Gooßen, G. Deng, L. M. Levy, *Science* **2006**, *313*, 662–664.
- [49] V. Farina, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*(13-15), 1553–1582.
- [50] K. W. Anderson, S. L. Buchwald, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*(38), 6173–6177.
- [51] A. F. Littke, C. Dai, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*(17), 4020–4028.
- [52] E. Aktoudianakis, E. Chan, A. R. Edward, I. Jarosz, V. Lee, L. Mui, S. S. Thatipamala, A. P. Dicks, *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*(4), 555–557.
- [53] N. Rodriguez, L. J. Goossen, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5030–5048.
- [54] L. J. Gooßen, N. Rodriguez, C. Linder, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15248–15249.
- [55] L. J. Gooßen, P. P. Lange, N. Rodríguez, C. Linder, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3906–3909.
- [56] A. R. Katritzky, A. J. Boulton, *Recent Advances in the Chemistry of Phenothiazines, in: Advances in Heterocyclic Chemistry*, Academic Press, New York and London, **1968**.
- [57] A. S. N. Murthy, K. S. Reddy, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1984**, *80*(10), 2745–2750.
- [58] E. Wagner, S. Filipek, M. K. Kalinowski, *Mon. Chem.* **1988**, *119*(8-9), 929–932.
- [59] A. G. Motten, C. F. Chignell, *Magn. Reson. Chem.* **1985**, *23*(10), 834–841.
- [60] J. L. Emmerson, T. S. Miya, *J. Pharm. Sci.* **1963**, *52*(5), 411–419.
- [61] A. P. Feinberg, S. H. Snyder, *PNAS* **1975**, *72*(5), 1899–1903.
- [62] L. Levy, T. N. Tozer, L. D. Tuck, D. B. Loveland, *J. Med. Chem.* **1972**, *15*(9), 898–905.
- [63] E. Pelizzetti, D. Meisel, W. A. Mulac, P. Neta, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*(23), 6954–6959.

- [64] D. Clarke, B. C. Gilbert, P. Hanson, C. M. Kirk, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1978**, (10), 1103–1110.
- [65] R. E. Hester, K. P. Williams, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1981**, (5), 852–859.
- [66] <http://chem.yu.edu.jo/rawash/research.html> (Zugriff am 30.12.2013).
- [67] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* **2010**, *110*(11), 6595–6663.
- [68] <http://solartribune.com/solar-panels-efficiency> (Zugriff am 29.12.2013).
- [69] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. C* **2003**, *4*, 145–153.
- [70] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, S. H., M. Grätzel, *Nature* **1998**, *385*, 583–585.
- [71] M. Grätzel, *Nature* **2001**, *414*, 338–344.
- [72] G. Calogero, G. Di Marco, S. Caramori, S. Cazzanti, A. R., C. A. Bignozzi, *Energ. Environ. Sci.* **2009**, *2*, 1162–1172.
- [73] N. J. Cherepy, G. P. Smestad, M. Grätzel, J. Z. Zhang, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9342–9351.
- [74] P. Calandra, G. Calogero, A. Sinopoli, P. G. Gucciardi, *Int. J. Photoenergy* **2010**, *12*, 1–15.
- [75] A. Mishra, M. K. R. Fischer, P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2474–2499.
- [76] F.-R. Dai, W.-J. Wu, Q.-W. Wang, H. Tian, W.-Y. Wong, *Dalton Trans.* **2011**, *40*(10), 2314–2323.
- [77] N. S. Cho, J.-H. Park, S.-K. Lee, J. Lee, H.-K. Shim, M.-J. Park, D.-H. Hwang, B.-J. Jung, *Macromol.* **2006**, *39*(1), 177–183.
- [78] Y. Xia, X. Su, Z. He, X. Ren, H. Wu, Y. Cao, D. Fan, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*(14), 1287–1292.
- [79] H. Padhy, J.-H. Huang, D. Sahu, D. Patra, D. Kekuda, C.-W. Chu, H.-C. Lin, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2010**, *48*(21), 4823–4834.
- [80] Y. Li, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*(5), 723–733.
- [81] K.-H. Kim, S.-M. Lee, M.-H. Seo, S.-E. Cho, W.-P. Hwang, S.-H. Park, Y.-K. Kim, J.-K. Lee, M.-R. Kim, *Macromol. Res.* **2012**, *20*, 128–137.

- [82] D. Cao, J. Peng, Y. Hong, X. Fang, L. Wang, H. Meier, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1610–1613.
- [83] M. Liang, J. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3453–3488.
- [84] W. Shockley, H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.* **1961**, *32*, 510–519.
- [85] J. M. Stipkala, F. N. Castellano, T. A. Heimer, C. A. Kelly, K. J. Livi, G. J. Meyer, *Chem. Mater.* **1997**, *9*(11), 2341–2353.
- [86] H. N. Ghosh, D. K. Palit, A. V. Sapre, J. P. Mittal, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *265*(3), 365–373.
- [87] B. He, O. S. Wenger, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*(7), 4335–4342.
- [88] S. L. Larson, C. M. Elliott, D. F. Kelley, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*(17), 6530–6539.
- [89] Y. Kawanishi, N. Kitamura, S. Tazuke, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*(11), 2469–2475.
- [90] D. Sun, S. V. Rosokha, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*(5), 1388–1401.
- [91] A. Knorr, J. Daub, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2664–2666.
- [92] M. Malinska, J. Nowacki, A. Kapturkiewicz, K. Wozniak, *RSC Advances* **2012**, *2*(10), 4318–4328.
- [93] J. Luo, C. Yang, B. Tong, J. Zheng, J. Ma, L. Liang, M. Lu, *J. Photochem. Photobiol. A* **2011**, *222*, 241–248.
- [94] O. S. Wenger, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3538–3550.
- [95] Y. Li, F. Mac, B. Dong, J. Lie, M. Chen, *Dyes and Pigments* **2012**, *92*, 1344–1350.
- [96] T. Meyer, D. Ogermann, A. Pankrath, K. Kleinermanns, T. J. J. Müller, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*(8), 3704–3715.
- [97] H. Tian, X. Yang, R. Chen, Y. Pan, L. Li, A. Hagfeldt, L. Sun, *Chem. Commun.* **2007**, (36), 3741.
- [98] W. Wu, J. Yang, J. Hua, J. Tang, L. Zhang, Y. Long, H. Tian, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1772–1779.
- [99] C.-J. Yang, Y. J. Chang, M. Watanabe, Y.-S. Hon, T. J. Chow, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*(9), 4040–4049.
- [100] M. Marszalek, S. Nagane, A. Ichake, R. Humphry-Baker, V. Paul, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*(3), 889–894.
- [101] A. W. Franz, F. Rominger, T. J. J. Müller, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*(5), 1795–1802.

- [102] V. A. Anfinogenov, V. K. Gorshkova, O. A. Napilkova, A. S. Saratkov, V. D. Filimonov, *Pharm. Chem. J.* **1987**, 21(9), 662–665.
- [103] A. Y. Lebedev, V. V. Izmer, D. N. Kazyl'kin, I. P. Beletskaya, A. Z. Voskoboynikov, *Org. Lett.* **2002**, 4(4), 623–626.
- [104] W. Prukala, B. Marciniak, M. Majchrzak, M. Kubicki, *Tetrahedron* **2007**, 63(5), 1107–1115.
- [105] K. Memminger, T. Oeser, T. J. J. Müller, *Org. Lett.* **2008**, 10, 2797–2800.
- [106] M. Sailer, M. Nonnenmacher, T. Oeser, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 423–435.
- [107] M. Sailer, A. Franz, T. J. J. Müller, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14(8), 2602–2614.
- [108] M. Hauck, J. Schönhaber, A. J. Zuccherro, K. I. Hardcastle, T. J. J. Müller, U. H. F. Bunz, *J. Org. Chem.* **2007**, 72(18), 6714–6725.
- [109] M. Hauck, M. Stolte, J. Schönhaber, H.-G. Kuball, T. J. J. Müller, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17(36), 9984–9998.
- [110] C. S. Krämer, K. Zeitler, T. J. J. Müller, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42(49), 8619–8624.
- [111] M. Sailer, R.-A. Gropeanu, T. J. J. Müller, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 7509–7512.
- [112] C. S. Krämer, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3534–3548.
- [113] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wud, *Science* **1992**, 28, 1474–1476.
- [114] M. J. Duer, *Introduction to Solid-State NMR Spectroscopy*, Wiley, **2004**.
- [115] J. A. Weil, J. R. Bolton, J. E. Wertz, *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*, Wiley, New York, **1994**.
- [116] N. M. Atherton, *Principles of Electron Spin Resonance*, Ellis Horwood, **1993**.
- [117] V. K. Pecharsky, P. Y. Zavalij, *Fundamentals Of Powder Diffraction And Structural Characterization Of Materials*, Springer, **2004**.
- [118] C. Suryanarayana, M. G. Norton, *X-Ray Diffraction: A Practical Approach*, Springer, **1998**.
- [119] [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Miller\\_Indices\\_Felix\\_Kling.png](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Miller_Indices_Felix_Kling.png) (Zugriff am 29.12.2013).
- [120] <http://www.chm.bris.ac.uk/webprojects2003/cook/latticetypes.htm> (Zugriff am 29.12.2013).

- [121] A. Ulman, *Characterization of Organic Thin Films*, (Hrsg.: Y. Strausser, C. R. Brundle, C. A. McGuire, G. E. Evans), Momentum Press, 2010.
- [122] W. G. Frankenburg, *Theory of Physical Adsorption, in: Advances in Catalysis and Related Subjects, Vol. 4*, Academic Press, New York and London, 1952.
- [123] [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Langmuir\\_isotherm\\_\(zh-cn\).png](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Langmuir_isotherm_(zh-cn).png) (Zugriff am 29.12.2013).
- [124] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure and Applied Chemistry* **1985**, 57, 603–619.
- [125] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, San Diego, 1999.
- [126] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309–319.
- [127] L. S. Cheng, R. T. Yang, *Chem. Eng. Sci.* **1994**, 49, 2599–2609.
- [128] M. Kruk, M. Jaroniec, *Langmuir* **1997**, 13, 6267–6273.
- [129] M. Jaroniec, L. A. Solovyov, *Langmuir* **2006**, 22, 6757–6760.
- [130] E. P. Barrett, J. L. G., P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 373–380.
- [131] <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Franck-Condon-diagram.png?uselang=de> (Zugriff am 29.12.2013).
- [132] [http://www2.chemie.uni-erlangen.de/services/dissonline/data/dissertation/Frauke\\_Richter/html/node5.html](http://www2.chemie.uni-erlangen.de/services/dissonline/data/dissertation/Frauke_Richter/html/node5.html) (Zugriff am 30.12.2013).
- [133] <http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/13/vlu/spektroskopie/grundlagen/strahlung.vlu/Page/vsc/de/ch/13/pc/spektroskopie/grundlagen/spektrum.vscml.html> (Zugriff am 31.12.2013).
- [134] W. Kutzelnigg, *Einführung in die theoretische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [135] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, 2007.
- [136] B. Valeur, M. N. Berberan-Santos, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, John Wiley and Sons, 2013.
- [137] G. L. Lewis, M. Kasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, 66, 2100–2116.
- [138] Z. I. Vavilov, *Z. Physik* **1927**, 42, 311–318.
- [139] <http://probes.invitrogen.com/media/spectra/1300ph9.gif> (Zugriff am 24.03.2009).

- [140] *Photoelectron Spectroscopy of Transition Metal Systems*, in: *Ullman's Encyclopaedia of Technical Chemistry*, Wiley VCH, Weinheim, **2008**.
- [141] G. Borstel, G. Thörner, *Surf. Sci. Rep.* **1988**, *8*, 1–41.
- [142] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823–916.
- [143] C. H. Hammann, A. Hamnett, W. Vielstich, *Electrochemistry*, Wiley, New York, **2007**.
- [144] D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, J. L. Roberts Jr., *Electrochemistry for Chemists*, Wiley, New York, **1995**.
- [145] A. Sevcik, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **1948**, *13*, 349–377.
- [146] J. E. B. Randles, *Trans. Faraday. Soc.* **1948**, *44*, 327–338.
- [147] <http://www.cheng.cam.ac.uk/research/groups/electrochem/JAVA/electrochemistry/ELEC/14html/cv.html> (Zugriff am 31.12.2013).

## 3 Ergebnisse der organischen Synthese

### Zusammenfassung

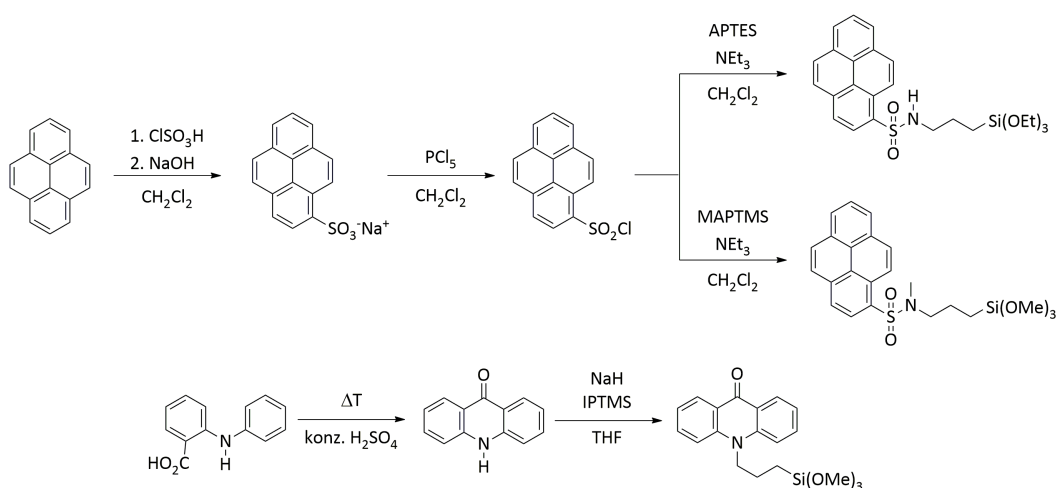
---

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, eine Vielzahl photolumineszierender Farbstoffe zu entwickeln, von denen die überwiegende Anzahl für die Verwendung in wässrigen Sol-Gel-Prozessen vorgesehen sind. Neben den arylenverbrückten Siloxanen mit mindestens zwei hydrolyselabilen Si-Gruppen wurde auch eine Reihe chromophorfunktionalisierter Monosiloxane dargestellt, welche in Gegenwart anderer Si-Quellen in Co-Kondensationsreaktionen umgesetzt werden können. Zur Synthese der mehrfach Si-funktionalisierten Verbindungen war es nötig, die Grenzen der bekannten GRIGNARD-Chemie zu überschreiten. Im Fokus stand dabei die Bindungsknüpfung mit Hilfe einer Pd(0)-katalysierten C-Si-Kupplung, welche nach einem metatheseartigen Mechanismus abläuft. Diese bislang in der Literatur nur vereinzelt beschriebene Reaktion liefert ausschließlich für thiophenhaltige Substrate sehr gute Ergebnisse hinsichtlich Ausbeute und Selektivität. Ausgehend von kommerziell erhältlichen oder einfach zugänglichen Arylhalogeniden wurde zudem eine sehr schnelle Suzuki-MYAURA-Kupplung entwickelt, mit deren Hilfe binnen weniger Minuten größere Mengen der thienylsubstituierten Farbstoffe dargestellt werden konnten. Der Farbstoff 3,8-Dithien-2-ylphenothiazin, eines der erhaltenen Kupplungsprodukte, wurde auf verschiedenen Wegen zu einer Vielzahl redoxaktiver Verbindungen umgesetzt. Die verschiedenen Verbindungen wurden unter anderem mittels UV/VIS-Absorptions- und Emissionsspektroskopie sowie cyclovoltammetrisch charakterisiert. **Anmerkung:** Um eine Überschneidung mit der in den enthaltenen Fachpublikationen verwendeten Nummerierung zu vermeiden, werden die dargestellten Moleküle im Folgenden mit ihrem IUPAC-Namen oder einer entsprechenden Abkürzung benannt.

### 3.1 Organosilane mit endständigen Arenchromophoren

#### 3.1.1 Pyren und Acridon als einfache Ausgangsstoffe

BEI der Synthese der einfacheren Sol-Gel-Vorstufen mit einer einzigen hydrolysierbaren funktionellen Gruppe (-Si(OR)<sub>3</sub>), welche sich vor allem zur Co-Kondensation mit TEOS oder anderen Si-Quellen eignen, wurde auf kommerziell zwar kaum verfügbare, aber dennoch gut zugängliche Derivate einfacher Fluoreszenzfarbstoffe zurückgegriffen. So erfolgte die Darstellung der in **Schema 3.1** gezeigten Organosilane mit Acridon oder Pyren als endständigen Resten ausgehend von den günstigen Startmaterialien *N*-Phenylantranilsäure bzw. Pyren.

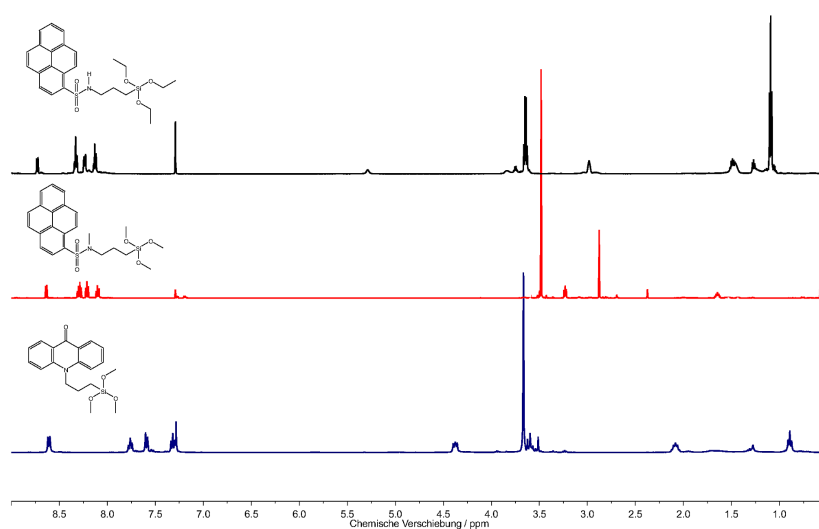


**Schema 3.1** Darstellung pyrenesulfonamid- und acridonhaltiger Organosilane (Grafik: M. Hemgesberg).

Sowohl der Ringschluss des *ortho*-substituierten Benzoesäurederivats zum Acridon in konzentrierter Schwefelsäure<sup>[1]</sup> als auch die Monosulfonierung des Pyrens mit Hilfe stöchiometrischer Mengen Chlorsulfonsäure ließen sich, wie beschrieben, in guten Ausbeuten realisieren. Anders als andere Sulfonylchloride wurde das Pyren-1-sulfonsäurechlorid nicht durch eine Eintopfreaktion und anschließende Aufarbeitung unter Eiskühlung hergestellt, sondern bevorzugt über den Umweg des entsprechenden Natriumsulfonats und dessen Umsetzung mit großen Überschüssen an Phosphor(V)chlorid in siedendem Dichlormethan erhalten.<sup>[2]</sup> Die bemerkenswerte Stabilität dieses Sulfonsäurechlorids gegenüber einer Hydrolyse bei Raumtemperatur ermöglichte es, größere Mengen einfach darzustellen. Eine Aufarbeitung erfolgte beispielsweise durch vorsichtige Hydrolyse des Überschusses an PCl<sub>5</sub> und anschließendes Abtrennen der organischen Phase im Scheidetrichter. Die Umsetzung zu den entsprechenden Sol-Gel-Vorläufern erfolgte, im Falle des Acridons, durch Alkylierung des

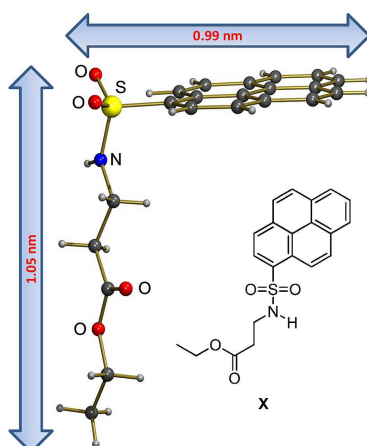


nucleophilen Stickstoffatoms mittels 3-Iodopropyltrimethoxysilan (IPTMS) nach vorheriger Deprotonierung mittels der starken Base NaH in THF. Im Gegensatz dazu wurde das Pyrensulfonylchlorid mit einem primären Aminosilan (3-Aminopropyltrimethoxysilan, APTES) bzw. einem sekundären Aminosilan (3-*N*-Methylaminopropyltrimethoxysilan, MAPTMS) in Gegenwart einer Hilfsbase wie  $\text{NEt}_3$  oder Hünig-Base ( $\text{Et}_3\text{N}$ , DIPEA) zur Reaktion gebracht. In allen Fällen wurden mäßige bis gute Ausbeuten erzielt; eine aufwendige Aufarbeitung der entsprechenden Silane war nicht notwendig. **Abb. 3.1** verdeutlicht dies anhand der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der verschiedenen Verbindungen. Kleinere Verunreinigungen in den Spektren sind entweder auf die teils sehr rasche Hydrolyse der Alkoxygruppen am Silizium in Gegenwart nicht vollständig trockener Lösungsmittel oder auf die Restsignale noch im amorphen bzw. öligen Produkt verbliebener Lösungsmittel zurückzuführen.



**Abb. 3.1**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dreier einfacher Organosilane mit jeweils endständigem Chromophoren ( $\text{CDCl}_3$ , Grafik: M. Hemgesberg).

Organosilane, die große aromatische Chromophore als Endgruppen tragen, können sich im Sol-Gel-Prozess durch hydrophobe und  $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen zu Aggregaten zusammenlagern und damit die Strukturbildung des mesoporösen Kieselgels entscheidend beeinflussen. Festkörperstrukturen solcher Verbindungen sind jedoch kaum zugänglich, da Silane schlecht kristallisieren. Um zu verstehen, welche räumliche Anordnung im Falle eines Pyrensulfonylamids als Endgruppe möglich wäre, wurde, ausgehend vom Hydrochlorid des  $\beta$ -Alanin-Ethylesters, der zu den pyrenhaltigen Silanen strukturanaloge Pyrensulfoamidopropionsäureethylester (EPSAP) dargestellt.<sup>[2]</sup> Kristallisationsversuche mit Hilfe einer Pentandiffusion in Ethanol ergaben gelbe Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. **Abb. 3.2** zeigt die Festkörperstruktur des Moleküls sowie seine räumliche Ausdehnung.

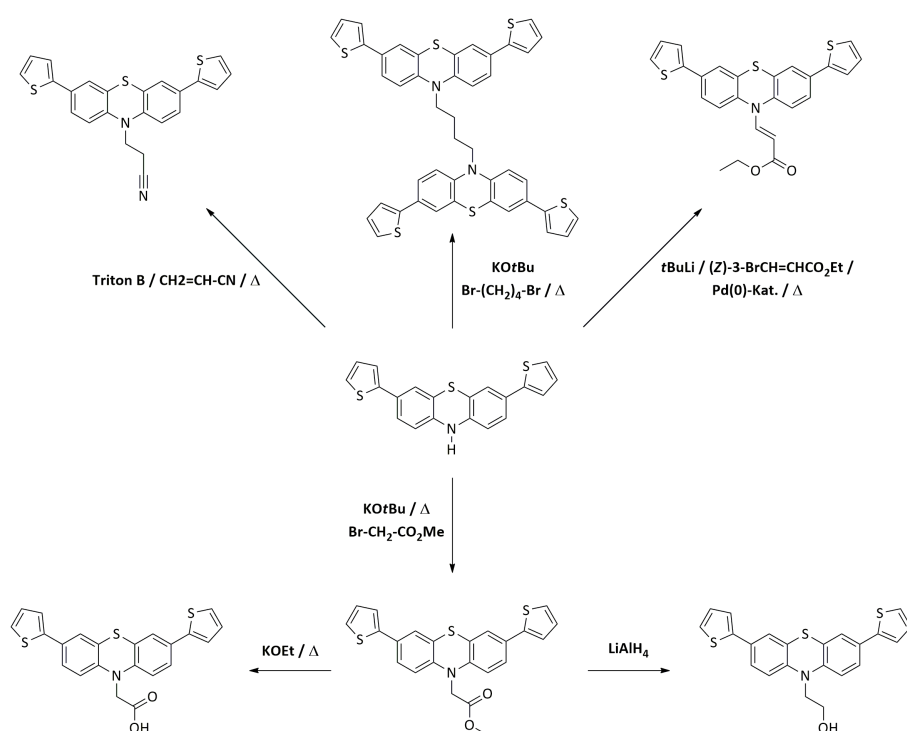


**Abb. 3.2** Festkörperstruktur der Modellverbindung EPSAP  
(Ethyl-3-(pyren-1-sulfonamido)propanoat) (Grafik: M. Hemgesberg / W. Thiel).

### 3.1.2 Synthese photolumineszierender Vorstufen mit Phenothiazineinheit

Neben der Synthese der vorgestellten, zunächst ihrer Einfachheit wegen verwendeten chromophorhaltigen Organosilane wurde auch die Synthese eines elektronenreichen, zweifach thienylsubstituierten Phenothiazins mit hydrolysierbarer Ankergruppe angestrebt. Als Ausgangsmaterial für die Darstellung der in 3.1.2 gezeigten Moleküle diente das bis dahin noch unbekannte 3,8-Dithien-2-ylphenothiazin, auf dessen Synthese durch eine C-C-Bindungsknüpfung *via* doppelter SUZUKI-MYAUURA-Kupplung in [Abschnitt 3.3.2](#) noch genauer eingegangen wird. [Schema 3.2](#) fasst die bisher erfolgreich durchgeführten Farbstoffsynthesen zusammen, die im Folgenden diskutiert werden.

Die verhältnismäßig geringe Reaktivität von 3,8-Dithien-2-ylphenothiazin in jeglicher Art von Umsetzung ist insbesondere durch die Sterik des Phenothiazingerüsts und die Schwerlöslichkeit in unpolaren organischen Lösungsmitteln wie THF oder CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bedingt. Es konnten oftmals geringe Mengen an Startmaterial durch Filtration der abgekühlten und ggf. eingengten Reaktionslösung zurückerhalten werden. Diese Reaktionsträgheit ließ sich bei jeder C-N-Bindungsknüpfung unter Beteiligung des Amin-Stickstoffs des redoxaktiven Chromophors beobachten, erstaunte jedoch insbesondere bei der in [Schema 3.2](#) gezeigten *N*-Alkylierung in Gegenwart überschüssigen 2-Bromessigsäuremethylesters, da die gewählten Bedingungen – polar aprotisches Solvens, leicht erhöhte Temperatur, lange Reaktionszeit, kein eliminierbares β-Wasserstoffatom – für eine nucleophile Substitution nach S<sub>N</sub>2-Mechanismus nahezu optimal sind. Mit Hilfe der schwach nucleophilen organischen Base KO<sup>t</sup>Bu wird, ähnlich wie bei Verwendung von NaH, *in situ* das stark rot gefärbte Alkaliamid des Phenothiazins erzeugt. Dennoch wurde keine signifikant höhere Reaktivität festgestellt. Teilweise

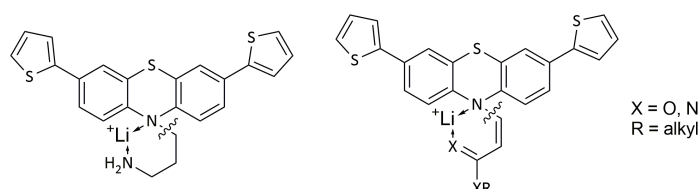


**Schema 3.2** Überblick über die Umsetzungen des 3,8-Dithien-2-ylphenothiazins zu verschiedenen funktionalisierten Farbstoffen (Grafik: M. Hemgesberg).

kam es zu einer langsamen Reprotonierung des Amids; dies ist vermutlich durch den Eintrag geringer Mengen Wasser in das Reaktionsgefäß zu erklären. Beim Einsatz von LiH bzw. LiOtBu zeigte sich zudem, dass in diesen Fällen auch die Deprotonierung des Stickstoffatoms stark erschwert war und auch bei längerem Rühren kein Farbumschlag nach rot eintrat.

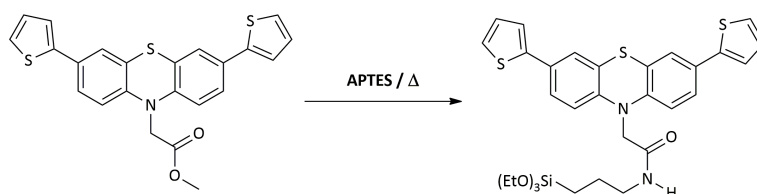
Um dennoch einen Zugang zu Phenothiazinen mit möglichst hydrolysestabilen Linkern zu etablieren, wurde zunächst versucht, ein besser lösliches, *N*-funktionalisiertes Derivat des Startmaterials herzustellen. Wie **Schema 3.2** ebenfalls illustriert, wurde hierzu das 3,8-Dithien-2-ylphenothiazin in 1,4-Dioxan mit einem Überschuss Acrylnitril basenkatalysiert zum Additionsprodukt umgesetzt.<sup>[3,4]</sup> Bei dieser Aza-MICHAEL-Addition wurde auch nach 90minütiger Reaktion in der Siedehitze kein vollständiger Umsatz erreicht. Während das im großen Überschuss eingesetzte Acrylnitril vollständig zu einer zähen, schwer löslichen Masse polymerisierte und dabei einen Teil des Startmaterials einschloss, konnte das besser lösliche Rohprodukt durch Extraktion mit EtOAc und Filtration in der Kälte abgetrennt werden. Da dieser Arbeitsschritt bereits in den ersten Versuchen jeweils ausreichend reines Produkt für weitere Umsetzungen erbrachte, wurde zunächst auf eine Optimierung verzichtet. Das entstandene Propionitril erwies sich als thermisch instabil und konnte kaum umkristallisiert werden, daher fiel es als pulvriger Feststoff an. Die in der Literatur veröffentlichten

te, milde Reduktion des Nitrils zum Alkylamin mit einem geringen Überschuss an  $\text{LiAlH}_4$ <sup>[4]</sup> in siedendem Ether erwies sich als Fehlschlag. Im Laufe der über mehrere Tage im Soxhlet-Extraktor geführten Reaktion wurde das Nitril teilweise nicht umgesetzt, teilweise aber auch zum Arylamin dealkyliert. Grund hierfür ist möglicherweise die durch Komplexierung des  $\text{Li}^+$ -Kations erleichterte C-N-Bindungsspaltung zwischen der Nitrilpropylgruppe und dem Phenothiazingerüst (vgl. [Schema 3.3](#)).



**Schema 3.3** Bevorzugte C-N-Bindungsreversion am Phenothiazin-Stickstoff in Gegenwart von  $\text{Li}^+$ -Kationen (Grafik: M. Hemgesberg).

Die einzige erfolgreiche Umsetzung zum farbstoffterminierten Siloxan stellt die Transamidierung des phenothiazinylsubstituierten Essigsäuremethylesters in reinem 3-Aminopropyltriethoxysilan bei hoher Temperatur dar. Die in [3.1.2](#) gezeigte Umsetzung des Methylesters zum Amidopropylsilan verläuft ohne Zusatz eines stark basischen Katalysators wie NaOMe und ohne Beteiligung eines Solvens nahezu quantitativ. Die Ausbeuteverluste sind in diesem Fall durch die Aufarbeitung bedingt, bei der das überschüssige APTES durch Ausfällen des Produkts aus einer mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  verdünnten Reaktionslösung durch Zugabe von *n*-Pentan entfernt wird.



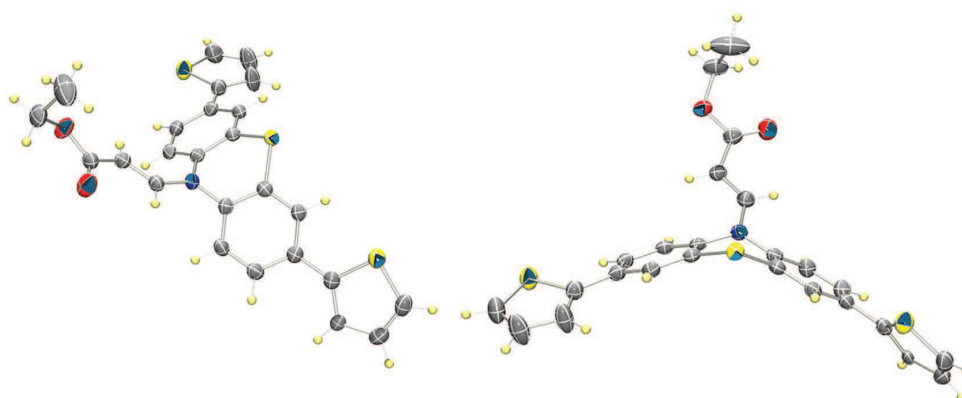
**Schema 3.4** Darstellung einer Sol-Gel-Vorstufe mit Carboxamid-Funktion und Phenothiazineinheit (Grafik: M. Hemgesberg).

Die direkte Alkylierung des Chromophors mittels IPTMS und NaH in trockenem THF analog der Synthese des acridonhaltigen Siloxans gelang nicht, da selbst bei längerer Reaktionsführung in der Siedehitze kaum Umsatz beobachtet wurde. Ursache hierfür ist mit großer Wahrscheinlichkeit die  $\beta$ -H-Eliminierung des Alkylhalogenids, die bei sterisch aufwändigen und schwer löslichen Substraten oftmals die dominante Nebenreaktionen zur nucleophilen Substitution darstellt.

Als eine besondere Herausforderung gestaltete sich die *N*-Vinylisierung des 3,8-Dithienylphenothiazins mit (*Z*)-3-Haloethylacrylaten. Da zu Übergangsmetall-vermittelten C-N Bindungsknüpfungen an  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen (MICHAEL-Systeme) bislang nur wenig bekannt ist, wurde die in [Schema 3.2](#) gezeigte Variante verwendet, mit deren Hilfe bereits das *N*-Styrylphenothiazin unter Retention der Doppelbindungskonfiguration in sehr guten Ausbeuten dargestellt werden konnte.<sup>[5]</sup>

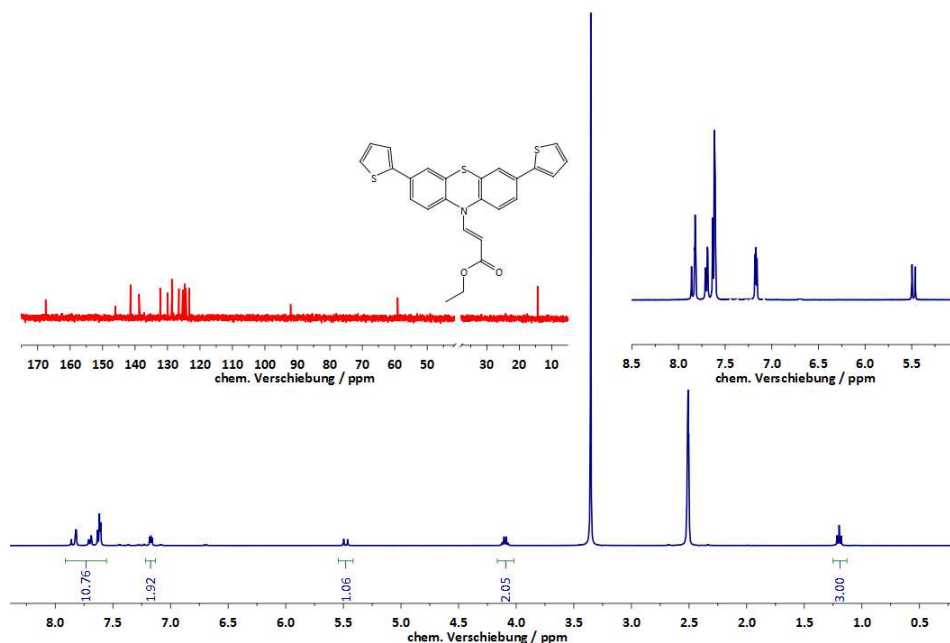
Wegen des hohen Preises der Ausgangsverbindungen 3-Iod- bzw. 3-Bromacrylsäureethylester entfielen die zunächst angestrebten Optimierungsschritte. Nur einige rudimentäre Versuche konnten durchgeführt werden. Unabhängig von Temperatur und Reaktionsdauer wurden keinem Fall mehr als 40 % Umsatz erreicht. Auch die hohen Katalysatorkonzentration von 5 mol-% Pd und 10 mol-% John-Phos führten zu keiner erhöhten Reaktivität. Es wurde nur bei Verwendung lithiumhaltiger Basen Produkt isoliert, was darauf hindeutet, dass das *in situ* gebildete Lithiumamid für die Koordination ans Palladium deutlich günstigere elektronische Eigenschaften aufweist. Insgesamt könnte sich eine hohe  $\text{Li}^+$ -Konzentration jedoch auch nachteilig auswirken, da vor allem bei höherer Temperatur eine Li-vermittelte Bindungsspaltung wie im Falle des zuvor beschriebenen Nitrils möglich wäre (vgl. [Schema 3.3](#)). Kristallstrukturen von aus der Literatur bekannten Phenothiazinamidkomplexen des Lithiums belegen dessen hohe Affinität zum Stickstoffatom des Heterozyklus.<sup>[6]</sup> Dies würde auch erklären, warum, anders als in der Literatur beschrieben,<sup>[5]</sup> nur das (*E*)-konfigurierte Produkt, das vermutlich in geringerer Menge entsteht, isoliert werden konnte, da bei diesem die in [gezeigte](#) Chelatisierung des Alkalikations nicht möglich ist. Da durch die C-N-Bindungsspaltung leicht flüchtige Verbindungen entstehen, wäre das domierende Nebenprodukt somit die Ausgangsverbindung, was ebenfalls mit den experimentellen Befunden übereinstimmt. Nach einer achtstündigen Reaktion in einem Gemisch aus siedendem Toluol und Dimethoxyethan ließ sich der entstandene Acrylsäureester nur durch eine aufwändige Kristallisation und Säulenchromatographie vom verbliebenen Edukt abtrennen. Die Röntgenstrukturanalyse, die an aus einer Lösung des Produkts in EtOAc/EtOH gewonnenen Kristallen durchgeführt wurde, zeigt zwei bemerkenswerte Details des Moleküls (vgl. [Abb. 3.3](#)).

Das Molekül weist einerseits die für einen DSC-Farbstoff erforderliche, weitgehend planare Struktur auf. Während die Thiopheneinheiten gegenüber der Phenothiazineinheit leicht um ca.  $12^\circ - 23^\circ$  verkippt sind, beträgt der Diederwinkel zwischen dem Thiazinring und den Benzolkernen  $134^\circ$ . Die olefinische Doppelbindung und der aromatische Chromophor weisen eine höhere Koplanarität auf, so dass eine ausreichende Delokalisation zwischen Donor- und Akzeptorsubstituenten gegeben sein sollte. Zum anderen lässt die Struktur erkennen, dass nur das (*E*)-Isomer im Festkörper vorliegt. Die Inversion der Konfiguration an der Doppelbindung, die auch laut  $^1\text{H-NMR}$



**Abb. 3.3** ORTEP3-Festkörperstruktur des phenothiazin-substituierten Acrylsäureesters. Die thermischen Rotationsellipsoide beschreiben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von mindestens 50 % (Grafik: M. Hemgesberg).

-Daten ( $J^3_{HH} = 13.8$  Hz, vgl. Abbildung (vgl. [Abb. 3.4](#)) unter den gewählten Bedingungen das (*E*)-Isomer erzeugt, ist vermutlich eine Folge der elektronischen Situation bei der Koordination der miteinander kuppelnden Edukte an den Pd(0)-Katalysator (s. o.). Dennoch ist, da der sterisch sehr aufwendige BUCHWALD-Ligand John-Phos verwendet wurde, eine Beeinflussung des Reaktionsverlaufs durch die Interaktion zwischen dem Liganden und dem Phenothiazinrückgrat nicht auszuschließen.



**Abb. 3.4**  $^1\text{H}$ -NMR und  $^{13}\text{C}$ -NMR -Spektren des phenothiazin-substituierten Acrylsäureesters (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) (Grafik: M. Hemgesberg).

Weitere Derivate des 3,8-Dithienylphenothiazins wurden im Rahmen der Herstellung

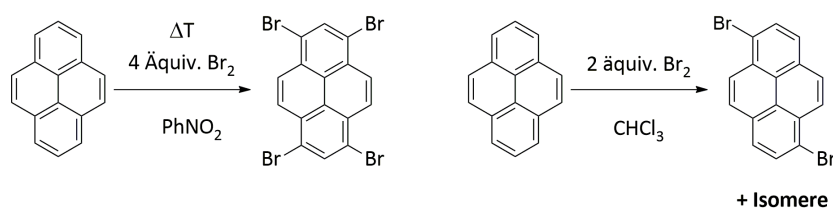
funktionalisierter Sol-Gel-Vorstufen als Nebenprodukte erhalten. So wurde beim Versuch, das Chromophor mit einem halben Äquivalent 1,4-Dibrombutan zum Monoalkylierungsprodukt umzusetzen, trotz langsamer und kontrollierter Zugabe des Dibromids zum deprotonierten Amid lediglich die 1,4-disubstituierte Verbindung erhalten. Dies ist auf die Schwerlöslichkeit des Nebenprodukts zurückzuführen, welches sofort nach dem Entstehen ausfällt. Die Reduktion des Essigsäuremethylesters zum korrespondierenden Alkohol gelang zwar nur in mäßigen Ausbeuten, verlief jedoch problemlos. Ähnlich wie das Propionitril ist der Alkohol thermisch instabil. Er kann nur bei verhältnismäßig niedriger Temperatur umkristallisiert werden kann, was die Ausbeute weiter reduziert.

## 3.2 Sol-Gel-Vorstufen mit mehr als einer Trialkoxysilyl-Funktion

### 3.2.1 Pyrenhaltige Sol-Gel-Vorstufen – Grenzen der GRIGNARD-Reaktion

Die Darstellung pyrenhaltiger Vorstufen für deren Verwendung in Sol-Gel-Prozessen setzt eine in [Abschnitt 2.3](#) bereits eingehender diskutierte Symmetrie der Moleküle voraus, je nachdem welcher Vernetzungsgrad im späteren Hybridmaterial angestrebt wird. Mit der Molekülsymmetrie unmittelbar verbunden ist das Substitutionsmuster des Pyrenchromophors. Eine lineare Verknüpfung, wie sie für bi- bzw. terphenylhaltige Vorstufen beschrieben ist,<sup>[7]</sup> erreicht man theoretisch durch elektrophile 2,7-Disubstitution am Aromaten. Da, es sich bei Pyren jedoch um einen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoff (PAK) handelt, zeigt das Chromophor einige Besonderheiten hinsichtlich seiner Reaktivität gegenüber elektrophilen Reagenzien, wie z. B. Brom. So wurde bei der Perbromierung des Pyrens in heißem Nitrobenzol unter Zugabe von mindestens vier Äquivalenten Br<sub>2</sub> das 1,3,8,10-Tetrabrompyren<sup>[8]</sup> als sehr schwer löslicher Feststoff problemlos in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten, während eine gezielte Umsetzung zu einem der di- oder trisubstituierten Brompyrene<sup>[9]</sup> kaum gelang, da stets Isomergemische auftraten, die wegen der sehr ähnlichen physikalischen Eigenschaften ihrer Einzelkomponenten weder chromatographisch noch durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden konnten. Einzige Ausnahme bei den hier beschriebenen Umsetzungen bildete das 1,6-Dibrompyren, das, wenn auch in schlechter Ausbeute, durch mehrfaches Umkristallisieren aus Chlorbenzol in Form farbloser Nadeln erhalten wurde (vgl. [Schema 3.5](#)).

Die Umsetzung zum gewünschten 2,7-Dibrompyren (2,7-DBP) ist nur nach vorheriger Hydrierung des Chromophors zum 5,6,12,13-Tetrahydropyren (THP) möglich,<sup>[10]</sup> da erst die Dibromierung des teilhydrierten Aromaten selektiv in 2,7-Position verläuft. Die darauf folgende Eliminierung der überschüssigen Wasserstoffatome unter



**Schema 3.5** Darstellung mehrfach bromierter Pyrenderivate (Grafik: M. Hemgesberg).

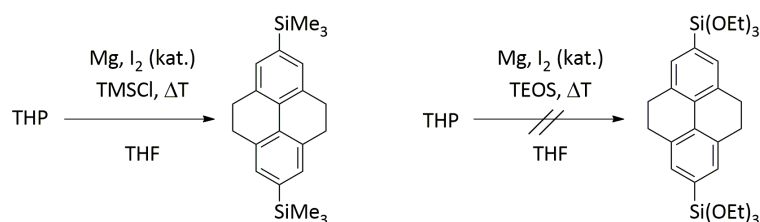
erneuter Zugabe von elementarem Br<sub>2</sub> in CS<sub>2</sub> stellt den einzigen bekannten Weg dar, 2,7-Dibrompyren zu erhalten.

Bei der Durchführung der literaturbekannten Synthese<sup>[11]</sup> stellte sich heraus, dass die beschriebene Niedrigdruck-Hydrierung einer gesättigten Lösung von Pyren in wässrigem EtOAc unter Zugabe von 10 Mol-% Pd auf Aktivkohle und einem H<sub>2</sub>-Druck von 3-5 bar (ca. 45-60 psi) zwar problemlos reproduziert werden konnte, jedoch wurde die angegebene Reaktionsdauer deutlich überschritten. Statt der berichteten fünf bis sieben Tage wurden mehrfach Hydrierdauern von bis zu vier Wochen bis zur vollständigen Umsetzung beobachtet. Auch die laufende Kontrolle des Wasserstoffdrucks sowie die Verwendung frischer Chargen an Pd/C sowie von mit Raney-Nickel entschwefeltem Pyren erbrachte kaum reproduzierbare Verbesserungen. Aufgrund der langsamen Wasserstoffaufnahme wurde in allen Fällen das erwartete Produktgemisch aus 5,6,12,13-Tetrahydropyren (THP) und 1,2,3,8,9,10-Hexahydropyren (HHP) in einem günstigen Verhältnis von 0.85 zu 0.15 erhalten. Das Gemisch konnte durch dreifache fraktionierte Kristallisation bis zu einer Gesamtausbeute von 55 bis 60 % THP aufgetrennt werden. Die verbleibende Mutterlauge lieferte ab der dritten Kristallisation stets Mischkristallite, aus denen nur noch geringe Mengen an THP durch vorsichtiges Waschen der Kristalle mit EtOAc isoliert werden konnten. Aus der mit dem in EtOAc etwas besser löslichen HHP angereicherten Lösung der Isomere wurden zudem auch geringe Mengen reinen Hexahydropyrens isoliert. **Abb. 3.5** zeigt die <sup>1</sup>H-NMR und <sup>13</sup>C-NMR -Spektren der beiden Verbindungen im Vergleich.

Die Bromierung des THP wurde, wie von LEE und HARVEY beschrieben, in deionisiertem Wasser mittels elementarem Brom und FeCl<sub>3</sub> × 6 H<sub>2</sub>O als Katalysator bei 20 °C durchgeführt. Nach 48 bis 72 Stunden Reaktionsdauer trat eine vollständige Entfärbung der zuvor tiefrot bis orangefarbenen Suspension ein. Das durch einfache Filtration isolierte Rohprodukt wurde nach Umkristallisation aus Toluol in mäßigen bis guten Ausbeuten erhalten. Als zentrales Problem für die Herstellung des 2,7-DBP erwies sich jedoch die erneute Eliminierung der Wasserstoffatome an den zuvor hydrierten, verbückenden Seitenketten. Die Synthese, die literaturgemäß mit stöchiometrischen Mengen Br<sub>2</sub> in Schwefelkohlenstoff bei Raumtemperatur durchgeführt wurde, lieferte das gewünschte Produkt im kleinen Maßstab, konnte jedoch







**Schema 3.7** Versuchte Umsetzungen zu silylsubstituierten THP-Derivaten (Grafik: M. Hemgesberg).

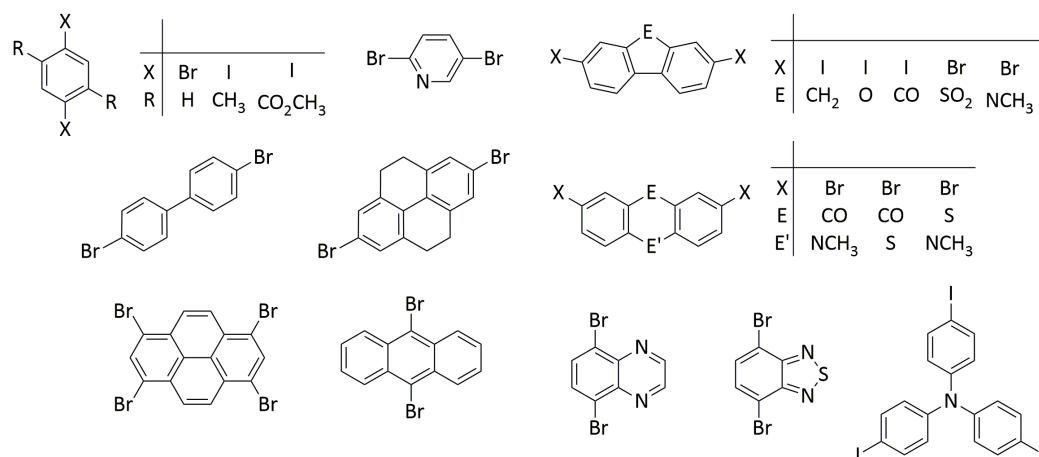
ungeeignet erwies. Die Probleme bei der Herstellung ausreichend großer Mengen an 1,6- bzw. 2,7-DBP sowie die aufwendige und zeitraubende Darstellung der benötigten Ausgangsverbindungen machten weiter führende Experimente unmöglich. Für die Synthese aromatischer Sol-Gel-Vorstufen, insbesondere solcher mit einer größeren Variationsbreite der zu Grunde liegenden Chromophore, musste daher eine andere Herangehensweise gewählt werden.

### 3.3 Darstellung fluoreszierender Thien-2-ylarene

#### 3.3.1 Zugang zu polyzyklischen Aryl- und Heteroarylhalogeniden

Als Alternative zur Synthese der pyrenhaltigen PMO-Vorstufen wurde versucht, die in [Schema 2.5](#) (vgl. [2.4](#)) gezeigte Reaktionsfolge umzusetzen. Hierzu bedurfte es zunächst der Darstellung einer Reihe geeigneter, gleichermaßen für verschiedene Anwendungen relevanter sowie auch gut zugänglicher aromatischer Arylhalogenide. Auf Grundlage der Erfahrungen mit den schwer löslichen Pyrenderivaten wurden maximal tricyclische Arene mit funktionellen Gruppen wie Carbonyl-, Thioether- oder Aminfunktion ausgewählt. [Abb. 3.6](#) zeigt eine Übersicht der verwendeten Chromophor-Synthone.

Mit Ausnahme weniger kommerziell erhältlicher Benzol-, Biphenyl- bzw. Pyridinderivate wurden die gezeigten Di- bis Tetrahalogenide in bis zu vier Einzelschritten aus günstigen Startmaterialien aufgebaut.<sup>[12]</sup> Neben dem Acridon und dem Tetrahydropyren, auf deren Darstellung in den vorherigen Abschnitten bereits eingegangen wurde, leiten sich zahlreiche der Brom- und Iodarene direkt aus ihren nicht halogenierten Vorstufen ab. Die Bromierung erfolgte entweder über  $S_EAr$ -Reaktionen mit der stöchiometrischen Mengen an elementarem  $Br_2$ , ggf. unter Zuhilfenahme von konzentrierter Bromwasserstoffsäure als Lösungsmittel,<sup>[13]</sup> oder radikalisch unter Verwendung von *N*-Bromsuccinimid in chlorierten Kohlenwasserstoffen, Essigsäure oder THF.<sup>[14–16]</sup> Als Iodierungsreagenz wurde in der Regel eine Mischung aus elementarem  $I_2$  und katalytischen Mengen Periodsäure ( $H_5IO_6$ ) in Eisessig verwendet.<sup>[17,18]</sup> Lediglich bei

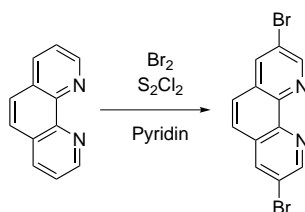


**Abb. 3.6** Übersicht über Haloaren-Synthese für die C-C-Bindungsknüpfung (Grafik: M. Hemgesberg).

der Synthese des Tris(4-jodphenyl)amins wurde das elektrophile Agens *in situ* durch eine Redoxreaktion aus KI und  $\text{KIO}_3$  erzeugt.<sup>[19]</sup> Die Abtrennung der Nebenprodukte erfolgte, falls erforderlich, in allen Fällen durch Umkristallisation, da sich die halogenierten Derivate in ihrer Löslichkeit deutlich von den jeweiligen Startmaterialien unterschieden. Die Ausbeuteverluste bei der Umkristallisation wurden durch die Anwendbarkeit der Synthesen im verhältnismäßig großen Maßstab kompensiert. Im folgenden seien nur einige Besonderheiten und Abweichungen der durchgeführten Synthesen von der Literatur beschrieben. Für weitere Details sei an dieser Stelle auf die sich anschließende Publikation sowie den experimentellen Teil dieser Arbeit verwiesen.

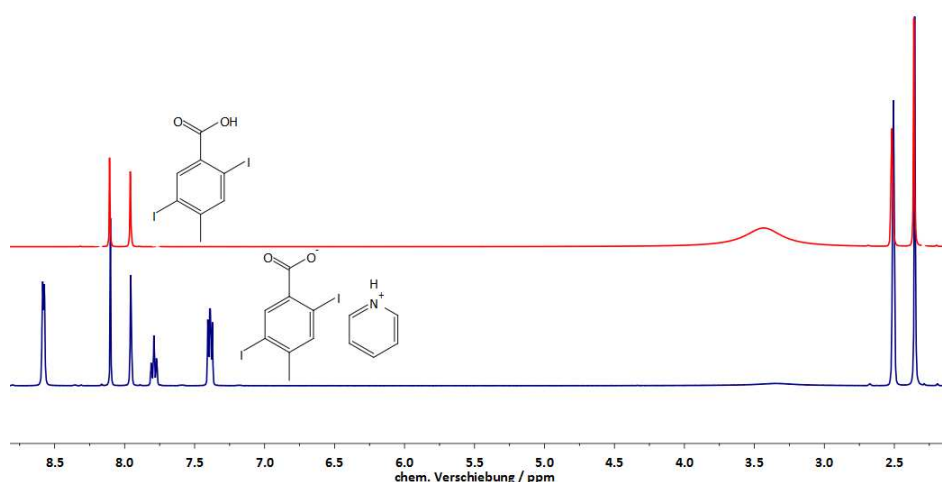
Das 2,1,3-Benzothiadiazol ist die Stammverbindung einer ganzen Reihe von molekularer und polymerer Spezies, die wegen ihrer Lumineszenzeigenschaften<sup>[20–29]</sup> oder ihrer z. B. für organische Photovoltaik interessanten elektronischen Eigenschaften bekannt sind.<sup>[30,31]</sup> Es ließ sich in großen Mengen und guten Ausbeuten aus *o*-Phenylendiamin durch Kondensation mit stöchiometrischen Mengen Thionylchlorid in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit  $\text{NEt}_3$  als überschüssiger Hilfsbase erhalten.<sup>[13]</sup> Eine Entschwefelung des aus EtOH umkristallierten, niedrig schmelzenden Feststoffs mittels Säulenchromatographie oder eine Reinigung durch Sublimation wurden zwar testweise durchgeführt, erwiesen sich im Rahmen der hier besprochenen Reaktionen jedoch als nicht notwendig. Vom Folgeprodukt, dem bromierten Thiadiazol, leitet sich auch das 3,6-Dibromquinoxalin ab. Dieses in einer zweistufigen Reaktionssequenz aus reduziertem Ringbruch und oxidativem Ringschluss erhaltene Diazanaphtalin ist für die energetisch günstige Lage seiner Grenzorbitale (HOMO bzw. LUMO) bekannt und ebenfalls für die Polymerschemie von Interesse. Während die Ringöffnung des Thia-

diazols zum recht oxidations- und lichtempfindlichen 1,4-Dibrom-2,3-diaminobenzol mit Hilfe von  $\text{NaBH}_4$  in EtOH exotherm und prinzipiell quantitativ verläuft, konnte das Diamin nur in mäßiger Ausbeute isoliert werden, da die Extraktion des Produkts mit Diethylether aus der eingeeengten alkoholisch-wässrigen Phase vermutlich nicht vollständig ablief. Der Ringschluss mit Glyoxal in siedendem EtOH liefert das gewünschte Produkt in schwankenden Ausbeuten von 40 - 70%, so dass nur verhältnismäßig wenig 5,8-Dibromquinoxalin für die weiteren Umsetzungen zur Verfügung stand. Ähnlich verhielt es sich mit dem 9,10-Dibromphenanthrolin, das zwar in guter Reinheit und Ausbeute über den in [Schema 3.8](#) gezeigten Weg mit Hilfe von  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  als Mediator dargestellt werden konnte,<sup>[32]</sup> sich jedoch auf Grund des hohen Preises für 1,10-Phenanthrolin als kaum relevantes Edukt erwies.



**Schema 3.8** Darstellung des 9,10-Dibromphenanthrolins mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  als Mediator (Grafik: M. Hemgesberg).

Die 2,5-Diiodterephthalsäure<sup>[33]</sup> und ihr Dimethylester zählen ebenfalls zu den aufwendig herzustellenden Arylhalogeniden. Durch zwei separate Oxidationen mit  $\text{KMnO}_4$  in schwach bzw. stark basischer Lösung wird das in sehr guten Ausbeuten erhaltene 1,4-Diiod-2,5-xylol zunächst in die Mono- und anschließend in die Dicarbonsäure überführt. Da bei diesen oberhalb von 90 °C stark exotherm verlaufenden Experimenten große Mengen an Braunstein anfallen und der kompaktierte Filterkuchen später ausgiebig mit heißem Wasser nachgewaschen werden muss, wurden die freien Säuren nach dem Ansäuern in nur wenig zufriedenstellenden Ausbeuten erhalten. Als zusätzliches Problem erwies sich, dass bei der Oxidation des Xylols zur intermediären 2,5-Diiod-4-methylbenzoesäure in Pyridin/ $\text{H}_2\text{O}$  auch das in farblosen Nadeln kristallisierende Pyridiniumsalz der Säure in variierenden Anteilen entstehen kann. Dies schmälerte die Gesamtausbeute Produkt zusätzlich, da es sich als schwierig erwies, das Pyridiniumsalz in größerer Menge zu isolieren und in die freie Säure zu überführen. [Abbildung 3.7](#) zeigt die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der beiden isolierten Formen des Benzoesäure-Intermediats.

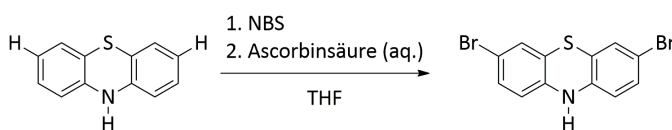


**Abb. 3.7** Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR -Spektren der 2,5-Diiod-4-methylbenzoesäure und ihres Pyridiniumsalzes (DMSO-d<sub>6</sub>, Grafik: M. Hemgesberg).

Entscheidend für eine einfache Aufarbeitung der gezeigten Arylbromide und -iodide war, wie z. B. im Falle des 3,9-Dibromthioxanthons,<sup>[34]</sup> eine weitgehend selektive Umsetzung zum gewünschten, symmetrisch substituierten Produkt, sowie die Möglichkeit, evtl. gebildete Nebenprodukte vom meist aus der abkühlenden Reaktionslösung ausfallenden Rohprodukt durch Umkristallisation abzutrennen.

Die Darstellung halogener Phenothiazine bedeutet wegen des niedrigen Redoxpotentials der Chromophore im allgemeinen einen deutlich höheren Syntheseaufwand. In Gegenwart von NBS wird Phenothiazin in Lösungsmitteln wie DMF oder THF zwar bereitwillig in 3,8-Position elektrophil substituiert; die Verbindung wird hierbei jedoch auch stets am Stickstoffatom oxidiert. Das Rohprodukt ließ sich anfänglich nur mühevoll durch Umkristallisation in die reduzierte Form überführen. Es stellte sich jedoch heraus, dass die Aufarbeitung der sonst teilweise öligen, grün- bzw. rotschwarzen Suspensionen und Niederschläge wesentlich besser gelang, wenn vor der Aufarbeitung die neutrale, meist vollständig lösliche Form der Chromophore regeneriert wurde. Hierzu reichte es aus, die entsprechende stöchiometrische Menge an Ascorbinsäure in wässrig-ethanolischer Lösung zuzugeben, worauf sich nahezu sofort ein Farbumschlag nach hellgelb bzw. orange einstellte. Da Ascorbinsäure ein äußerst effizienter Zweielektronendonator ist und die Dehydroascorbinsäure in organischen Lösungsmitteln nicht ausfällt, wurde somit eine sehr einfache Methode entwickelt, um insbesondere das für die Synthese der in dieser Arbeit diskutierten Phenothiazinfarbstoffe wichtige 3,8-Dibromphenothiazin in großen Mengen darzustellen (vgl. [Schema 3.9](#)).

Die übrigen Arene konnten, der Literatur entsprechend, in mäßigen bis guten Ausbeuten wie beschrieben isoliert werden.<sup>[12]</sup> Einer weiteren Umsetzung der erhaltenen



**Schema 3.9** Weiter entwickelte Synthese von 2,7-Dibromphenothiazin (Grafik: M. Hemgesberg).

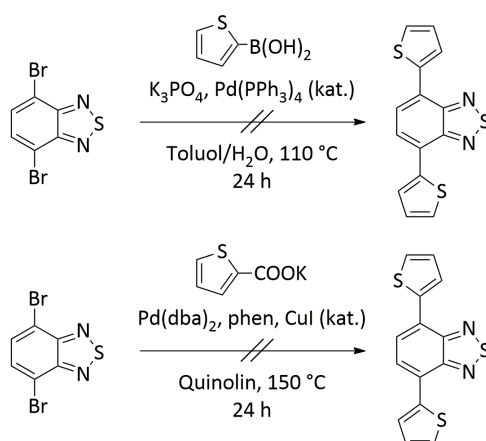
Verbindungen zu den thienylierten Farbstoffen stand somit nichts im Wege.

### 3.3.2 Erweiterung des $\pi$ -Systems durch STILLE- und SUZUKI-MYAUURA-Kupplung

GEMÄSS der in [Abschnitt 2.4](#) aufgezeigten Möglichkeiten zur Synthese von di-, tri- bzw. polythienylierten Aromaten wurden, ausgehend von den verschiedenen für diese Arbeit interessanten Referenzverbindungen, wie z. B. Benzothiadiazol, 1,4-Dibrombenzol und dem trizyklischen, verhältnismäßig elektronenarmen Chromophor 3,8-Diodfluorenon unterschiedliche Synthesevarianten getestet. Angestrebt wurde eine schnelle, möglichst wenig toxische und reproduzierbare Synthese der gewünschten Kopplungsprodukte in größerem Maßstab, um eine ausreichende Menge an Edukten für die weiteren Laborversuche bereit stellen zu können. In der Literatur finden sich zahlreiche unterschiedliche Vorschriften zur Darstellung von Thienylarenen, die, auch im Falle der SUZUKI-MYAUURA-Kupplung, keinen Rückschluss auf eine allgemein übertragbare Methode für die in dieser Arbeit vorgestellten Systeme zulassen.

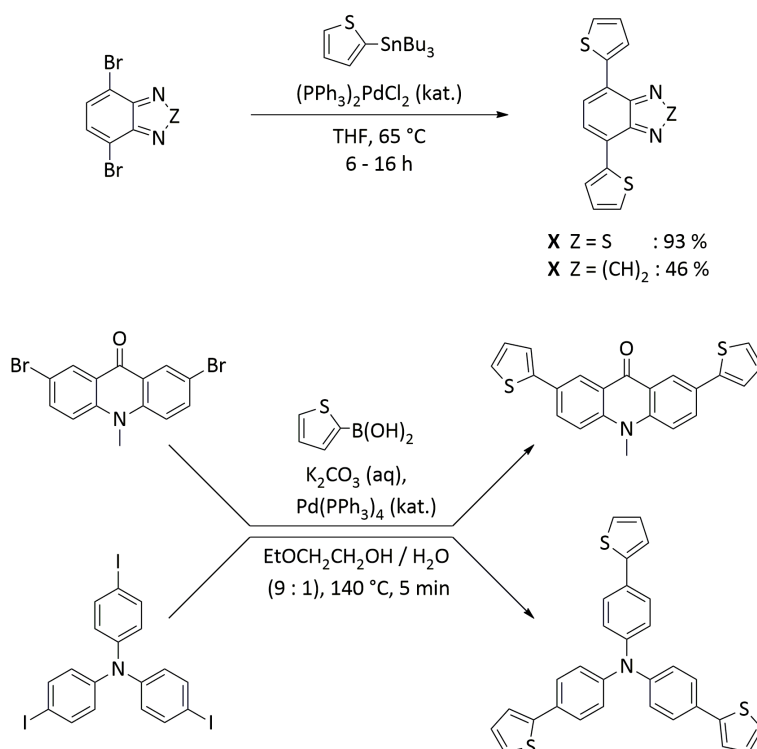
Während in manchen Varianten der SUZUKI-Kupplung ein Lösungsmittelgemisch aus Wasser und *n*-Butanol (*n*-BuOH) in Kombination mit Kaliumphosphat als Base Verwendung findet,<sup>[35]</sup> erwies sich dieses Gemisch für die Kupplung der erwähnten Arylhalogenide in Gegenwart von  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  als unzureichend. Für Benzothiadiazol wurde nach 16stündiger Reaktion in der Siedehitze auch in trockenem Toluol kaum Umsatz beobachtet, während das Edukt in variierenden Ausbeuten wiedergewonnen werden konnte. Gleiches gilt für die decarboxylierende Kupplung von Kaliumthienyl-2-carboxylat mit dem gleichen Chromophor unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{phen})_2$  und Kupfer(I)iodid (vgl. [Schema 3.10](#)).<sup>[36]</sup> Wegen der komplexen Zusammensetzung des Katalysatorsystems, dem verhältnismäßig hohen präparativen Aufwand und dem entsprechend hohen Optimierungsbedarf dieser Reaktionsvariante wurde die decarboxylierende Kreuzkupplung rasch verworfen.

Die Beobachtung, dass sich das elektronenarme 3,9-Diodfluorenon bereits bei leichtem Erwärmen in einer Mischung aus wässriger  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung und Ethoxyethanol



**Schema 3.10** Vergebliche Ansätze zur C-C-Bindungsknüpfung mit unterschiedlichen Substraten und Reaktionswegen (Grafik: M. Hemgesberg).

bereits bei leichtem Erwärmen binnen Minuten in sehr guter Ausbeute zum gewünschten Dithienylfluorenon koppeln lässt, gab den Anstoß dazu, diese bislang noch nicht untersuchte Reaktion hinsichtlich ihrer Anwendungsbreite zu erforschen. Eine ausgedehnte Optimierung der Reaktionsbedingungen ergab schließlich, dass Thiophen-2-boronsäure in Gegenwart von Pd-Nanopartikeln, welche vermutlich bei Erwärmen im stark basischen Milieu aus  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  freigesetzt werden, im beschriebenen Lösungsmittelgemisch sehr effizient mit Arylbromiden und -iodiden zum entsprechenden Chromophor gekuppelt werden kann. Dabei erwies es sich für die Aufreinigung der Produkte als vorteilhaft, dass sie, mit Ausnahme der besser löslichen Xylolderivate, beim Abkühlen aus dem dunkel gefärbten Reaktionsgemisch auskristallisierten. Durch die rasche und oftmals vollständige Umsetzung der eingesetzten Arylhalogenide, das wässrige Reaktionsmedium und niedrigen Katalysatorkonzentrationen von 0.4 mol-% pro Halogenid war somit weder eine Reaktion unter Schutzgas, noch eine aufwendige Aufarbeitung nötig. In nahezu allen Fällen genügte zum Aufreinigen der Verbindungen eine Umkristallisation aus verschiedenen organischen Lösungsmittelgemischen, wie etwa  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$  oder Toluol/DMF. Während sich 3,7-Dibrom-10-methylcarbazol<sup>[37]</sup> ebenso wie die offenbar weniger reaktiven Substrate Dibromveratrol, 1,3,5-Tribrombenzol und 9,10-Dibromanthracen<sup>[15]</sup> nicht oder nur wenig erfolgreich auf die beschriebene Weise thienylieren ließen, wurde nahezu jede andere funktionelle Gruppe (Ester, Triarylamine, Thioether, Sulfoxide) toleriert. Wie in [Schema 3.11](#) gezeigt, konnte im Falle des Tris(4-thien-2-yl)phenylamins und des 3,9-Dithien-2-ylacridons die aus der Literatur bekannte Darstellung der Chromophore mittels STILLE-Kupplung<sup>[38,39]</sup> erfolgreich durch die neu entwickelte Variante ersetzt werden. Anders verhielt es sich mit den empfindlichen bzw. ebenfalls reaktionsträgen Bromiden des Thiadiazols und des Quinoxalins, welche nur unter Verwendung von

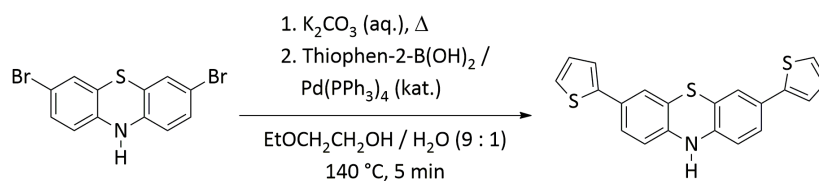


**Schema 3.11** Vergleichende Übersicht durchgeführter STILLE- und SUZUKI-Kupplungen (Grafik: M. Hemgesberg).

Tri-*n*-butylstannylthiophen und  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  als Katalysator zu den entsprechenden Farbstoffen umgesetzt werden konnten.<sup>[30,40]</sup> Es erwies sich teilweise als mühsam, das im Überschuss eingesetzte, toxische Stannan bei größeren Reaktionsansätzen vollständig vom bereits auskristallisierten Rohprodukt abzutrennen, jedoch wurde genügend Startmaterial für die weiteren Umsetzungen erhalten.

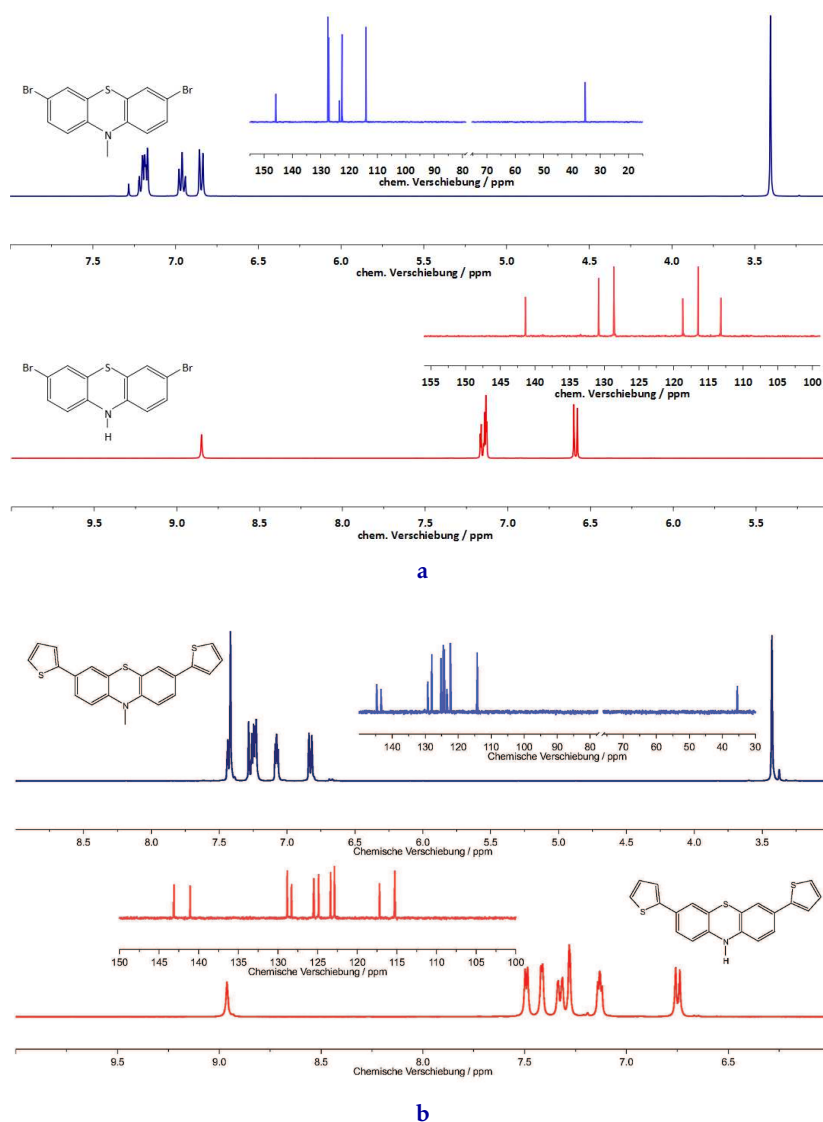
Die Darstellung der 2,7-Dithienylphenothiazine ausgehend von den mäßig reaktiven Substraten 2,7-Dibrom-10*H*-phenothiazin oder 2,7-Dibrom-10-methyl-10*H*-phenothiazin gelang zunächst nicht mit zufriedenstellender Reproduzierbarkeit, ließ sich jedoch durch einfache präparative Anpassungen deutlich verbessern. Umsetzungen, bei denen man nicht alle Feststoffe zeitgleich zum Lösungsmittelgemisch zusetzte, sondern bei denen die Boronsäure und der Palladiumkomplex zu einer siedenden Lösung der übrigen Reaktanden zugegeben wurden, verliefen wesentlich erfolgreicher (vgl. Schema 3.12).





**Schema 3.12** Schema der für die Umsetzung von Phenothiazinen optimierten Suzuki-Kupplung (Grafik: M. Hemgesberg).

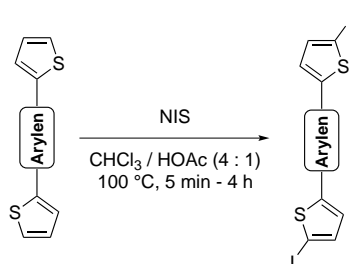
Ein Vergleich der NMR-Spektren von Produkten und Edukten für beide Verbindungen ist in den **Abbildungen 3.8a** und **3.8b** gegeben.



**Abb. 3.8** Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von Phenothiazinderivaten vor (3.8a) und nach der Suzuki-Miyaura-Kupplung (3.8b) (Grafik: M. Hemgesberg).

Zusätzlich zu den vorangehenden Ausführungen bezüglich der C-C-Bindungs-knüpfung sei auf die diesem Abschnitt folgende Publikation des Autors verwiesen. Es folgt eine kurze Übersicht über weitere Kernaussagen der Veröffentlichung.

- Durch Umsetzung der *via* SUZUKI-MYAUURA-Kupplung dargestellten Chromophore mit *N*-Iodsuccinimid in Chloroform oder Dichlormethan (sog. WOHL-ZIEGLER-Halogenierung, vgl. Schema 3.13) wurden in kürzester Zeit nahezu ausnahmslos sehr schwer lösliche Niederschläge erhalten, welche im allgemeinen in heißem DMF oder DMSO umkristallisiert und so von den enthaltenen Nebenprodukten abgetrennt werden können. In allen Fällen ging die zuvor beobachtete Fluoreszenzerscheinung unter UV-Bestrahlung entweder stark zurück oder verschwand vollständig. Einzige Ausnahme bildete hierbei das oxidationsempfindliche 3,8-Dithien-2-yl-10-methylphenothiazin, das sich weder mit Hilfe von NIS noch mit Hilfe anderer Iodierungsreagenzien wie ICl/KOAc<sup>[41]</sup> selektiv funktionalisieren ließ.



**Schema 3.13** Radikalische WOHL-ZIEGLER-Iodierung von Arylthiophenen (Grafik: M. Hemgesberg).

- Die jeweils in 2-Position der Thiophenreste iodierten Chromophore kristallisieren meist in Form dünner Blättchen. Bei einer Umkristallisation waren Ausbeuteverluste von ca. 20 % keine Seltenheit, weswegen bei ausreichender Reinheit des Rohprodukts auf diesen Aufarbeitungsschritt verzichtet wurde. Aus einer verdünnten Lösung des 3,6-Di(5-iodthien-2-yl-)quinoxalins in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  kristallisierten bei sehr langsamem Verdampfen des Lösungsmittels über Wochen orangefarbene Kristalle, die röntgenkristallographisch untersucht werden konnten. Erwartungsgemäß liegt eine fast vollständig planare Konformation des Chromophors vor; die Thiopheneinheiten sind nur minimal gegenüber dem zentralen Arylenbaustein verkippt (vgl. Publikation).
- Die C-Si-Kupplung der Thienyliodide zu den entsprechenden Siloxanen konnte nach ausgiebiger Optimierung mit Hilfe eines BUCHWALD-Katalysatorsystems aus  $\text{Pd}(\text{dba})_2$  und dem JohnPhos-Liganden (Di-*tert*-butylphosphinobiphenyl) sehr effizient realisiert werden. Im Gegensatz dazu zeigten die entsprechenden

Bromide auch bei Verwendung elektronisch besser abgestimmter Liganden und Katalysatoren wie BrettPhos und  $\text{dppfPdCl}_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nahezu keine Reaktivität. Eine viel versprechende, jedoch nicht eingehender betrachtete Ausnahme stellt das hochreaktive Pd(I)-Dimer  $\text{Pd}(\text{PtBu}_3\text{Br})_2$  dar, welches aus dem Fu-Katalysator gewonnen wird. Bei Verwendung dieses Komplexes wurde eine ähnlich effiziente Konversion zumindest im Falle der Referenzverbindung 1,4-Bis(5-bromthien-2-yl)benzol nachgewiesen.

- Bisher konnten mit der beschriebenen Methode ausschließlich reaktive Thiophene zu den korrespondierenden Siloxanen umgewandelt werden. Versuche, weitere bislang unbekannte PMO-Vorstufen zu erhalten, etwa durch Umsetzung des Dibromthiadiazols oder Dibromquinoxalins unter sonst identischen Reaktionsbedingungen, scheiterten. Massenspektrometrisch konnten in der Regel Gemische der mono- bzw. disilylierten Spezies und der hydrodehalogenierten Nebenprodukte nachgewiesen werden. Insgesamt ist die katalytische C-Si-Bindungsknüpfung somit eine Reaktion, die hohem Maße anfällig für Veränderungen der Reaktionsparameter ist: Neben Temperatur und Reaktionszeit beeinflussen alle im Reaktionsgemisch vorhandene anwesenden Spezies (Silan, Arylhalogenid, Katalysator, Base) maßgeblich den Ausgang der Reaktion. Es bleibt abzuwarten, ob in Zukunft Möglichkeiten gefunden werden, mittels vergleichbarer und ggf. optimierter Methoden das Spektrum der umsetzbaren Edukte entscheidend zu erweitern.
- Da Organosiloxane hydrolyselabil sind und prinzipiell mit Glasoberflächen reagieren können, wurden alle erhaltenen Fluoreszenzfarbstoffe bereits vor ihrer Umwandlung in die entsprechenden Sol-Gel-Vorstufen fluoreszenzspektroskopisch untersucht. Es wurde zudem angenommen, dass eine die Umwandlung zum Siloxan die Lumineszenz der jeweiligen Verbindungen näherungsweise nicht beeinflusst. Die dabei erhaltenen Ergebnisse belegen, dass recht einfache Arylthiophene Licht in nahezu jeder Spektralfarbe emittieren können, je nachdem welches Chromophor als zentraler Synthesebaustein gewählt wird. Die Absorptionseigenschaften wie auch die Intensität und Wellenlänge der Fluoreszenz der Farbstoffe hängen dabei insbesondere von den im Molekül vorhandenen Heteroatomen und deren Donor- bzw. Akzeptorcharakter ab. Eine detaillierte Diskussion aller Messdaten sowie die Absorptions- bzw. Emissionspektren sind im Anhang der zugehörigen Publikation enthalten.

## Simple Access to Sol–Gel Precursors Bearing Fluorescent Aromatic Core Units

Maximilian Hemgesberg,<sup>[a]</sup> Dominik M. Ohlmann,<sup>[a]</sup> Yvonne Schmitt,<sup>[a]</sup>  
Monique R. Wolfe,<sup>[b]</sup> Melanie K. Müller,<sup>[a]</sup> Benjamin Erb,<sup>[a]</sup> Yu Sun,<sup>[a]</sup> Lukas J. Goossen,<sup>\*,[a]</sup>  
Markus Gerhards,<sup>\*,[a]</sup> and Werner R. Thiel<sup>\*,[a]</sup>

**Keywords:** Cross-coupling / Palladium / Fluorescence / Silicon

Di-, tri-, and tetrathienyl-substituted polycyclic aromatic fluorophores were prepared from different aryl-, aryltri-, or aryltetrahalides by a simple and fast Suzuki coupling. The reaction was optimized for the synthesis of the desired materials on multigram scale. The coupled products were converted into the corresponding iodides through iodination with *N*-iodosuccinimide. The iodides turned out to be versatile starting materials for applications, such as periodic meso-

porous organosilica syntheses. They were converted into a variety of new trimethoxysilyl arenes by using a very efficient Pd-mediated C–Si cross-coupling, which was also extended to the corresponding thienyl bromides by using a dimeric Pd<sup>I</sup> catalyst. All compounds were characterized by <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, <sup>29</sup>Si NMR, and ATR-IR spectroscopy and HRMS.

### Introduction

The development of organic and organic–inorganic hybrid materials and their application in energy conversion, for example, solar cells<sup>[1]</sup> and light-emitting thin films,<sup>[2]</sup> has recently received widespread attention in the scientific community. Covalently embedding functionalized organic moieties into an inorganic framework opens up a whole new field in material sciences. Aromatic and heteroaromatic compounds have been of interest for fundamental research in the past. Moreover, some of them have recently received major attention due to their combination of advantageous optical, electronic, chemical, and/or physical properties.<sup>[3]</sup> Recent advances in polymer chemistry particularly focus on thiophenes containing  $\pi$ -donor–acceptor pairs suitable for producing photoluminescent and energy-harvesting macromolecules.<sup>[4]</sup> These might be interesting for the development of new organic light-emitting diodes (OLEDs), organic field-effect transistors (OFETs), and polymeric optical fibers (POFs).<sup>[5]</sup> Experimental as well as theoretical approaches have shown that the fluorescence properties and MO energy gaps of aryl-bridged dithiophenes (2-thienyl)-(Ar)-(2-thienyl) can be tuned by modification of their aromatic core.<sup>[6]</sup> As our group is dedicated to the synthesis of

new organic–inorganic hybrid materials, we took an interest in the idea of producing highly fluorescent compounds bearing (trialkoxysilyl)thiophene moieties as subunits for gelation.<sup>[7]</sup>

### Results and Discussion

#### C–C Couplings

Intrigued by the progress in the field of polymer synthesis, we designed our reaction pathway accordingly: In a first step, a catalytic C–C bond formation would give us the 2-thienyl arenes that should be easy to isolate and purify, for example, by recrystallization, due to their planar structure and thermal stability. Subsequent Wohl–Ziegler iodination or bromination by using *N*-halosuccinimides would result in the formation of the 5-halo-2-thienyl arenes, the latter ones being the ideal candidates for Pd-mediated C–Si coupling.

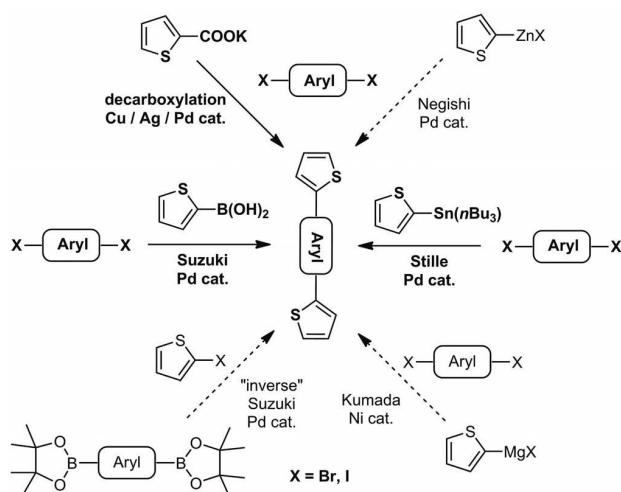
Starting with the C–C coupling, we intended to avoid both Stille-type coupling of aryl halides with the rather expensive and toxic 2-(tributylstannyl)thiophene<sup>[8]</sup> as well as Kumada-type<sup>[9]</sup> or Negishi-type<sup>[10]</sup> couplings by using air- and moisture-sensitive Grignard or zinc organyls, respectively (Scheme 1).

Therefore, the first key step in the synthesis of the desired compounds was the Suzuki–Miyaura-type coupling of thiophene-2-boronic acid with different polycyclic aromatic halides **1–18a** to yield the corresponding thienyl-substituted products **1–15b** and **18b**. As many of the starting materials given in Figure 1 are scarcely available, we invested some time in finding the appropriate synthetic methods to obtain suitable amounts of the desired aryl halides.

[a] Fachbereich Chemie, Technische Universität Kaiserslautern and Research Centre OPTIMAS  
Erwin-Schrödinger-Straße 54, 67663 Kaiserslautern, Germany  
Fax: +49-631-2054676  
E-mail: thiel@chemie.uni-kl.de  
goossen@chemie.uni-kl.de  
gerhards@chemie.uni-kl.de

[b] Department of Chemistry, Yale University  
New Haven, CT 06520-8107, USA

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/ejoc.201200076>.



Scheme 1. Possible access to dithienyl-substituted arenes by different transition-metal-catalyzed coupling reactions. Pathways marked with dashed lines have not been explored in this work.

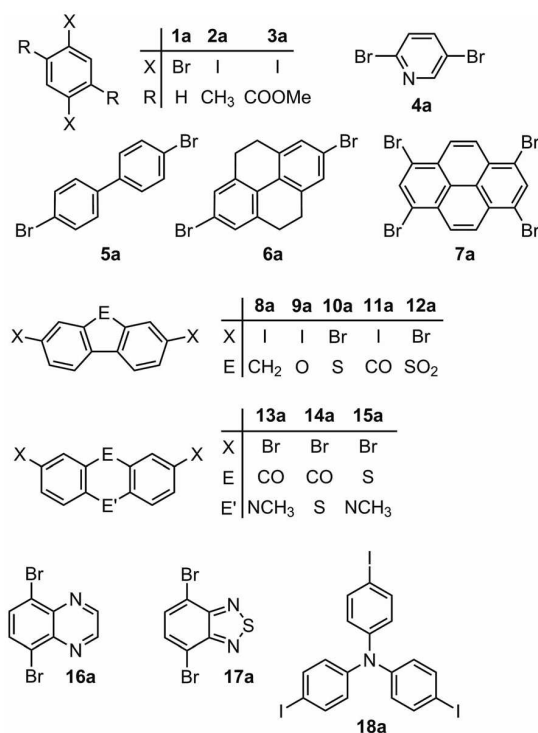


Figure 1. Starting materials for Suzuki-Miyaura coupling reactions.

We could not produce larger quantities of 1,8-dibromopyrene due to poor selectivity in the dibromination of pyrene and the tedious workup by fractionated crystallization. Although noted otherwise in the literature, we could not accomplish a large-scale synthesis of 2,7-dibromopyrene starting from the reduced species THP (**6a**).<sup>[11]</sup> However, all other compounds were isolated in suitable yields without problems.

Suzuki-Miyaura couplings of aromatic and heteroaromatic halides with boronic acids have already been intensely studied. The reaction conditions have been optimized in terms of solvent, temperature, catalyst loading, and reaction time, turning the Suzuki coupling into a versatile and environmentally benign process.<sup>[12]</sup>

Our first goal was to apply a literature procedure to our polycyclic aromatic substrates. In order to efficiently perform batch reactions on a 20-mmol scale, we designed several criteria for the reaction set up which comprise (1) fast conversion of the starting materials (less than 1 h); (2) the ability to work under non-inert conditions; (3) the use of common solvents such as alcohol/water mixtures; (4) a simple workup.

The reaction variants we took from published preparations, for example, by using *n*-butanol/H<sub>2</sub>O (7:1)/K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,<sup>[13]</sup> failed to give the products within the desired reaction time due to incomplete conversion. Appealed by the concept of "naked" Pd catalysts,<sup>[14]</sup> we tried to establish a new procedure which would meet our expectations. Employing Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> as a comparatively cheap Pd source and potassium carbonate as a base (scheme in Table 1), we identified a 9:1 mixture of ethoxyethanol/water to be the ideal solvent to obtain the dithienyl derivatives in moderate to excellent yields. Using other solvents such as THF/H<sub>2</sub>O (1:1) gave poorer yields.

Table 1. Scope of the newly developed Suzuki coupling protocol for the synthesis of thienyl-substituted aromatics.<sup>[a]</sup>

Product	Yield [%] <sup>[b]</sup>	Product	Yield [%] <sup>[b]</sup>
<b>1b</b>	98	<b>9b</b>	87
<b>2b</b>	74	<b>10b</b>	97
<b>3b</b>	83 <sup>[c]</sup>	<b>11b</b>	81
<b>4b</b>	58	<b>12b</b>	97
<b>5b</b>	73	<b>13b</b>	95
<b>6b</b>	89	<b>14b</b>	44
<b>7b</b>	98 <sup>[d]</sup>	<b>15b</b>	85
<b>8b</b>	85	<b>18b</b>	90

[a] Reaction conditions: Aryl dihalide (20 mmol), 2-thienylboronic acid (44 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (88 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.08 mmol), ethoxyethanol/H<sub>2</sub>O (135:15 mL), 130 °C, 15 min. [b] Isolated yield of the product after recrystallization and workup of the mother liquor. [c] Using NEt<sub>3</sub> (80 mmol) and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (8 mmol) as base. [d] Reaction on 1-mmol scale, 1.0 mol-% Pd, diglyme/ethoxyethanol/H<sub>2</sub>O (20:20:5 mL), 150 °C, 4 h.

After careful optimization, we developed a protocol for the efficient conversion of the aryl halides, requiring a catalyst loading as low as 0.2 mol-% per reactive moiety. Only in the case of very poorly soluble tetrabromopyrene **7a** was it necessary to apply forcing conditions, using diglyme/

ethoxyethanol/H<sub>2</sub>O (4:4:1) and higher catalyst loadings of 1.0 to 1.5 mol-%. The results of our work on the new coupling variant are summarized in Table 1.

Notably, the reaction does not require inert conditions, as it proceeds very rapidly and, to our best knowledge, mostly produces no significant amounts of interfering by-products. In terms of conversion, our results match the outcome of microwave irradiation experiments carried out by others, as the products started to precipitate within a few minutes.<sup>[15]</sup> In systematic studies, we discovered that replacing potassium carbonate with organic bases such as NEt<sub>3</sub> did not lower the conversion; however, it slowed down the reaction rate. Base-sensitive 2,5-diiododimethyl terephthalate (**3a**) was therefore successfully coupled in the presence of an excess amount of NEt<sub>3</sub> and substoichiometric quantities of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. We further observed that the reaction mostly proceeded smoothly at temperatures between 100 and 130 °C.

When exploring the substrate reactivity, we found electron-poor arenes such as the biphenyl derivatives **5a**, **6a**, and **8a**, ketone **11a**, and sulfoxide **12a** to be the most reactive ones. A significant turnover was detected for those compounds even below 100 °C. Arenes bearing electron-rich functional groups such as nitrogen- or sulfur-containing heterocycles (i.e., **13a** and **14a**, respectively) needed to be heated above 130 °C to react smoothly. In the case of **14a**, the decrease in reactivity might have led to the lower yield that was observed. This tendency is supported by the outcomes of the couplings of **1a** to **4a**: relatively electron-deficient dithienyl arenes featuring phenylene (**1a**) and bis(carboxymethyl)phenylene (**3a**) moieties were obtained in higher yields than electron-rich xylenes (**2a**) and pyridines (**4a**). Contrary to the reactions' dependency on the structure of the arenes, there was no significant difference between aryl bromides and aryl iodides.

A principal driving force of the reaction can be seen in the poor solubility of the products in the polar solvent mixture caused by the planarity and the extensive  $\pi$ -stacking of the emerging large aromatic molecules.

We successfully isolated 1,4-dithienylbenzene (**1b**) in excellent yields of around 98% after carrying out the reaction at 1 to 20-mmol scales and in a moderate yield of 51% at 50-mmol scale. When further increasing the amount of the dihalide up to 100 mmol, yields tended to be no longer reproducible but were very low in general, as no sufficient heating could be applied within the short reaction time given. As Pd<sup>0</sup> species generated in situ seem to be most reactive within the very first minutes of the conversion, proper heating of the reaction vessel might be crucial to rapidly generate the required amounts of catalyst while at the same time ensuring that the boronic acid does not undergo unwanted side reactions, such as protodeborylation.<sup>[16]</sup>

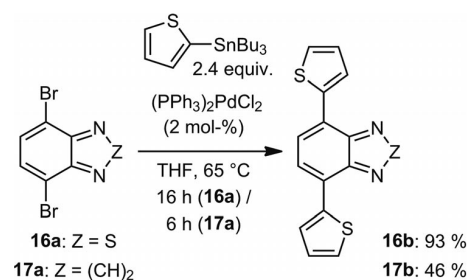
Several 10-mmol test reactions using Pd(OAc)<sub>2</sub> or immobilized Pd EnCat 40 as metal sources and PPh<sub>3</sub> as ligand under otherwise unchanged conditions furnished desired compound **1b**, however, in lower isolated yields of 22% for the homogeneous and 6% for the heterogeneous version.

As we assumed a certain, yet limited, stability of Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> to be decisive for our reaction system, this outcome was in coherence with our expectations. Although the isolated yields of these reactions have been further improved by optimization of the reaction set up and workup, we consider the method given above as being the far more advantageous one, especially when compared to the methods presented in the literature.<sup>[17]</sup>

Testing the versatility of our method, we were able to readily obtain **13b** and **18b**, which, to the best of our knowledge, have not been prepared by Suzuki coupling before. However, we experienced some minor drawbacks: The procedure could not be applied to N-heterocycles, such as 3,6-dibromo-9-methyl-9H-carbazole<sup>[18]</sup> or 3,8-dibromo-1,10-phenanthroline,<sup>[19]</sup> giving only trace amounts of product and otherwise yielding an inseparable black tar. 9,10-Dibromoanthracene<sup>[20]</sup> and *p*-dibromoveratrole were unreactive under the given conditions, as they were recovered in about 80–85% yield.

Similarly, all attempts to synthesize dithienyl-substituted quinoxaline **16b** or benzothiadiazole **17b** through Suzuki coupling failed, as we mostly recovered only larger amounts of the unchanged dihalide. Compound **17a** has been reported to undergo Suzuki<sup>[21]</sup> and Sonogashira reactions,<sup>[22]</sup> but did not react to **17b** even when prolonging the reaction time up to 24 h under inert conditions. The reason for all these incompatibilities may lie in the electron-rich aromatic cores of both the dihalides and thiophene-2-boronic acid, making it nearly impossible for Pd<sup>0</sup> to undergo the common cycle of oxidative addition and reductive elimination. Other structural aspects, such as the diimino moieties of **16a** and **17a**, may also contribute to this behavior, requiring a highly reactive catalyst and/or thienyl species.

A complementary approach to the desired product through decarboxylative cross-coupling of **17a** with potassium 2-thienyl carboxylate at elevated temperatures<sup>[23]</sup> by using quinoline was not successful either. Hence, **16b** and **17b** were prepared by Stille coupling by using thienyl tri-*n*-butylstannane and Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> as a catalyst (Scheme 2).<sup>[24]</sup>



Scheme 2. Stille coupling towards thienyl-substituted diimino derivatives. Yields for the isolated product are given.

The yield of the resulting crystalline crude products obtained by Stille coupling are comparable to those of the above-mentioned Suzuki reactions; however, the preparation of larger amounts of the thiophene-containing molecules was laborious, as it was hard to completely remove

the tin organyls from the crude reaction mixtures by recrystallization. Further experiments will be conducted to solve this problem, for example, by treatment with EDTA<sup>[25]</sup> or adsorption on silica.

### Fluorescence Data of the Dithienyl Arenes

Oligothiophenes are not only known for having semiconducting properties but also for their strong luminescence when exposed to UV light. Some of the thienyl arenes presented herein have already proven to be useful in energy harvesting and light conversion applications (see the Supporting Information). We were therefore pleased to detect blue to orange fluorescence during the Suzuki coupling. For a selection of samples the absorption and fluorescence spectra are shown in Figures 2 and 3, and the corresponding absorption and emission maxima are given in Table 2. The spectra of the remaining compounds are given in the Supporting Information.

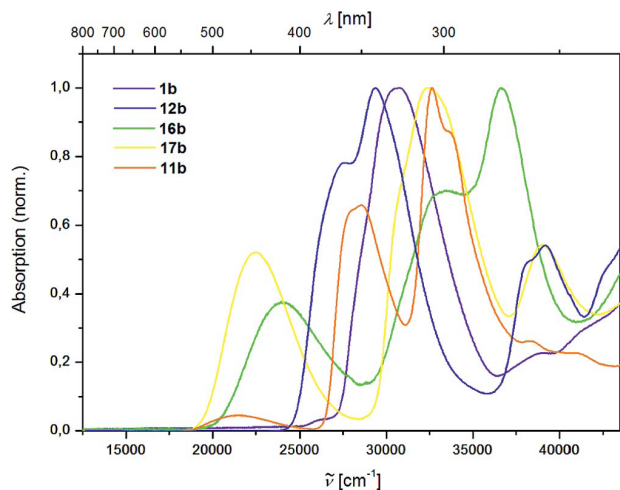


Figure 2. Absorption spectra of **1b**, **11b**, **12b**, **16b**, and **17b** solvated in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Table 2. Absorption and emission maxima and Stokes shift.

Substance	$\lambda_{\text{abs,max}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{\text{em,max}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	Stokes shift [cm <sup>-1</sup> ]
<b>1b</b>	30675	26110	4565
<b>11b</b>	32637	16892	15745
<b>12b</b>	29360	22989	6371
<b>16b</b>	36630	18450	18090
<b>17b</b>	32510	17699	14811

The shown absorption spectra (Figure 2) cover a region from 230 up to 550 nm with a strong structured shape. It can be observed that the structure of the absorption spectra depends both on the binding motifs between the aromatic or heterocyclic systems and the use of different functional groups.

A single bond between the aromatic systems seems to lead to a less-structured spectrum (i.e., for **1b**), and annulation of the aromatic systems results in an overlap of two

or more distinct absorption bands (i.e., for **11b**, **12b**, **16b**, and **17b**). Additionally, a large aromatic system or heterocyclic systems lead to a redshift in the absorption. The same effect is observed by insertion of a C=O group. Thus, it can be concluded that different absorption regions can be obtained through systematic control of the structural arrangements.

The emission spectra of these substances show a great variety (Figure 3) even if most substances emit in the range from 380 to 600 nm. In general, the emission spectra are less structured than one would expect from the absorption spectra, and variation of the excitation wavelength does not result in any changes in the emission spectra due to the fluorescence from the lowest excited state.

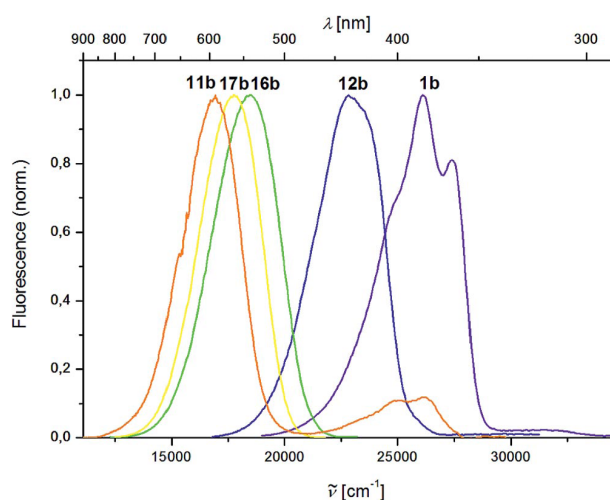


Figure 3. Emission spectra of **1b**, **11b**, **12b**, **16b**, and **17b** solvated in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Excitation wavelengths: **1b**:  $\lambda_{\text{ex}} = 272$  nm, **11b**:  $\lambda_{\text{ex}} = 321$  nm, **12b**:  $\lambda_{\text{ex}} = 305$  nm, **16b**:  $\lambda_{\text{ex}} = 335$  nm, **17b**:  $\lambda_{\text{ex}} = 275$  nm.

The influence of the structure on the emission is similar to that discussed for the absorption properties. As well as for the absorption spectra, the position of the emission can be controlled by the binding motif between the aromatic or heterocyclic system. A further method to get the emission to the desired region is the use of heteroatoms or functional groups (e.g., carbonyl, ester, or amino groups) whereupon the influence of the carbonyl group on the emission properties can be weakened by inserting another functional group. The influence of the functional groups can also be analyzed by the Stokes shift of the compounds, and here again a large Stokes shift is observed for compounds containing the above-mentioned functional groups.

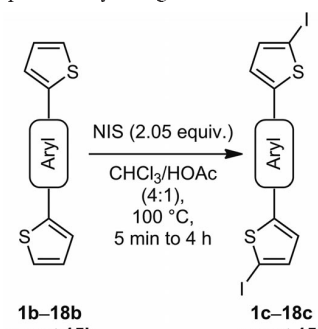
Two of the substances, **16b** and **17b**, were iodinated, and the spectra are shown in Supporting Information. It is found that the iodination leads to a redshift in the absorption spectra and emission spectra. Additionally, for the iodinated substances a stronger structured absorption spectrum is found and an additional emission band at a lower wavelength. For compound **7b** (a pyrene derivative), an excimer was also detected.

Thus, by means of the absorption and emission spectra of the 20 substances the influence of binding motifs as well as heteroatoms or functional groups on the absorption and emission properties can be discussed, and with this information the spectroscopic properties of the dyes can be adapted to the designated application.

### Iodination of Arylated Thiophenes

As thiophene preferably reacts with radical species at its acidic 2- and 5-positions, we could easily synthesize iodides **1c–14c** and **16c–18c** by modifying the procedure of Cao et al.<sup>[24]</sup> and by replacing NBS with NIS (Table 3). The presence of glacial acetic acid in the reaction mixture was identified to be crucial for rapid conversion of the starting material; however, a 1:1 mixture of HOAc/chloroform as reported was not required. Due to the very low solubilities of most products, they were obtained as precipitates from the hot reaction mixture during or shortly after the dissolving of the iodination agent. Only in some cases, such as for the more-soluble 2,5-bis(5-iodothiophen-2-yl)-1,4-dimethylbenzene (**2c**) did the chloroform have to be removed before filtering to obtain a precipitate.

Table 3. Scope of the selective iodination of aryl-substituted thienyl halides in the 5-position by using *N*-iodosuccinimide (NIS).<sup>[a]</sup>



Product	Yield [%] <sup>[b]</sup>	Product	Yield [%] <sup>[b]</sup>
<b>1c</b>	90	<b>10c</b>	84
<b>2c</b>	80	<b>11c</b>	89
<b>3c</b>	84	<b>12c</b>	76
<b>4c</b>	71	<b>13c</b>	70
<b>5c</b>	80	<b>14c</b>	96
<b>6c</b>	98	<b>16c</b>	93
<b>7c</b>	99 <sup>[c]</sup>	<b>17c</b>	98
<b>8c</b>	87	<b>18c</b>	96
<b>9c</b>	73		

[a] Reaction conditions: Dithienyl arene (5 mmol), NIS (10.3 mmol), CHCl<sub>3</sub>/HOAc (20:5 mL), 100 °C, 5 min. [b] Isolated yield. [c] Reaction performed on 1-mmol scale, NIS (8.00 mmol), pure HOAc, 130 °C, 4 h.

In most cases, the substitution of the thienyl protons with iodine, as expected, led to an immediate quenching of the intense (violet to orange) fluorescence observed in the reaction mixtures. Only for compounds **16c** and **17c** did we find a reduced yet still remarkable emission of light, which could be attributed to different fluorescence properties of those electron-rich arenes (see spectra in the Supporting Information).

Contrary to the mild reaction conditions and the minimal excess of NIS employed in most of the aforementioned syntheses, the tetraiodination of **7b** was achieved only by heating the starting material in pure acetic acid together with an excess amount of NIS. Most of the poorly soluble iodides were recrystallized from DMF, DMSO, or, in case of **7b**, large amounts of *o*-dichlorobenzene. However, the yields were lowered significantly (approx. 20% overall loss) by each recrystallization step. Comparing the NMR spectra of some crystalline samples, which showed minor impurities, to the ones of the crude products, we assume that in many cases there is no need for further purification. The byproducts are most likely to be generated under the harsh conditions necessary for recording the spectra ([D<sub>6</sub>]DMSO at 100–120 °C).

Phenothiazine derivatives are readily oxidized to form stable paramagnetic radical cations.<sup>[26]</sup> Therefore, the only arylthiophene that could not be iodinated with NIS was **15b**, yielding a deep purple precipitate which we were not able to re-reduce to the free amine, neither by simple recrystallization from DMF/H<sub>2</sub>O nor by using ascorbic acid.<sup>[27]</sup> Other attempts to prepare **15c** by metalation with *n*BuLi and addition of I<sub>2</sub> at low temperatures or by electrophilic iodination by using ICl and potassium acetate at 25 °C failed.<sup>[28]</sup>

The crystal structure of diiodide **16c** is shown in Figure 4. Crystals of suitable quality were obtained from a dichloromethane solution of the crude product by slow evaporation of the solvent over weeks. Selected bond lengths and angles prove that the dithienylarenes exhibit a quasilinear and rigid structure. The planarity of the aromatic system, which might be dependent on the substitution of the central phenylene unit, is only slightly broken in the case of **16c** (for further details on the X-ray structure analysis, see the Supporting Information).

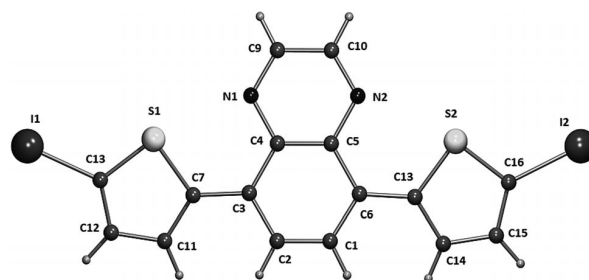


Figure 4. Molecular structure of **16c** in the solid state determined by X-ray single-crystal diffraction (ball-stick model). Selected bond lengths [Å]: C3–C7 1.46, C6–C8 1.48, C4–N1 1.36, C7–S1 1.74, C9–C10 1.42, C12–C13 1.40, C13–I1 2.07. Selected angles [°] and dihedral angles [°]: C8–S2–C16 90.9, C4–N1–C9 117.4, C2–C1–C6 122.0, C6–C8–C14 123.9, S2–C16–I2 119.6; C4–C3–C7–S1 8.3, C5–C6–C8–S2 12.6.

### C–Si Couplings

Although being a versatile tool for the synthesis of non-commercially available aryltrialkoxysilanes, the palladium-catalyzed carbon–silicon bond-forming reaction between



aryl halides and trialkoxysilanes  $\text{HSi}(\text{OR})_3$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) has not yet been exceedingly covered in the literature. Since its discovery in the late 1990s, this  $\sigma$ -bond metathesis-type reaction<sup>[29]</sup> was further developed by Manoso and DeShong<sup>[30]</sup> as well as by Masuda et al., who also presented a rhodium-mediated version.<sup>[31]</sup> The main reason for the comparatively minor attention this reaction has received up to now might be its rather limited scope of starting materials, comprising only several aryl iodides and electron-rich aryl bromides, and its tendency to give considerable amounts of undesired byproducts, especially by reductive proto-dehalogenation.

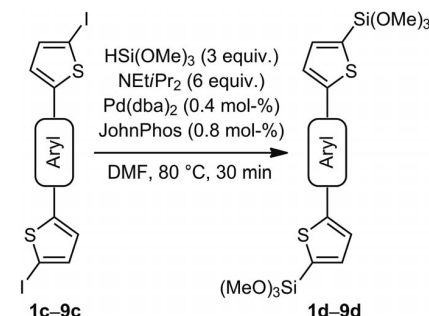
Furthermore, the reaction products are moisture sensitive and can be purified only to a very limited extent. The variety of functional groups and the high molecular weight of the aromatics presented here make it even more difficult to pursue common purification methods, for example, bulb-to-bulb distillation. As we initially wanted to synthesize unknown 4,7-bis[5-(trimethoxysilyl)thien-2-yl]benzo[*c*][1,2,5]-thiadiazole (**17d**), we focused on developing suitable conditions for the coupling of **17c** with trimethoxysilane or triethoxysilane.

We based our initial screening on the protocol of Manoso and DeShong, employing NMP as a polar aprotic solvent and  $\text{Pd}(\text{dba})_2/\text{Johnphos}$  (di-*tert*-butylphosphanylbi-phenyl) as catalyst.<sup>[30]</sup> In contrast to the literature, aqueous workup of the obtained solutions was not feasible, because extraction with pentane and washing with deionized water yielded only inseparable mixtures of polymerized material. Furthermore, the use of triethoxysilane yielded at best the dehalogenated starting materials. Changing the solvent to DMF and/or altering the reaction temperatures showed no beneficial effect. A test reaction with **16c** performed in quinoline as basic solvent and using  $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  as the catalyst had a similar outcome, as **16b** was recovered in 78% yield.

Finally, we replaced triethoxysilane with trimethoxysilane, which led to a decisive improvement in reactivity. By carrying out the reaction in DMF and at modest temperatures, full conversion of the aryl iodides was observed within 2 h at 60 °C or within 30 min at 80 °C (Table 4). This way, the amount of catalyst was reduced to only 0.2 mol-% Pd per thiophene moiety, which corresponds to less than 10% of the figures given in the literature.<sup>[30]</sup> After a simple workup, which included filtering off the inorganic salts and removing the oxidized ligand by adsorption on  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , the desired sol-gel precursors were reproducibly isolated in excellent to almost quantitative yields. When scaling up the synthesis of **1d** to 20 mmol, we noticed that the reaction became clearly exothermic during the first minutes and further proceeded without any change in product distribution or purity.

Because the obtained sol-gel precursors formed highly viscous waxes, they tended to trap the solvent inside their matrix. Furthermore, they readily polymerize when heated or when stored for a longer time. The outcome of the experiments given in Table 4 nevertheless indicates a very broad applicability of the optimized procedure.

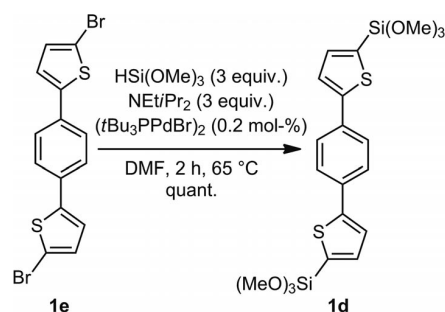
Table 4. C–Si cross-coupling reactions of 5-iodothiophen-2-yl-functionalized aromatics to the corresponding bis(trimethylsilyl) derivatives.<sup>[a]</sup>



Product	Yield [%] <sup>[b]</sup>	Product	Yield [%] <sup>[b]</sup>
<b>1d</b>	98	<b>8d</b>	70
<b>2d</b>	98	<b>11d</b>	88
<b>3d</b>	91	<b>13d</b>	69
<b>4d</b>	85	<b>16d</b>	97
<b>5d</b>	92	<b>17d</b>	94
<b>6d</b>	98	<b>18d</b>	98

[a] Reaction conditions: Di- or trithienyl halide (1 mmol),  $\text{Pd}(\text{dba})_2$  (0.40 mmol), JohnPhos (0.80 mmol),  $\text{HSi}(\text{OMe})_3$  (1 mmol), DIPEA (3 mmol) per halide moiety, DMF (5 mL), 80 °C, 30 min. [b] Isolated yield (90 to 95% purity according to  $^1\text{H}$  NMR).

Having developed an efficient method for the synthesis of trimethoxysilylarenes from thienyl iodides, we sought the activation of the much cheaper thienyl bromides. Because the corresponding aryl bromides turned out to be even less soluble in DMF than the aryl iodides, no conversion was observed after 2 h at 60 °C under otherwise unchanged conditions. A stepwise increase in the temperature and/or the reaction time up to 120 °C and 16 h furnished only the dehalogenated species. The use of more electron-rich and more sterically demanding phosphanes such as XPhos<sup>[32]</sup> and BrettPhos<sup>[33]</sup> did not alter these results. However, we were finally able to convert 1,4-bis(5-bromothiophen-2-yl)benzene (**1e**) into desired silylated product **1d** in quantitative yield and with an excellent selectivity by employing the highly active  $\text{Pd}^{\text{I}}$  dimer  $(t\text{Bu}_3\text{PPdBr})_2$  (Scheme 3).



Scheme 3. Access to trimethoxysilyl-substituted thiophenes from their corresponding bromides by using a highly active dimeric  $\text{Pd}^{\text{I}}$  catalyst.

This catalyst has been reported to facilitate C–C, C–N, and C–S bond formations,<sup>[34]</sup> but it has never been used for

the coupling of aryl halides with trialkoxysilanes. The low catalyst loadings of only 0.1 mol-% per halide moiety outweigh the relatively high costs of this Pd dimer. Experiments are under way to explore the applicability of this protocol to the synthesis of trialkoxysilanes from other aryl and heteroaryl halides.

## Conclusions

We have presented access towards fluorescent sol-gel precursors incorporating various functional groups by using a simple and reliable three-step synthesis, covering a considerable scope of readily available polycyclic aromatic compounds. The Suzuki coupling we introduced herein features an optimized workup which enabled us to produce larger amounts of thiophene-substituted arenes with no need for column chromatography.

We further accomplished the iodination of thienyl arenes, although still encountering problems for redox-sensitive phenothiazines. The iodides did not only to some extent show some interesting luminescence properties themselves but could also most conveniently be converted into the desired (trimethoxysilyl)thienyl arenes. The C-Si bond formation proceeds quantitatively with all tested substrates, although the isolated yields, in some cases, might slightly vary depending on the workup. We therefore could accomplish our goal of using the special reactivity of the thiophene moieties to generate a variety of new arylsilanes.

Because the new bis(trimethoxysilylthienyl) arenes we described are rather sensitive when exposed to air or in solution and might also be able to react with silica gel and quartz surfaces, we currently are undertaking great efforts to determine their luminescence properties. The UV/Vis and fluorescence spectra will then be compared to those of the non-silylated arenes. We may already point out that their fluorescence in solution most likely does not significantly differ from the data presented herein. However, some of the above-mentioned compounds feature a different fluorescence behavior in the solid state, which will be investigated with respect to the method of deposition on several surfaces. Figure 5 gives a first impression on the different fluorescence intensities and colors of the silanes that are observed in solution.



Figure 5. Appearance of (trimethoxysilylthienyl)silane solutions in DCM under normal and UV light ( $\lambda_{\text{ex}} = 254/366 \text{ nm}$ ; from left to right: **6d**, **13d**, **16d**, and **11d**).

We might soon be able to create sol-gel precursors carrying nearly every desired functional group and will then proceed with the sol-gel synthesis of new hybrid organosilica and xerogels, characterize their molecular structure, and ex-

plore the possible use of these silicates in optics, electronics, sensors, and heterogeneous catalysis, for example, as superhydrophobic acidic materials for the esterification of fatty acids.

In the long run, the quasilinear dithienyl halides and silanes described above might be useful in the synthesis of organic linkers for metal-organic frameworks (MOFs) by Pd-catalyzed carboalkoxylation,<sup>[35]</sup> serve as organic building blocks in Hiyama cross-couplings,<sup>[36]</sup> or help to develop new high-performance hybrid polymers.<sup>[37]</sup>

## Experimental Section

**General:** Compounds **1a**, **4a**, **5a**, and **6a** and all other chemicals necessary for the syntheses of the Suzuki reaction substrates as well as for the reaction sequences presented herein were purchased from Sigma-Aldrich, Acros Organics, Maybridge, and VWR and used as received. Dry DMF was supplied by Acros Organics, whereas THF, pentane, toluene, Et<sub>2</sub>O, and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> were dried prior to use according to standard procedures.<sup>[38]</sup> Liquid phase <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, and <sup>29</sup>Si NMR spectra were recorded with two Bruker Spectrospin devices with a resonance frequency of 400 or 600 MHz, 151 or 101 MHz, and 76 MHz for the <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, and <sup>29</sup>Si nuclei, respectively. The spectra are internally referenced to SiMe<sub>4</sub>. The infrared spectra with a resolution of  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$  were recorded by using a PerkinElmer FT-ATR IR 1000 spectrometer equipped with a diamond coated ZnSe-window. High-resolution mass spectra were obtained in EI+ mode with a Waters GCT Premier spectrometer. MALDI-ToF measurements were conducted with a Bruker Daltonics Ultraflex spectrometer with CHCA ( $\alpha$ -cyano-4-hydroxycinnamic acid) being the matrix compound. The UV/Vis absorption and fluorescence of the precursor were measured by using a Perkin-Elmer Lambda 900 and a Horiba Jobin-Yvon Fluorolog 3-22  $\tau$  in steps of 0.1 and 1.0 nm, respectively; the SiO<sub>2</sub> cuvettes used had a width of 1.0 cm.

**Absorption and Emission Spectra:** All substances were diluted in dichloromethane purchased from Merck in Uvasol quality. The concentration of the solutions used for the absorption spectra was in the range of  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , for the fluorescence measurements in the range of  $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . Absorption spectra were recorded with a Perkin-Elmer Lambda 950 UV/Vis/NIR double beam spectrophotometer; emission spectra were recorded with a Jobin-Yvon FluoroMax2 spectrophotometer. The cuvettes used for absorption measurements were cylindrical quartz cuvettes with a path length of 1 cm, for emission measurements a 1 cm  $\times$  1 cm quartz cuvette was used.

**X-ray Structure Analyses:** Crystal data and refinement parameters for compound **16c** are collected in Table 5. The structure was solved by direct methods (SHELXS97), completed by subsequent difference Fourier syntheses, and refined by full-matrix least-squares procedures. For **16c**, a semiempirical absorption correction (Multiscan) was carried out. All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters. All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

CCDC-864482 (for **16c**) contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

**Syntheses of the Suzuki Reaction Substrates:** The full procedures are only given if appropriate.

Table 5. Summary of the crystallographic data and details of data collection refinement.

	16c
Empirical formula	C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> I <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
Formula weight [g mol <sup>-1</sup> ]	546.16
Crystal size [mm <sup>3</sup> ]	0.14 × 0.10 × 0.06
T [K]	150(2)
λ [Å]	1.54184
Crystal system	monoclinic
Space group	C2/c
a [Å]	34.1122(17)
b [Å]	5.7372(2)
c [Å]	18.5596(9)
α [°]	90
β [°]	118.376(7)
γ [°]	90
V [Å <sup>3</sup> ]	3195.8(2)
Z	8
ρ <sub>calcd.</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	2.270
μ [mm <sup>-1</sup> ]	33.362
θ-range [°]	2.94–62.67
Reflections collected	9434
Independent reflections	2551 [R <sub>int</sub> = 0.0416]
Data/restraints/parameters	2551/0/199
Final R indices [I > 2σ(I)] <sup>[a]</sup>	0.0337/0.0812
R indices (all data)	0.0356/0.0823
Goof <sup>[b]</sup>	1.077
Δρ <sub>max/min</sub> [e Å <sup>-3</sup> ]	0.591/–2.126

[a]  $R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$ ,  $\omega R_2 = \frac{[\sum \omega(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum \omega(F_o^2)]^{1/2}}{[\sum \omega(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n - p)]^{1/2}}$ .

[b] Goof =  $[\sum \omega(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n - p)]^{1/2}$ .

**2,5-Diiodo-1,4-dimethylbenzene (2a):**<sup>[39]</sup> Prepared in 75% yield from *p*-xylene as colorless crystals. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.67 (s, 2 H), 2.36 (s, 6 H) ppm. HRMS: calcd. for C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>I<sub>2</sub> 357.8716; found 357.8709.

**2,5-Diiododimethylterephthalate (3a):**<sup>[40]</sup> Prepared in three steps with a total yield of 16% from **2a**. The yield was limited due to the laborious workup of the thick MnO<sub>2</sub> slurry obtained at the end of the oxidation steps. Esterification of 2,5-diiodoterephthalic acid: SOCl<sub>2</sub> (2.3 equiv., 2.97 g, 25.0 mmol, 1.81 mL) was added dropwise to MeOH (100 mL). The solution was stirred at 25 °C for 2 h. The acid (4.60 g, 11.0 mmol) was added. The resulting suspension was heated to 70 °C under reflux conditions for a further 8 h. The formed solid was filtered at –18 °C, dried in the vacuum, and recrystallized from MeOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1) to yield **3a** (2.80 g, 6.30 mmol, 57%) as colorless crystals. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.35 (s, 2 H), 3.97 (s, 6 H) ppm. HRMS: calcd. for C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>I<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 445.8512; found 445.8500.

**1,3,6,8-Tetrabromopyrene (7a):**<sup>[41]</sup> Prepared in 98% yield from pyrene as a colorless solid. The crude product, being very poorly soluble in all available solvents except for boiling PhNO<sub>2</sub>, was used without purification and only characterized by HRMS: calcd. for C<sub>16</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>4</sub> 513.7203; found 513.7189.

**2,7-Dibromo-4,5,9,10-tetrahydropyrene (6a):**<sup>[11]</sup> Prepared in two steps with a total yield of 32% from pyrene as colorless crystals. The yield was limited due to several recrystallization steps in both of the stages. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.22 (s, 4 H), 2.83 (s, 8 H) ppm. HRMS: calcd. for C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub> 363.9286; found 363.9286.

**3,6-Diiodo-9H-fluorene (8a):**<sup>[42]</sup> Prepared in 57% yield from 9H-fluorene as colorless crystals. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.80 (s, 2 H), 7.62 (d, 2 H), 7.41 (d, 2 H), 3.75 (s, 2 H) ppm. HRMS: calcd. for C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>I<sub>2</sub> 417.8716; found 417.8707.

**2,8-Dijododibenzo[*b,d*]furan (9a):**<sup>[43]</sup> Prepared in 38% yield from dibenzo[*b,d*]furan as colorless crystals. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.12 (d, 2 H), 7.66 (dd, 2 H), 7.25 (d, 2 H) ppm. HRMS: calcd. for C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>I<sub>2</sub>O 419.8508; found 419.8550.

**2,8-Dibromodibenzo[*b,d*]thiophene (10a):**<sup>[44]</sup> Prepared in 34% yield from **12a** as colorless crystals. The yield was limited due to difficulties with the phase separation after quenching the reaction with H<sub>2</sub>O. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.82 (dd, 2 H), 7.68–7.61 (m, 2 H), 7.53 (t, 2 H) ppm. HRMS: calcd. for C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>S 339.8557; found 339.8585.

**2,7-Diiodo-9H-fluorene-9-one (11a):**<sup>[45]</sup> Prepared in 68% yield from 9H-fluorene-9-one as orange crystals. <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.95 (d, 2 H), 7.83 (dd, 2 H), 7.25 (d, 2 H) ppm. HRMS: calcd. for C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>I<sub>2</sub>O 431.8508; found 431.8488.

**2,8-Dibromodibenzo[*b,d*]thiophene-5,5-dioxide (12a):**<sup>[44]</sup> Prepared in two steps with a total yield of 72% from dibenzo[*b,d*]thiophene as colorless crystals. <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, 100 °C, [D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 8.15 (s, 2 H), 8.09 (d, 2 H), 8.00–7.94 (m, 2 H) ppm. HRMS: calcd. for C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>I<sub>2</sub> 371.8455; found 371.8456.

**2,7-Dibromo-10-methylacridin-9(10H)-one (13a):**<sup>[2,18,46]</sup> Prepared in three steps with a total yield of 56% from *N*-phenylanthranilic acid as yellow crystals. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 8.42 (s, 2 H), 7.93 (d, 2 H), 7.80 (d, 2 H), 3.93 (s, 3 H) ppm. HRMS: calcd. for C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 364.9051; found 364.9049.

**3,6-Dibromo-9H-thioxanthen-9-one (14a):**<sup>[47]</sup> Prepared in 60% yield from 9H-thioxanthen-9-one as bright yellow crystals. <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 8.51 (s, 2 H), 7.88 (d, 2 H), 7.74 (d, 2 H) ppm. HRMS: calcd. for C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>OS 367.8506; found 367.8511.

**2,7-Dibromo-10-methyl-10H-phenothiazine (15a):**<sup>[48]</sup> Prepared in two steps with a total yield of 42% from 10H-phenothiazine as colorless crystals. Bromination of the *N*-methylated derivative using NBS was done in DMF for 1 h at 80 °C and 24 h at 25 °C (similar to **13a**), followed by quenching with H<sub>2</sub>O and recrystallization from EtOH/CHCl<sub>3</sub>. Even samples pure in NMR can be dark purple in color due to minor radical cation impurities. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.31–7.20 (m, 2 H), 6.65 (d, 1 H), 3.31 (s, 2 H) ppm. HRMS: calcd. for C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>Br<sub>2</sub>ONS 368.8822; found 368.8817.

**5,8-Dibromoquinoxaline (16a):**<sup>[49]</sup> Prepared in two steps with a total yield of 39% from **17a** as golden crystals. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.04 (s, 2 H), 8.02 (s, 1 H) ppm. HRMS: calcd. for C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub> 285.8721; found 285.8727.

**4,7-Dibromobenzo[*c*][1,2,5]thiadiazole (17a):**<sup>[50]</sup> Prepared in two steps with a total yield of 71% from *o*-phenylenediamine as grayish crystals. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.75 (s, 2 H) ppm. HRMS: calcd. for C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S 291.8305; found 291.8318.

**Tri(4-iodophenyl)amine (18a):**<sup>[51]</sup> Prepared in 61% yield from triphenylamine as colorless crystals. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.56 (d, 6 H), 6.83 (d, 6 H) ppm. HRMS: calcd. for C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>I<sub>3</sub> 622.8104; found 622.8079.

**Standard Suzuki Coupling Procedure:** Thiophene-2-boronic acid (5.63 g, 44.0 mmol, 2.20 equiv.) was mixed with the aromatic dihalide (20.0 mmol) and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (12.1 g, 88.0 mmol, 4.40 equiv.) in ethoxyethanol/deionized water (9:1, 150 mL). Pd(Ph<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (94.0 mg, 8 × 10<sup>-5</sup> mol, 0.4 mol-%) was added to the stirred suspension, which was then heated *rapidly* to 130 °C and maintained under reflux conditions for 15 min. The resulting solution darkened and mostly became black very shortly after reaching the boiling point, the crude product precipitating either directly or on cooling of the reaction mixture to 25 °C. Deionized water (200 mL) was added at room temperature to precipitate the main part of the product and

to dissolve the formed salt as well as the remaining starting materials. After stirring thoroughly for 1 h, the solid was filtered off, washed with ethanol ( $3 \times 20$  mL) and dried in vacuo. The thienyl compounds were obtained in 90 to 95% purity, as determined by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. Analytically pure samples were obtained by recrystallization from DCM/EtOH (2:1), DMSO, or toluene/DMF (2:1, 1:1 or 1:2), depending on the different solubilities of the compounds. The mother liquors of the recrystallizations were partly evaporated and cooled to  $-18^\circ\text{C}$  to yield more of the products, which were then filtered and dried in vacuo.

**Standard Iodination Procedure:** A stirred suspension of the thienyl-substituted aromatic (5.00 mmol) in HOAc/ $\text{CHCl}_3$  (1:4, 25 mL) was treated with *N*-iodosuccinimide (1.16 g, 5.15 mmol, 1.03 equiv. per thiophene moiety). The reaction mixture was then heated rapidly under reflux conditions to  $90^\circ\text{C}$  for 5 min. During that time, all of the NIS dissolved. The crude products were mostly obtained as precipitate from the dark red to orange colored solutions either directly or on cooling. Otherwise, the chloroform was removed by rotary evaporation to obtain a suspension of the solid crude product. After stirring for 1 h at  $25^\circ\text{C}$ , it was filtered off, washed with EtOH ( $3 \times 20$  mL), and dried in vacuo. Analytical samples of the mostly microcrystalline solids were obtained by recrystallization from DMF, or, preferably, from DMSO (exception 7b: *o*-dichlorobenzene).

**Standard C–Si Coupling Procedure:** A flame-dried Schlenk flask was flushed with nitrogen and charged with dry DMF (5 mL). A fine mixture of  $\text{Pd}(\text{dba})_2$  (1.2 mg,  $2.0 \times 10^{-6}$  mol, 0.20 mol-%) and JohnPhos (1.2 mg,  $4.0 \times 10^{-6}$  mol, 0.4 mol-% per thiophene moiety) was added. The initially dark purple solution was stirred for a few minutes until a dark orange color was observed. This was followed by the addition of the thienyl halide (1.00 mmol).  $\text{HSi}(\text{OMe})_3$  (1.50 equiv., 183 mg, 191  $\mu\text{L}$  per thiophene moiety) and finally dry DIPEA (3.00 equiv., 388 mg, 510  $\mu\text{L}$  per thiophene moiety) were added by syringe. The reaction was stirred at  $80^\circ\text{C}$  for 30 min or  $60^\circ\text{C}$  for 2 h, after which all of the starting material had dissolved, forming a dark yet strongly fluorescent solution. DMF and other volatile compounds were then evaporated in vacuo whilst maintaining the reaction temperature. The solid residue was extracted with dry toluene (10–15 mL), leaving behind a colorless precipitate of the formed ammonium salts. The mixture was then stirred with small amounts of sodium sulfate for 15 min and filtered into another Schlenk flask. The filter cake was subsequently rinsed with toluene ( $3 \times 5$  mL). Evaporation of the solvent gave the products as oily waxes or amorphous solids in  $>90\%$  purity, as determined by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. *The products should be stored at  $4^\circ\text{C}$  under inert atmosphere and be used within a short time.*

**Supporting Information** (see footnote on the first page of this article): Synthesis of the compounds, spectroscopic data summary, copies of the NMR and IR spectra for all compounds.

## Acknowledgments

We gratefully appreciate funding by Nanokat and the Collaborative Research Centre SFB/TRR 88 “3MET”. For Ph.D. fellowships, we thank the Konrad-Adenauer-Stiftung (M. H.) and the Stiftung der Deutschen Wirtschaft (D. M. O.). Y. Sch. thanks the Carl-Zeiss-Stiftung for financial support and Maximilian Gaffga and Anke Stamm for their technical assistance.

- [1] S. Roquet, A. Cravino, P. Leriche, O. Alévêque, P. Frère, J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3459–3466.

- [2] Y. Maegawa, N. Mizoshita, T. Tania, S. Inagaki, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 4399–4403.
- [3] a) S. J. P. Bousquet, D. W. Bruce, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1769–1771; b) D. Aldakov, M. A. Palacios, P. Anzenbacher Jr., *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5238–5241; c) E. Lim, B.-J. Jung, M. Chikamatsu, R. Azumi, Y. Yoshida, K. Yase, L.-M. Do, H.-K. Shim, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 1416–1420; d) M. J. Sienkowska, H. Monobe, P. Kaszynski, J. Shimizu, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 1392–1398.
- [4] J. Lu, P. F. Xia, P. K. Lo, Y. Tao, M. S. Wong, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 6194–6203.
- [5] a) K. L. Tam, F. Wei, K. J. Tan, C. Kloc, Y. M. Lam, S. G. Mhaisalkar, A. C. Grimsdale, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3340–3343; b) J. Huang, Q. Liu, J.-H. Zou, X.-H. Zhu, A.-Y. Li, J.-W. Li, S. Wu, J. Peng, Y. Cao, R. Xia, D. C. Bradley, J. Roncali, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2978–2986.
- [6] N. Blouin, A. Michaud, D. Gendron, S. Wakim, E. Blair, R. Neagu-Plesu, M. Belletête, G. Durocher, Y. Tao, M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 732–742.
- [7] S. Ando, J.-I. Nishida, E. Fujiwara, H. Tada, Y. Inoue, S. Tokito, Y. Yamashita, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1261–1264.
- [8] S. Duffresne, G. S. Hanan, W. G. Skene, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 11407–11418.
- [9] K. Araki, H. Endo, G. Masuda, T. Ogawa, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3331–3340.
- [10] T.-A. Chen, R. A. O'Brien, R. D. Rieke, *Macromolecules* **1993**, *26*, 3462–3463.
- [11] a) S. Suzuki, T. Takeda, M. Kuratsu, M. Kozaki, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, K. Okada, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2816–2818; b) H. Lee, H. G. Harvey, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2847–2848.
- [12] a) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483; b) S. Kotha, K. Lahiri, D. Kashinath, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 9633–9695; c) K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4516; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4442–4489.
- [13] K. Billingsley, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3358–3366.
- [14] V. Farina, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1553–1582.
- [15] a) M. Melucci, G. Barbarella, G. Sotgiu, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8877–8884; b) N. E. Leadbeater, M. Marco, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 888–892.
- [16] A. Fürstner, J. Grabowski, C. W. Lehmann, T. Kataoka, K. Nagai, *ChemBioChem* **2001**, *2*, 60–68.
- [17] a) S. Gronowitz, D. Peters, *Heterocycles* **1990**, *30*, 645–648; b) A. Pelter, I. Jenkins, D. E. Jones, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 10357–10400.
- [18] a) J. J. Charbit, A. M. Galy, J. P. Galy, J. Barbe, *J. Chem. Eng. Data* **1989**, *34*, 136–137; b) J.-C. Li, Q. B. Meng, J.-S. Kim, Y.-S. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2009**, *30*, 951–953.
- [19] J. Saitoh, T. Koizumi, K. Osakada, T. Yamamoto, *Can. J. Chem.* **1997**, *75*, 1336–1339.
- [20] O. Cakmak, R. Erenler, A. Tutar, N. Celik, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1795–1801.
- [21] Q. Hou, Y. Xu, W. Yang, M. Yuan, J. Peng, Y. Cao, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2887–2892.
- [22] J. Bouffard, T. M. Swager, *Macromolecules* **2008**, *41*, 5559–5562.
- [23] L. J. Gooßen, G. Deng, L. M. Levy, *Science* **2006**, *313*, 662–664.
- [24] R. Yang, R. Tian, J. Yan, Y. Zhang, J. Yang, Q. Hou, W. Yang, C. Zhang, Y. Cao, *Macromolecules* **2005**, *38*, 244–253.
- [25] P. F. H. Schwab, F. Fleischer, J. Michl, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 443–449.
- [26] A. W. Franz, Z. Zhou, R. Turdean, A. Wagener, B. Sarkar, M. Hartmann, S. Ernst, W. R. Thiel, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 3895–3905.
- [27] E. Pelizzetti, D. Meisel, W. A. Mulac, P. Neta, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6954–6959.
- [28] M. Bossi, V. Belov, S. Polyakova, S. W. Hell, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7623; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7462–7465.

- [29] A. Kunai, T. Sakurai, E. Toyoda, M. Ishikawa, Y. Yamamoto, *Organometallics* **1994**, *13*, 3233–3236.
- [30] A. S. Manoso, P. DeShong, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7449–7455.
- [31] a) M. Murata, K. Suzuki, S. Watanabe, Y. Masuda, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8569–8571; b) M. Murata, M. Ishikura, M. Nagata, S. Watanabe, Y. Masuda, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1843–1845.
- [32] R. Martin, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1461–1473.
- [33] D. P. Fors, D. A. Watson, M. R. Biscoe, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13552–13554.
- [34] C–C couplings: a) J. Huang, E. Bunel, M. M. Faul, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4343–4346; b) J. P. Stambuli, R. Kuwano, J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4940; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4746–4748; c) T. Hama, X. Liu, D. A. Culkin, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11176–11177; d) T. Hama, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1545–1548; e) T. Hama, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1549–1552; C–N and C–S couplings: f) P. Ryberg, *Org. Process Res. Dev.* **2008**, *12*, 540–543; g) M. Prashad, X. Y. Mak, Y. Liu, O. Repic, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1163–1164; h) C. C. Eichmann, J. P. Stambuli, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4005–4008; for the synthesis and properties of this catalyst, see: i) R. Vilar, D. M. P. Mingos, C. J. Cardin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, *23*, 4313–4314; j) T. J. Colacot, *Platinum Met. Rev.* **2009**, *53*, 183–188; k) V. Durá-Vilá, D. M. P. Mingos, R. Vilar, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 198–205.
- [35] A. Schoenberg, I. Bartoletti, R. F. Heck, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3318–3326.
- [36] D. Srimani, S. Sawoo, A. Sarkar, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3639–3642.
- [37] J.-K. Lee, M. C. Gwinner, R. Berger, C. Newby, R. Zentel, R. H. Friend, H. Sirringhaus, C. K. Ober, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9949–9951.
- [38] J. A. Riddick, W. B. Bunger, T. K. Sakano, *Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification*, 4th ed., Wiley, New York, **1986**.
- [39] K. L. Platt, F. Setiabudi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1992**, 2005–2010.
- [40] Q. Zhou, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12593–12602.
- [41] S. Bernhardt, M. Kastler, V. Enkelmann, M. Baumgarten, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6117–6119.
- [42] J. E. Raymond, A. Bhaskar, T. Goodson III, N. Makiuchi, K. Ogawa, Y. Kobuke, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17212–17213.
- [43] R. Kaul, S. Deechongkit, J. W. Kelly, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11900–11907.
- [44] a) R. B. Lacombe, S. Friedman, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 2751–2754; b) I. I. Perepichka, I. F. Perepichka, M. R. Bryce, L. O. Pålsson, *Chem. Commun.* **2005**, 3397–3399; c) H. Sirringhaus, R. H. Friend, C. Wang, J. Leuninger, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2095–2101.
- [45] L. A. Estrada, D. C. Neckers, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 8484–8487.
- [46] C. F. H. Allen, G. H. W. McKee, *Organic Syntheses*, Wiley & Sons, New York, **1943**, Collect. Vol. 2, p. 15.
- [47] M. P. Coleman, M. K. Boyd, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7641–7648.
- [48] a) S. L. Larson, C. M. Elliott, D. F. Kelley, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 6530–6539; b) Y. Maegawa, N. Mizoshita, T. Tamia, S. Inagaki, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 4399–4403.
- [49] M. J. Edelmann, J.-M. Raimundo, N. F. Utesch, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 2195–2213.
- [50] a) F. S. Mancilha, B. A. DaSilveira Neto, A. S. Lopes, P. F. Moreira Jr., F. H. Quina, R. S. Gonçalves, J. Dupont, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4924–4933; b) J. E. Raymond, A. Bhaskar, T. Goodson III, N. Makiuchi, K. Ogawa, Y. Kobuke, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17212–17213.
- [51] L. Porrès, O. Mongin, C. Katan, M. Charlot, T. Pons, J. Mertz, M. Blanchard-Desce, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 47–50.

Received: January 23, 2012

Published Online: February 22, 2012

## Quellenangaben

- [1] C. F. H. Allen, G. H. W. McKee, *Org. Synth.* **1943**, 6–6.
- [2] M. Hemgesberg, S. Schütz, C. Müller, M. Schlörholz, H. Latzel, Y. Sun, C. Ziegler, W. R. Thiel, *Appl. Surf. Sci.* **2012**, 259, 406–415.
- [3] E. F. Godefroi, E. L. Wittle, *J. Org. Chem.* **1956**, 21(10), 1163–1168.
- [4] Z. Zhou, A. Franz, S. Bay, B. Sarkar, A. Seifert, P. Yang, A. Wagener, S. Ernst, M. Pagels, T. J. J. Müller, W. Thiel, *Chem. Asian J.* **2010**, 5(9), 2001–2015.
- [5] A. Y. Lebedev, V. V. Izmer, D. N. Kazyul'kin, I. P. Beletskaya, A. Z. Voskoboynikov, *Org. Lett.* **2002**, 4(4), 623–626.
- [6] S. C. Ball, I. Cragg-Hine, M. G. Davidson, R. P. Davies, A. J. Edwards, I. Lopez-Solera, P. R. Raithby, R. Snaith, *Angew. Chem.* **1995**, 107(8), 1002–1005.
- [7] D. W. Schaefer, G. Beaucage, D. A. Loy, K. J. Shea, J. S. Lin, *Chem. Mater.* **2004**, 16(8), 1402–1410.
- [8] S. Bernhardt, M. Kastler, V. Enkelmann, M. Baumgarten, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12(23), 6117–6128.
- [9] J. Grimshaw, J. Trocha-Grimshaw, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1972**, 1622–1623.
- [10] H. Lee, R. G. Harvey, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 2848–2850.
- [11] S. Suzuki, T. Takeda, M. Kuratsu, M. Kozaki, K. Sato, D. Shiomi, K. Takui, T. and Okada, *Org. Lett.* **2009**, 11, 2816–2818.
- [12] M. Hemgesberg, D. M. Ohlmann, Y. Schmitt, M. R. Wolfe, M. K. Müller, B. Erb, Y. Sun, L. J. Gooßen, M. Gerhards, W. R. Thiel, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 2142–2151.
- [13] M. J. Edelmann, J.-M. Raimundo, N. F. Utesch, F. Diederich, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, *Helv. Chim. Acta* **2002**, 85(7), 2195–2213.
- [14] M. P. Coleman, M. K. Boyd, *J. Org. Chem.* **2002**, 67(22), 7641–7648.
- [15] O. Cakmak, R. Erenler, A. Tutar, N. Celik, *J. Org. Chem.* **2006**, 71(5), 1795–1801.
- [16] H.-H. Lin, S. S.-Y., C.-C. Chang, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, 7, 2036–2039.
- [17] G. G. Abashev, K. Y. Lebedev, I. V. Osorgina, E. V. Shklyayeva, *Russ. J. Org. Chem.* **2006**, 42(12), 1873–1876.
- [18] S. H. Lee, T. Nakamura, T. Tsutsui, *Org. Lett.* **2001**, 3(13), 2005–2007.

- [19] L. Porrès, O. Mongin, C. Katan, M. Charlot, T. Pons, J. Mertz, M. Blanchard-Desce, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 47–50.
- [20] J. Huang, Q. Liu, J.-H. Zou, X.-H. Zhu, A.-Y. Li, J.-W. Li, S. Wu, J. Peng, Y. Cao, R. Xia, D. D. C. Bradley, J. Roncali, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*(18), 2978–2986.
- [21] J. Huang, Y. Niu, W. Yang, Y. Mo, M. Yuan, Y. Cao, *Macromol.* **2002**, *35*(16), 6080–6082.
- [22] F. S. Mancilha, B. A. DaSilveira Neto, A. S. Lopes, P. F. Moreira Jr., F. A. Quina, R. S. Gonçalves, J. Dupont, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4924–4933.
- [23] K. M. Omer, S.-Y. Ku, K.-T. Wong, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*(30), 10733–10741.
- [24] X. Sun, X. Xu, W. Qiu, G. Yu, H. Zhang, X. Gao, S. Chen, Y. Song, Y. Liu, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*(23), 2709.
- [25] M. Shen, J. Rodríguez-López, J. Huang, Q. Liu, X.-H. Zhu, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*(38), 13453–13461.
- [26] D. Aldakov, M. A. Palacios, P. Anzenbacher, *Chem. Mater.* **2005**, *17*(21), 5238–5241.
- [27] I. I. Perepichka, I. F. Perepichka, M. R. Bryce, L.-O. Pålsson, *Chem. Commun.* **2005**, (27), 3397.
- [28] S.-I. Kato, M. Taisuke, T. Ishi-i, T. Thiemann, M. Shigeiwa, H. Gorohmaru, S. Maeda, Y. Yamashita, S. Mataka, *Chem. Commun.* **2004**, (20), 2342.
- [29] Q. Hou, Q. Zhou, Y. Zhang, W. Yang, R. Yang, Y. Cao, *Macromol.* **2004**, *37*(17), 6299–6305.
- [30] N. Blouin, A. Michaud, D. Gendron, S. Wakim, E. Blair, R. Neagu-Plesu, M. Belletête, G. Durocher, Y. Tao, M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 732–742.
- [31] Y. Xia, X. Su, Z. He, X. Ren, H. Wu, Y. Cao, D. Fan, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*(14), 1287–1292.
- [32] Y. Saitoh, T. Koizumi, K. Osakada, T. Yamamoto, *Can. J. Chem.* **1997**, *75*, 1336–1339.
- [33] Q. Zhou, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*(50), 12593–12602.
- [34] S. Dhar, *J. Chem. Soc., Trans.* **1916**, *109*, 744–750.
- [35] K. Billingsley, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3358–3366.
- [36] L. J. Gooßen, G. Deng, L. M. Levy, *Science* **2006**, *313*, 662–664.

- [37] D. A. Patrick, D. W. Boykin, W. D. Wilson, F. A. Tanius, J. Spsychala, B. C. Bender, J. E. Hall, C. C. Dykstra, K. A. Ohemeng, R. R. Tidwell, *Eur. J. Med. Chem.* **1997**, 32(10), 781–793.
- [38] A. Swist, J. Cabaj, J. Soloducho, P. Data, M. Lapkowski, *Synth. Metals* **2013**, 180, 1–8.
- [39] K. Yamamoto, M. Higuchi, K. Uchida, Y. Kojima, *Macromol.* **2002**, 35, 5782–5788.
- [40] Q. Hou, Y. Xu, W. Yang, M. Yuan, J. Peng, Y. Cao, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12(10), 2887–2892.
- [41] M. Bossi, V. Belov, S. Polyakova, S. W. Hell, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45(44), 7462–7465.



## 4 Darstellung der Hybridmaterialien und Festkörperanalytik

### Zusammenfassung

---

Auf Grund der Vielzahl an Parametern ist die gezielte Darstellung mesoporöser Silika nur selten möglich. Die experimentellen Daten implizieren ein komplexes Zusammenspiel zwischen den verwendeten Ausgangsstoffen, den Synthesebedingungen und der Nachbehandlung der Materialien, welche in vielfacher Weise miteinander wechselwirken können. So gelang die Darstellung eines acridonhaltigen Derivates von MCM-41 (MCM-ACR) in alkalischem Medium recht problemlos, während die Verwendung von Pyrensulfonylamiden nur zu amorphen Feststoffen mit geringer spezifischer Oberfläche führte. Wegen seines hohen organischen Anteils ist MCM-ACR insbesondere für die irreversible Fixierung von stark lewisaziden Metallkationen geeignet, wie am Beispiel von  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  gezeigt werden konnte. Die Synthese von PMO auf Basis der zuvor dargestellten thienylierten Aromaten erwies sich im alkalischen Medium auf Grund der bereits durch Rechnungen vorhergesagten Desilylierungsprozesse als unmöglich. Im sauren pH-Bereich wurden lediglich amorphe Niederschläge erhalten. Die Verwendung umgeesterter, besser wasserlöslicher Vorstufen erbrachte keine Verbesserung im templatgesteuerten Sol-Gel-Prozess. Eine kontrollierte Hydrolyse der in Triethylenglykollmonomethylether gelösten Arylsiloxane in Gegenwart eines großen Überschusses TEOS und katalytischer Mengen Zitronensäure lieferte nach einer entsprechenden Nachbehandlung der Gele hingegen wahlweise mikroporöse Xerogel-Monolithe oder kompakte Flurogel-Pulver mit einstellbaren Fluoreszenzeigenschaften. Die durch das nichtionische Templat Pluronic P123 vermittelte Synthese eines phenothiazinhaltenen SBA-15-Analogons (PT09SBA) gelang bei Verwendung katalytischer Mengen an  $\text{NH}_4\text{F}$  und einer Präformationszeit vor Zugabe des Organosiloxans. Das Material besitzt zwar nur einen verhältnismäßig geringen Ordnungsgrad, illustriert jedoch beispielhaft die Herausforderungen bei der Synthese redoxaktiver Hybridmaterialien und ermöglicht zudem einen Vergleich zwischen den Eigenschaften thienylierter Phenothiazine in Lösung und innerhalb einer  $\text{SiO}_x$ -Matrix. Neben den hybriden Kieselgelen wurden in Kooperation mit Dr. Ezgi Keceli aus den thienylierten Aromaten stark photolumineszierende Phosphonate hergestellt, die mäßige bis sehr gute Adsorptionseigenschaften auf verschiedenen oxidischen Nanopartikeln zeigten. Die Untersuchung der beschichteten Nanopartikel erfolgte mit Hilfe von MAS-NMR-Spektroskopie und Festkörperfluoreszenzanalyse.

## 4.1 Darstellung und Charakteristika von MCM-ACR

DURCH die Umsetzung von 10 mol-% der in [Schema 3.1](#) gezeigten chromophorhaltigen Silane mit dem entsprechenden Überschuss an TEOS unter basischen Bedingungen<sup>[1]</sup> wurde versucht, mesoporös strukturierte Festkörper zu erhalten. Nach Extraktion des Templats mittels verdünnter ethanolischer Salzsäure (100 : 1) blieben in allen Fällen gelblich gefärbte Pulver zurück, welche eine stark bläulich-grüne Fluoreszenz zeigten. Eine Analyse der Festkörper mit Hilfe von Pulverdiffraktometrie und Stickstoffadsorptionsmessungen ergab jedoch, dass nur im Falle der Co-Kondensation des 10-(Trimethoxysilyl-)propylacridons eine zu MCM-41 analoge Strukturbildung erfolgte. Alle anderen Festkörper zeigten unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen ( $H_2NEt$ ,  $C_{18}TAB$  als Templat, jeweils 16 h Reaktionszeit sowie Alterungsdauer) weder eine geordnete kristalline Struktur, noch wiesen sie signifikante spezifische Oberflächen auf. Dieses Ergebnis erwies sich auch bei weiteren Versuchen zur Herstellung entsprechenden Hybridsilika als reproduzierbar. Offenbar bedingen die Wechselwirkungen zwischen den großen, planaren Pyreneinheiten der jeweiligen Silane eine zu starke Aggregation und somit eine Verklumpung der organischen Spezies, als dass eine geordnete Einlagerung des Linkers in die Porenwände möglich wäre. Diese Aggregationsprozesse wirken sich vermutlich ebenfalls störend auf die Strukturbildung als Ganzes aus, so dass nur ein amorphes, kaum poröses Produkt erhalten wird. Da zudem keine Unterschiede im Hydrolyseverhalten des primären bzw. sekundären Pyrenesulfonamids festgestellt wurden, können die gegebenenfalls in Lösung vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungen bei der Umsetzung offenbar nicht entscheidend zur Ausformung eines geordneten Silikatgerüsts beitragen.

Die Darstellung sowie die Charakterisierung von MCM-ACR sind in der diesem Abschnitt beigefügten Publikation (*Beilstein J. Nanotechnol.*) zu entnehmen. An dieser Stelle seien daher nur die zentralen Punkte der durchgeführten Analysen zusammengefasst:

- Wie die TEM-Aufnahmen, die Stickstoffsorptionsisothermen und das Pulverdiffraktogramm belegen, handelt es sich bei dem hybriden Kieselgel MCM-ACR um eine MCM-41-Modifikation mit hexagonalem, wabenartigem Aufbau. Der organische Anteil des Materials liegt bei 20 Gewichts-%. Die CP-MAS NMR Spektren belegen die Anwesenheit des kovalent verankerten Chromophors innerhalb der Poren des Silikatgerüsts. Insbesondere die  $^{13}C$  MAS NMR Daten zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem entsprechenden Spektrum der in Chloroform löslichen Sol-Gel-Vorstufe.
- Das klare Röntgenbeugungsmuster belegt die hoch geordnete Struktur des Ma-

terials. Mit einer spezifischen Oberfläche von bis zu  $810 \text{ m}^2/\text{g}$  besitzt das Organokieselgel eine im Vergleich zu reinem MCM-41 (spezifische Oberfläche:  $1130 \text{ m}^2/\text{g}$ ) kleinere, aber dennoch beachtliche Oberfläche.

- Mit Hilfe IR-spektroskopischer Untersuchungen des Materials konnte gezeigt werden, dass die Bindung von  $\text{Sc}^{3+}$  über die elektronenreiche Carbonylfunktion des Acridonchromophors erfolgt. Die Komplexbildung führt nicht nur zu einer veränderten IR-Absorption, sondern auch zu einer stark bathochrom verschobenen VIS-Absorption bzw. Emission ( $\Delta\lambda = 20 \text{ nm}$ ).
- Eine irreversible Komplexbildung wurde qualitativ neben  $\text{Sc}^{3+}$  auch für  $\text{Y}^{3+}$  und  $\text{Bi}^{3+}$  gefunden. Die veränderten Absorptionseigenschaften des metallhaltigen Materials sind vermutlich auf einen LMCT-Übergang vom elektronenreichen Carbonyl-Sauerstoff in die unbesetzten d- bzw. f-Orbitale der Metallkationen zurückzuführen.
- Das mit  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  modifizierte Organokieselgel erwies sich als äußerst stabil gegenüber wässrigen Systemen und bei Lagerung an Luft bzw. Tageslicht. Auch nach Monaten konnten im IR-Spektrum keine Veränderungen nachgewiesen werden.
- Gemäß dem HSAB-Prinzip ist somit davon auszugehen, dass MCM-ACR insbesondere als Trägermaterial oder Sensor für stark lewis-azide Metallkationen mit hoher partieller Ladungsdichte, bzw. ihre Salze fungieren kann.<sup>[2]</sup>



## Novel acridone-modified MCM-41 type silica: Synthesis, characterization and fluorescence tuning

Maximilian Hemgesberg<sup>1</sup>, Gunder Dörr<sup>1</sup>, Yvonne Schmitt<sup>1</sup>, Andreas Seifert<sup>2</sup>,  
Zhou Zhou<sup>3</sup>, Robin Klupp Taylor<sup>4</sup>, Sarah Bay<sup>5</sup>, Stefan Ernst<sup>1</sup>,  
Markus Gerhards<sup>1</sup>, Thomas J. J. Müller<sup>5</sup> and Werner R. Thiel<sup>\*1</sup>

### Full Research Paper

Open Access

#### Address:

<sup>1</sup>TU Kaiserslautern, Fachbereich Chemie, Erwin-Schrödinger-Straße 52–54, D-67653 Kaiserslautern, Germany, <sup>2</sup>TU Chemnitz, Institut für Chemie, Straße der Nationen 62, D-09111 Chemnitz, Germany, <sup>3</sup>Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen Catalysis Resource Center (ECRC), Egerlandstraße 3, D-91058 Erlangen, Germany, <sup>4</sup>Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Institut für Partikeltechnologie, Cauerstraße 4, D-91058 Erlangen, Germany and <sup>5</sup>Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie, Universitätsstraße 1, D-40225 Düsseldorf, Germany

#### Email:

Werner R. Thiel<sup>\*</sup> - thiel@chemie.uni-kl.de

\* Corresponding author

#### Keywords:

acridone; co-condensation; fluorescence; scandium; MCM-41

*Beilstein J. Nanotechnol.* 2011, 2, 284–292.

doi:10.3762/bjnano.2.33

Received: 21 March 2011

Accepted: 12 May 2011

Published: 09 June 2011

This article is part of the Thematic Series "Micro- and mesoporous solids: From science to application"

Guest Editor: J. J. Schneider

© 2011 Hemgesberg et al; licensee Beilstein-Institut.

License and terms: see end of document.

## Abstract

A Mobil Composition of Matter (MCM)-41 type mesoporous silica material containing *N*-propylacridone groups has been successfully prepared by co-condensation of an appropriate organic precursor with tetraethyl orthosilicate (TEOS) under alkaline sol-gel conditions. The resulting material was fully characterized by means of X-ray diffraction (XRD), N<sub>2</sub>-adsorption-desorption, transmission electron microscopy (TEM), IR and UV-vis spectroscopy, as well as <sup>29</sup>Si and <sup>13</sup>C CP-MAS NMR techniques. The material features a high inner surface area and a highly ordered two-dimensional hexagonal pore structure. The fluorescence properties of the organic chromophore can be tuned via complexation of its carbonyl group with scandium triflate, which makes the material a good candidate for solid state sensors and optics. The successful synthesis of highly ordered MCM materials through co-condensation was found to be dependent on the chemical interaction of the different precursors.

## Introduction

Mesoporous silicates are widely used for a variety of applications such as gas storage and heterogeneous catalysis, e.g., the synthesis of  $\epsilon$ -caprolactam [1], or the decomposition of nitrous

oxides [2]. MCM-41, MCM-48 and other silica materials can normally be functionalized either by in situ post-sol-gel modification or by direct co-condensation of different types of organic

precursors [3]. The latter method often leads to a more homogeneous distribution of the desired functionalization within the material. It also provides the possibility to characterize application-tailored sol–gel precursors prior to implementing them into the solid, thus increasing the depth of information compared to the data solely drawn from solid state measurements.

Focusing on the synthesis of novel inorganic–organic hybrid materials, we also investigated new ways to produce trialkoxysilanes bearing polycyclic aromatic compounds as terminal groups,  $\text{Ar}-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{OR})_3$  ( $n = 3$ ,  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Et}$ ), which may lead to interesting optical or electronic properties [4–6]. Acridone, being a well-known fluorophore used, e.g., for chemosensors [7], has previously been reported to be suitable for the  $\text{pK}_a$  determination of lanthanide salts in aqueous solution, the fluorescence undergoing a bathochromic shift directly correlated to the acidity of the cation bound to its carbonyl group [8]. We therefore sought to create a micro- or mesoporous material containing covalently bound acridone units that would serve the same purpose, by choosing the amino function of acridone as the functional group to be modified. Trialkoxysilanes with a variety of functional groups have already been prepared by *N*-alkylation of amines using 3-iodopropyltrimethoxysilane (IPTMS) [9] or 3-bromopropyltrimethoxysilane (BPTMS) [10], by sulfamidation [11], by imide [12] or via imine forming reactions [13] using 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES). In 2009, an *N*-alkylated acridone derivative bearing a (tri-isopropoxy)silylpropyl group and its application as an anion-selective fluorescent probe were reported by Lin and Chen [14]. However, to the best of our knowledge, up to now, no MCM-like material featuring covalently bound acridone units has been described.

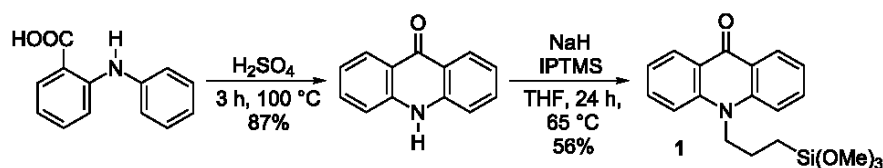
## Results and Discussion

Compound **1** was prepared in a two-step sequence (Scheme 1): Following a published procedure, acridone was obtained from commercially available *N*-phenylanthranilic acid by an acid catalyzed ring closure reaction [15]. To attach the silyl functionalized linker, acridone was deprotonated by NaH and the resulting anion reacted with 3-iodopropyltrimethoxysilane (IPTMS).

Co-condensation of TEOS with organosilanes in the presence of an appropriate structure-directing template allows the direct and homogeneous incorporation of organic functionalities into a mesoporous material. Applying this method, we were recently able to introduce up to 30 wt % of redox-active phenothiazines into mesostructured silicas [4–6]. The resulting materials showed a continuous decrease of ordering with increasing bulk of the organic groups, although all exhibited very high specific surface areas. As the formation of micelles will strongly depend on the nature of the organic molecule and its concentration, it was decided to keep the amount of precursor **1** at 10 mol % with respect to TEOS in order to be sure that a highly ordered material would be obtained. The MCM-41 analogue was prepared by a modified synthesis previously reported by Pang et al. [15], in which aqueous ethylamine is used in order to adjust smoothly the pH-value of the solution. Given the fact that polycyclic compounds are rather bulky organic moieties which might behave differently when undergoing a sol–gel transformation, a slightly larger molecule (stearyltrimethylammonium bromide,  $\text{C}_{18}\text{TAB}$ ) was chosen as the templating agent.

However, obtaining materials with high surface areas has previously been shown to be also dependent on the boiling point of the sol–gel solution. Thus, the addition of larger amounts of volatile organic solvents such as THF to the aqueous phase often prevents the formation of highly ordered mesoporous structures [16]. On the other hand, the  $\pi$ -stacking of large aromatics generally causes them to be less readily dissolved and requires larger amounts of solvents, which are mostly immiscible with water. Therefore, pure TEOS was tested as a mediating agent for introduction into the sol–gel process. It turned out to be beneficial for the co-condensation process that precursor **1** could be mixed with TEOS rather easily, although it did not prove possible to obtain a homogeneous solution. Despite the fact that it was rather difficult to handle by syringe, a mixture of TEOS and **1** could be converted to the corresponding mesostructured silica **MCM-ACR**.

In contrast to **1**, a similar compound prepared from pyrene-sulfonyl chloride and APTES via sulfamidation immediately yielded a flocculent precipitate when brought in contact with

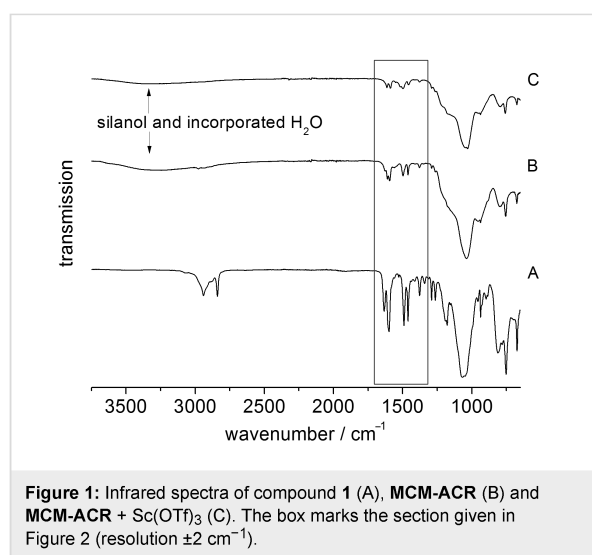


Scheme 1: Synthesis of the sol–gel precursor **1**.

TEOS. This observation might be explained by the combination of the pyrene moieties, forming strong  $\pi$ -bonding interactions, and the highly polar hydrogen bonding sulfonamide, causing the compound to become inhomogeneous in TEOS. As expected, the material obtained from the pyrene precursor showed a drastically decreased inner surface area of only  $322 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  and no ordered material structure at all.

The CHNS analysis of **MCM-ACR** clearly indicates a slightly increased ratio between the dye and silica (1:7.5) compared to the initial ratio of the synthesis (1:9), probably resulting from different rates of hydrolysis of TEOS and the  $\text{RSi}(\text{OMe})_3$  groups. Converting the materials' molecular composition to the amount of *N*-propylacridone moieties per gram, we obtained a dye loading of approximately  $240 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ .

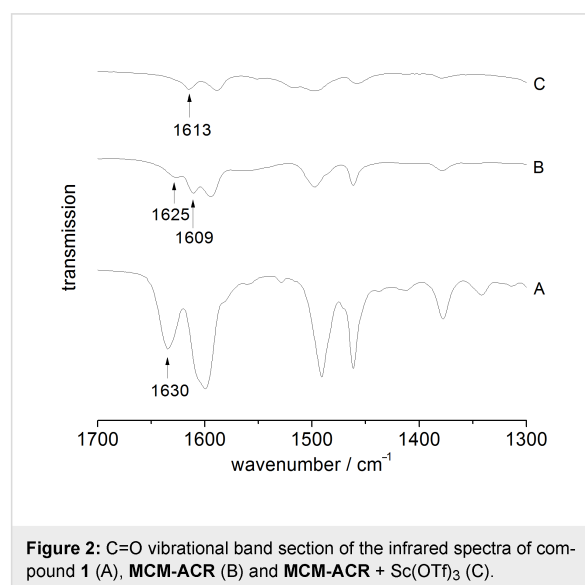
From the infrared spectra of **1** and both the unmodified as well as the modified **MCM-ACR**, the aromatic and aliphatic C–H vibrational bands around  $3000 \text{ cm}^{-1}$  showed reduced intensities in the solid and were mostly covered by the weak, yet broad, absorption bands of the silanol groups and bands from water trapped in the silica framework (Figure 1).



**Figure 1:** Infrared spectra of compound **1** (A), **MCM-ACR** (B) and **MCM-ACR + Sc(OTf)<sub>3</sub>** (C). The box marks the section given in Figure 2 (resolution  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ ).

The spectra were also found to be in accordance with the interpretation of the infrared spectrum of free acridone reported earlier by Berezin et al. [17]. By comparing the region between  $\tilde{\nu} = 1700 \text{ cm}^{-1}$  and  $1300 \text{ cm}^{-1}$ , complex formation with the scandium(III) cation is clearly observed. The infrared absorption of the C=O vibrational band (precursor **1**:  $1630 \text{ cm}^{-1}$ , *N*-methylacridone:  $1630 \text{ cm}^{-1}$  [18]) shifts slightly to lower wavenumbers (Figure 2) after the immobilization, and also splits into two resonances (**MCM-ACR**:  $1625 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1609 \text{ cm}^{-1}$ ) indicating an interaction of the carbonyl group with

Lewis or Brønsted acidic or with hydrogen-bond-donating surface sites, which has previously been described for fluorescent probes such as Michler's ketone [19]. This again changes after the reaction with  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ : A single C=O absorption emerges at  $1613 \text{ cm}^{-1}$ . The redshift of the absorption frequency is conclusive with respect to the weakened C=O double bond caused by the electron donation from the carbonyl unit to the scandium(III) cation, which is also evident in the UV–vis absorption of **MCM-ACR** (see below in Figure 9).



**Figure 2:** C=O vibrational band section of the infrared spectra of compound **1** (A), **MCM-ACR** (B) and **MCM-ACR + Sc(OTf)<sub>3</sub>** (C).

According to the TEM analysis (Figure 3) and BET measurements (Figure 4), the sol–gel process yielded a well ordered mesoporous material with a total surface area of up to  $810 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , exhibiting a characteristic pore size distribution with a sharp peak around  $2.4 \text{ nm}$ . The XRD spectrum reveals the expected peak patterns only for the (110) and (200) Miller indices as the (100) peak is not distinguishable from the primary beam (Figure 5). BET data of an authentic MCM-41 sample previously prepared in our group corresponded to a total surface area of  $1122 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , so the experimental value for **MCM-ACR** is in accordance with our expectations. Table 1 summarizes the values obtained for the described MCM-41-sample as well as for both Sc(III)-free and Sc(III)-containing **MCM-ACR**.

The type IV BET isotherms of the material exhibit a large slope in the  $\text{N}_2$  uptake only at lower  $p/p_0$  ratios, and they show no significant sorption hysteresis. We may therefore conclude that the silica obtained has a very uniform structure and a homogeneous composition, thus proving that the co-condensation could be carried out in a controllable way, and that the formation of larger mesopores was prevented in the presence of the organic precursor in spite of its rather bulky nature.

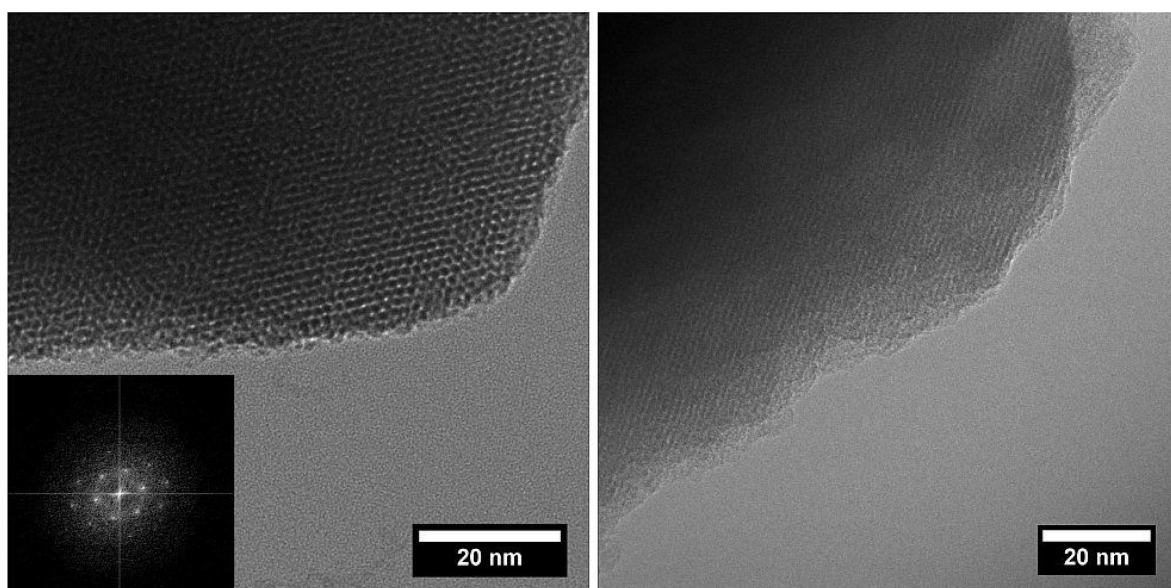


Figure 3: TEM images showing the mesoporous structure of **MCM-ACR** (left: frontal, right: lateral), inset in left image: Electron diffraction pattern.

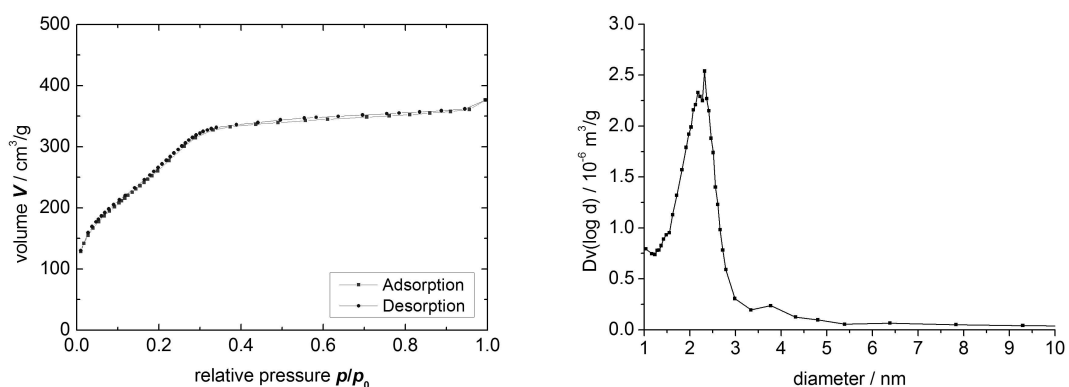


Figure 4: Sorption isotherm (left) and pore size distribution (BJH plot) (right) of **MCM-ACR**.

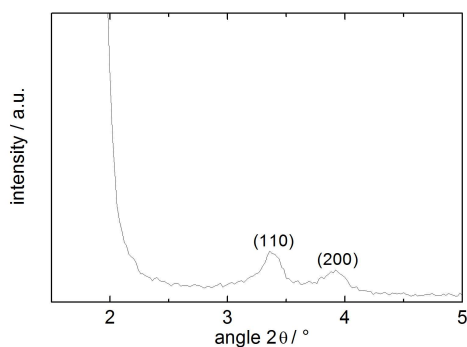


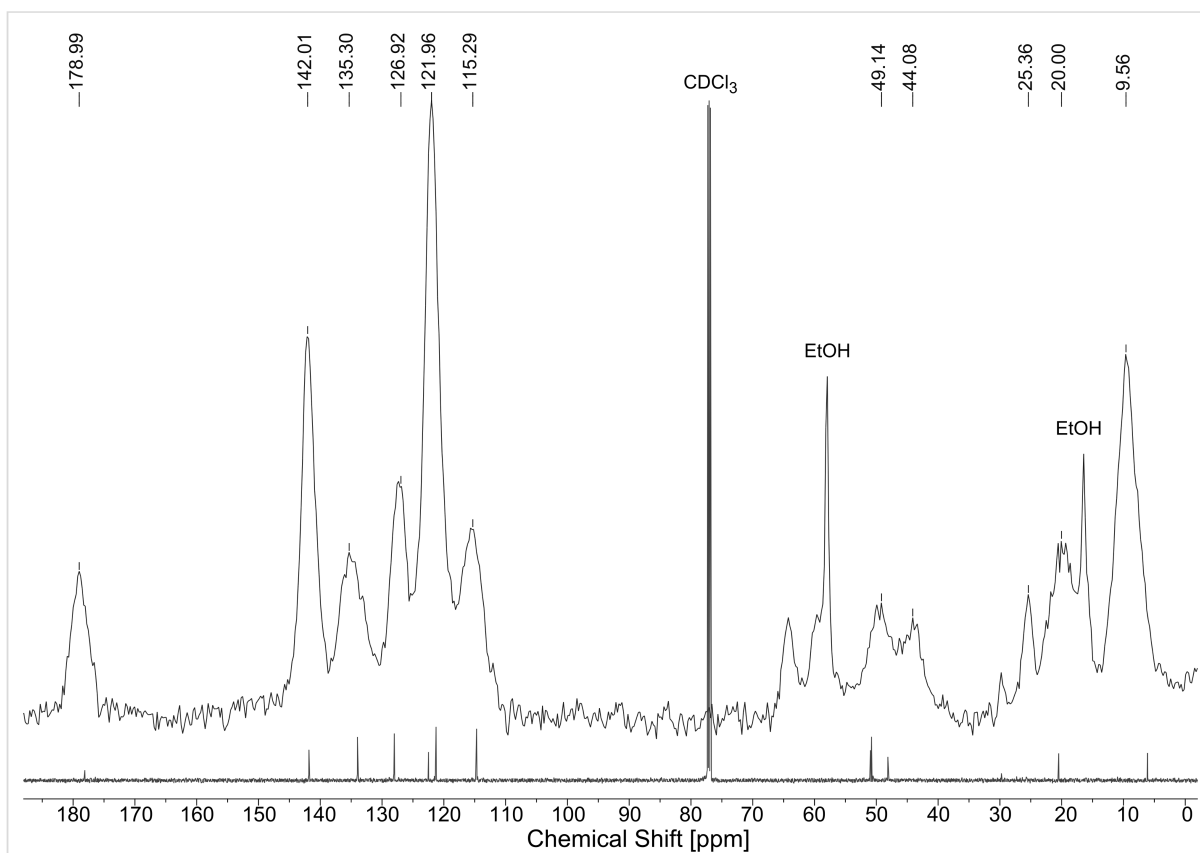
Figure 5: XRD pattern of **MCM-ACR**.

The  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR spectrum of **MCM-ACR** (Figure 6) shows the expected signals for the three methylene groups of the propyl chain as well as for the acridone moieties. Minor impurities in the spectrum of the precursor are mostly due to hydrolysis occurring during the measurement. The two prominent sharp alkyl peaks in the solid state spectrum may be attributed to the remaining free EtOH within the silicate. The  $^{29}\text{Si}$  CP-MAS NMR data of **MCM-ACR** (Figure 7) prove that the material features the expected distribution of T- and Q-peaks. The minor T<sub>2</sub>-peak at  $-57$  ppm can be ascribed to the R<sub>alkyl</sub>Si(OMe)(OSi)<sub>2</sub> unit resulting from the partially incomplete incorporation of the precursor's anchoring group into the framework [20].



**Table 1:** BET and PSD data of different obtained mesoporous siliceous materials. In the case of **MCM-ACR**, two batches have been prepared with well reproducible outcomes (second batch in parentheses). The modified **MCM-ACR** sample was prepared from the first batch with a BET surface area of  $775 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .

type of material	BET surface [ $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ]	Langmuir surface [ $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ]	average pore diameter [nm]
<b>MCM-41</b>	1122	2346	2.4
<b>MCM-ACR</b>	775 (810)	1135 (1661)	2.4
<b>MCM-ACR + Sc(OTf)<sub>3</sub></b>	734	962	2.3



**Figure 6:**  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR spectrum of **MCM-ACR** overlaid with the high resolution  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of precursor **1** (recorded in  $\text{CDCl}_3$ ).

When studying the fluorescence properties of the materials obtained before and after the post-sol-gel modification, an instantaneous shift in color and fluorescence was observed when **MCM-ACR** and the scandium(III) triflate solution were combined. Compound **1**, as well as unmodified **MCM-ACR**, feature a clear blue fluorescence when excited at a wavelength of  $\lambda_{\text{ex}} = 366 \text{ nm}$ , whereas the complex formation with the scandium cation results in an intensely yellow colored product showing a greenish fluorescence (Figure 8). This effect is also clearly evident in the UV-vis and fluorescence spectra (Figure 9). Introduction of scandium(III) into the material yields a bathochromic effect in  $\lambda_{\text{abs}}$  and  $\lambda_{\text{em}}$  of about 20 nm and,

more interestingly, a significantly increased absorption at around  $\lambda_{\text{abs}} = 328 \text{ nm}$ . The appearance of this distinct absorption may hint towards an electron transfer (LMCT) from the molecular orbital located at the carbonyl oxygen to the empty 3d orbital residing at the Sc(III) cation, a process which would be similar to those that have been described for carboxylate complexes of Eu(III) [21]. The fluorescence spectrum of the modified silica shows a distinct shoulder at around  $\lambda_{\text{em}} \approx 515 \text{ nm}$ . This indicates a complex radiative relaxation of the formed transition metal species, the fluorescence originating from at least two different transitions between the excited electronic states and the ground state. A reason for this

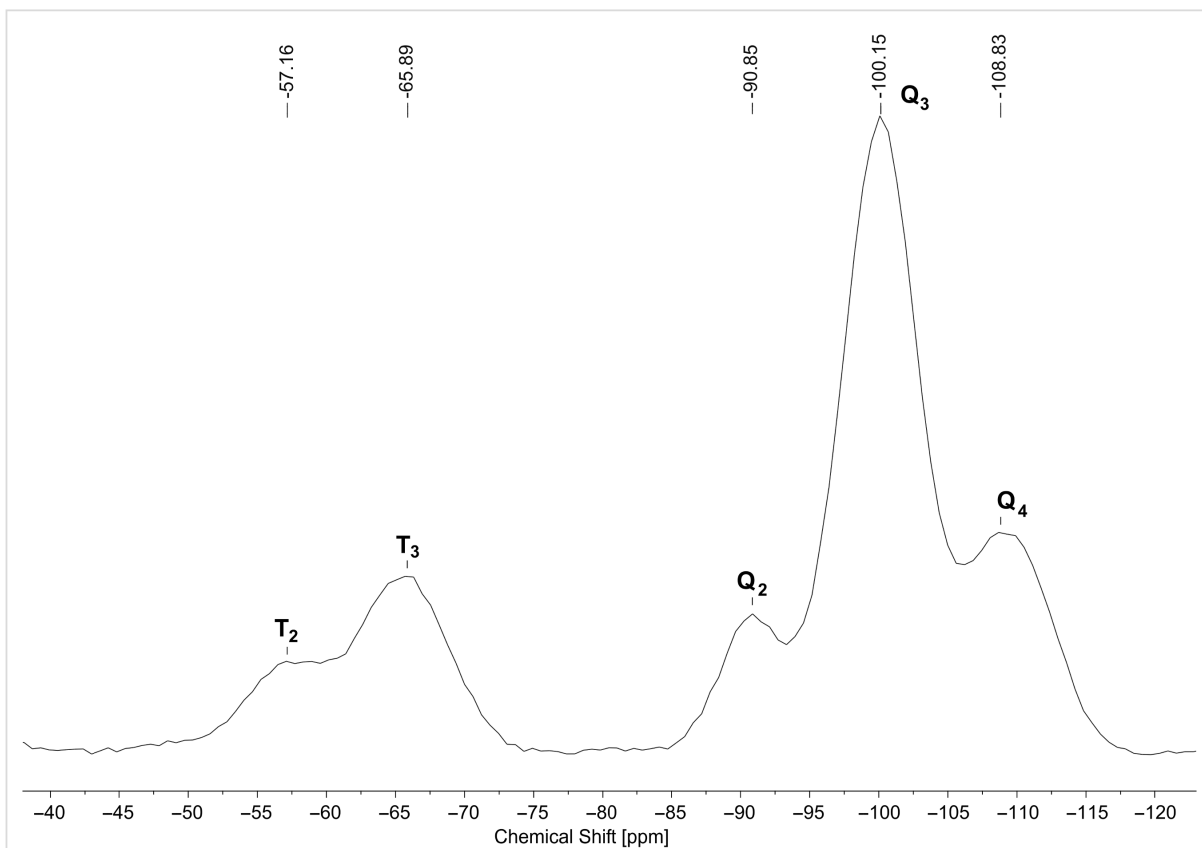


Figure 7:  $^{29}\text{Si}$  CP-MAS NMR spectrum of MCM-ACR.

phenomenon might be the energy splitting caused by the coupled CO stretching within the acridone– $\text{Sc}^{3+}$  complex [7]. The pure triflate is almost completely transparent in the UV–vis region and shows no fluorescence when measured both as a solid film and in solution, hence it is obvious that the optical properties of the material depend on the electronic structure of the acridone chromophore, the latter being significantly

changed via formation of the complex as the scandium(III) ion strongly interacts with the oxygen atom of the C=O functional group. The complex itself seems to be very stable and inert to ligand exchange: Excessive washing with polar organic solvents and storing of an authentic sample for weeks, and even months, neither altered the appearance of the material nor decreased its fluorescence intensity.

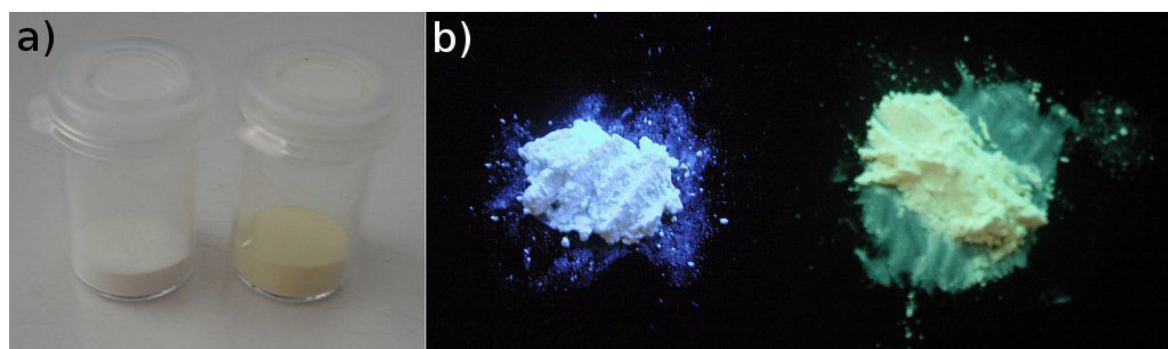
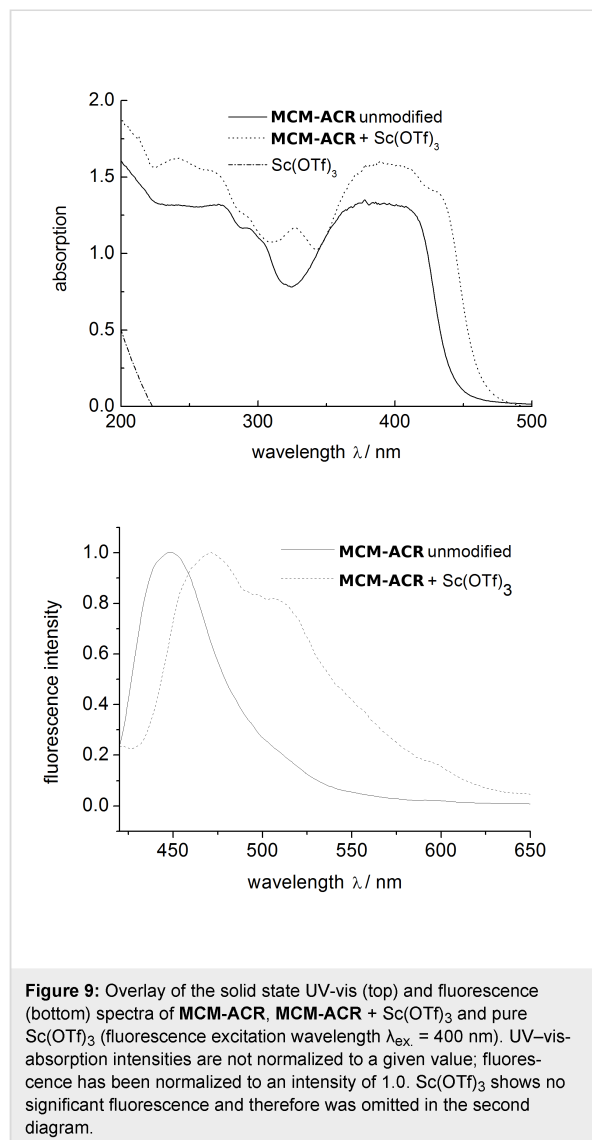


Figure 8: Visual appearance of MCM-ACR and MCM-ACR +  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  under normal (a) and UV light (b).



## Conclusion

We have presented a novel fluorescent organosilane bearing an acridone fluorophore and its successful transformation into a MCM-41 type material via co-condensation with TEOS. As predicted, the hybrid material shows a change in its fluorescence properties when non-covalently modified through scandium complex formation. The miscibility of the organic precursor or its concentrated solution with an excess of the major silicon source has been determined to be crucial for the synthesis of the hybrid material given herein. Possibilities to vary the dye content by using different molar ratios of the precursors in the sol-gel process are to be investigated in the near future. Furthermore, efforts will be made to elucidate the optical properties of the materials after doping with lanthanides or heavy metal cations, e.g. Eu(III), Er(III) or Bi(III).

## Experimental

**General:** All starting materials described herein were purchased from Sigma-Aldrich and used as received. Solvents for the organic syntheses were dried prior to use according to standard procedures [22]. Solid-state  $^1\text{H}$  CP-MAS,  $^{29}\text{Si}$  CP-MAS and  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR spectra were recorded on a Bruker DSX Avance NMR spectrometer at resonance frequencies of 400 MHz, 101 MHz and 80 MHz for  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  or  $^{29}\text{Si}$  nuclei, respectively. Liquid phase  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were recorded on Bruker Spectrospin DPX-400 and Avance 600 devices at resonance frequencies of 400 MHz or 151 MHz for  $^1\text{H}$  or  $^{13}\text{C}$  nuclei, respectively. These spectra are internally referenced to  $\text{SiMe}_4$ . The infrared spectra with a resolution of  $\pm 2\text{ cm}^{-1}$  were recorded using a PerkinElmer FT-ATR-IR 1000 spectrometer containing a diamond coated ZnSe-window. MALDI-ToF measurements were conducted on a Bruker Daltonics Ultraflex spectrometer. Elemental analyses were determined on a CHNS vario Microcube elemental analyzer (Elementar). X-ray powder diffraction (PXRD) patterns of the silica samples were recorded on a Siemens D5005 instrument using Ni-filtered  $\text{Cu K}\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5404\text{ \AA}$ ), with a step size of  $1^\circ/\text{min}$ .  $\text{N}_2$ -Adsorption-desorption isotherms, pore size distributions as well as the textural properties of the hybrid materials were determined at 77 K by a Quantachrome Autosorb 1 sorption analyzer. Before analysis, the samples were activated at 120 °C overnight in the vacuum and then the adsorption-desorption procedure was conducted by passing nitrogen into the sample, which was kept under liquid nitrogen. The average pore size of the samples was estimated using the BJH approach based on the Kelvin equation while assuming a cylindrically shaped porous structure. The specific surface areas were calculated by means of the Brunauer–Emmett–Teller (BET) equation in the low relative pressure interval ( $<0.3$ ) and the pore size distribution curves were analyzed with the adsorption branch by the BJH method. The morphology of the mesoporous particles was determined by a Philips CM 300 UT field emission transmission electron microscope (TEM) with 300 kV acceleration voltage and 0.17 nm point resolution. The UV-vis absorption and fluorescence of the precursor were measured using a Perkin-Elmer Lambda 900 and a Horiba Jobin-Yvon Fluorolog 3-22  $\tau$  in steps of 0.1 nm and 1.0 nm, respectively, the  $\text{SiO}_2$ -cuvettes used had a width of 1.0 cm. Solid state UV-vis measurements were carried out on a Perkin-Elmer Lambda 18 double beam UV-vis spectrometer with double monochromator by setting the wavelength range from 200 nm to 900 nm in a 1 nm step width. The optical unit included a pre-aligned tungsten-halogen lamp and a deuterium lamp with automatic source exchange. All powder samples were calibrated with a diffuse  $\text{BaSO}_4$  referenced auto zero and were measured using a Biconical (Praying Mantis) Diffuse Reflectance Accessory in reflecting absorption mode. Solid state fluorescence data

was recorded on a Perkin-Elmer LS55 with a step width of 0.5 nm. The thin film powder samples were prepared from a DCM suspension or solution by evaporation of the solvent on a glass substrate.

**10-(Trimethoxysilylpropyl)acridin-9(10H)-one (1):** Finely powdered dry acridone [23] (5.85 g, 30.0 mmol) was added portionwise to a stirred suspension of 1.1 equiv of sodium hydride (800 mg, 33.3 mmol) in dry THF (100 mL). The resulting yellow-greenish suspension was stirred for 15 min at 25 °C until the hydrogen evolution subsided. Subsequently, 1.1 equiv of 3-iodopropyltrimethoxysilane (9.67 g, 6.53 mL, 33.3 mmol) were added dropwise via a syringe through a rubber septum. The golden colored suspension was heated to reflux for 24 h before evaporation of the solvent. The residue was washed with dry pentane (3 × 10 mL), then re-dissolved in several portions of dichloromethane (total of 150 mL) and the combined organic solutions were filtered. Evaporation of the solvent gave **1** as a highly viscous orange oil (16.9 mmol, 6.77 g, 56%) showing a strong blue-green fluorescence under UV light. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.61 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 2H), 7.76 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, 2H), 7.59 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.7 Hz, 2H), 7.32 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 2H), 4.51–4.34 (m, 2H), 3.67 (s, 9H), 2.22–2.01 (m, 2H), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 178.0, 141.8, 133.9, 127.9, 122.4, 122.2, 114.6, 50.8, 48.1, 20.4, 6.1; ATR-IR (ZnSe)  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 2940, 2840, 1635, 1599, 1491, 1462, 1378, 1342, 1291, 1264, 1169, 1045, 956, 937, 897, 810, 753, 673; MALDI-ToF for C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>4</sub>Si (matrix CHCA, M<sup>+</sup>): 356.6; UV-vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, c ≈ 10<sup>-6</sup> M) λ<sub>abs.</sub> = 254, 381, 400 nm; Fluorescence (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, c ≈ 10<sup>-6</sup> M, λ<sub>ex.</sub> = 250 nm): λ<sub>em.</sub> = 415, 431 nm.

**Acridone functionalized hybrid silica material (MCM-ACR):** The molar ratio of the different sol-gel components was determined in advance to be 9.0:1.0:2.4.0:1.4:1000 (TEOS:precursor **1**:base:C<sub>18</sub>TAB:H<sub>2</sub>O). In order to achieve a homogeneous co-condensation, the organic precursor ideally had to be dissolved prior to hydrolysis. An aqueous 70 wt % solution of H<sub>2</sub>Net (12.2 g, 190 mmol) was introduced into a stirred solution of C<sub>18</sub>TAB (4.35 g, 11.1 mmol) in deionized water (142 mL). A two-phase mixture consisting of TEOS (14.8 g, 15.7 mL, 71.0 mmol) and **1** (3.15 g, 8.82 mmol) was rapidly added at 25 °C by syringe under vigorous stirring. The milky yellow solution, which soon contained a precipitate, was stirred at room temperature for 5 h before being heated to 100–110 °C (bath temperature) for a further 16 h. The resulting hot suspension was filtered, washed thoroughly with deionized water (a total amount of 1 L) and the solid residue was re-suspended in a 1:8 mixture of ethanol and concentrated HCl (200 mL). C<sub>18</sub>TAB was extracted by stirring for 16 h at 85 °C. The obtained solid was filtered from the hot solution, washed

with EtOH (500 mL) and dried in the vacuum to give the product as a pale yellow, very fine powder (6.60 g, 7.76 mmol according to a calculated molecular weight of 835.7 g·mol<sup>-1</sup>). CHNS analysis found: C 21.25, H 3.56, N 1.66; calcd. for (C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>2.5</sub>Si)·(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>·(SiO<sub>2</sub>)<sub>7.5</sub>: C 21.33, H 3.48, N 1.55. This gives a CHN content of approx. 24 wt % (related to the *N*-propylacridone moiety).

**Post-sol-gel modification of MCM-ACR:** Introduction of the scandium salt into the material was realized by stirring **MCM-ACR** (500 mg) in a 0.01 M solution of scandium(III) triflate in ethanol or acetonitrile (25 mL) for 16 h. The modified materials were thoroughly washed with ethanol or acetonitrile (5 × 5 mL) and water (5 × 5 mL) prior to drying and characterization.

## Acknowledgements

We gratefully thank the Konrad-Adenauer-Stiftung (KAS) for funding the Ph. D. thesis of M. H. and the Carl-Zeiss-Stiftung for the financial support of Y. S. .

## References

- Wang, X.; Chen, C.-C.; Chen, S.-Y.; Mou, Y.; Cheng, S. *Appl. Catal., A* **2005**, *281*, 47–54. doi:10.1016/j.apcata.2004.11.011
- Hu, Y.; Higashimoto, S.; Martra, G.; Zhang, J.; Matsuoka, M.; Coluccia, S.; Anpo, M. *Catal. Lett.* **2003**, *90*, 161–163. doi:10.1023/B:CATL.0000004111.02392.75
- Corma, A. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373–2420. doi:10.1021/cr960406n
- Zhou, Z.; Franz, A. W.; Hartmann, M.; Seifert, A.; Müller, T. J. J.; Thiel, W. R. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4986–4992. doi:10.1021/cm800804t
- Franz, A. W.; Zhou, Z.; Turdean, R.; Wagener, A.; Sarkar, B.; Hartmann, M.; Ernst, S.; Thiel, W. R.; Müller, T. J. J. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 3895–3905. doi:10.1002/ejoc.200900332
- Zhou, Z.; Franz, A. W.; Bay, S.; Sarkar, B.; Seifert, A.; Yang, P.; Wagener, A.; Ernst, S.; Pagels, M.; Müller, T. J. J.; Thiel, W. R. *Chem.-Asian J.* **2010**, *5*, 2001–2015. doi:10.1002/asia.201000098
- Bahr, N.; Tierney, E.; Raymond, J.-L. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1489–1492. doi:10.1016/S0040-4039(97)00137-8
- Fukuzumi, S.; Ohkubo, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10270–10271. doi:10.1021/ja026613o
- Cejas, M. A.; Raymo, F. M. *Langmuir* **2005**, *21*, 5795–5802. doi:10.1021/la0502793
- Sambhy, V.; Peterson, B. R.; Sen, A. *Langmuir* **2008**, *24*, 7549–7558. doi:10.1021/la800858z
- Biazzotto, J. C.; Sacco, H. C.; Ciu, K. J.; Neri, C. R.; Ferreira, A. G.; Iamamoto, Y.; Serra, O. A. *J. Non-Cryst. Solids* **1999**, *247*, 134–140. doi:10.1016/S0022-3093(99)00050-2
- Schneider, M.; Müllen, K. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 352–362. doi:10.1021/cm9910613
- Lam, M. H. W.; Lee, D. Y. K.; Man, K. W.; Lau, C. S. W. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1825–1828. doi:10.1039/b001914n
- Lin, Y.-C.; Chen, C.-T. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4858–4861. doi:10.1021/ol901935g
- Lin, W.; Cai, Q.; Pang, W.; Yue, Y. *Chem. Commun.* **1998**, 2473–2474. doi:10.1039/a807786j

16. Furukawa, H.; Takeuchi, S.; Moriguchi, I.; Teraoka, Y.; Kagawa, S. *Nippon Kagakkai Koen Yokoshu* **1998**, *75*, 284.  
<http://scielinks.jp/fj-east/article/199907/000019990799A0248134.php>
17. Berezin, K. V.; Krivokhizhina, T. V.; Nechaev, V. V. *Opt. Spectrosc.* **2006**, *100*, 15–22. doi:10.1134/S0030400X0601005X
18. Spectral Database for Organic Compounds SDBS, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST).  
<http://www.aist.go.jp/> (accessed Feb 11, 2011).
19. Spange, S.; Zimmermann, Y.; Gräser, A. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3245–3251. doi:10.1021/cm990308t
20. Bein, T.; Carver, R. F.; Farlee, R. D.; Stucky, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4546–4553. doi:10.1021/ja00222a010
21. An, B.-L.; Gong, M.-L.; Cheah, K.-W.; Zhang, J.-M.; Li, K.-F. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *385*, 345–350.  
doi:10.1016/j.cplett.2003.12.093
22. Riddick, J. A.; Bunger, W. B.; Sakano, T. K. *Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification*, 4th ed.; Wiley: New York, 1986.
23. Allen, C. F. H.; McKee, G. H. W. *Organic Syntheses, Coll. Vol. 2* **1943**, 15.  
<http://www.orgsyn.org/orgsyn/prep.asp?prep=cv2p0015>

## License and Terms

This is an Open Access article under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/2.0>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

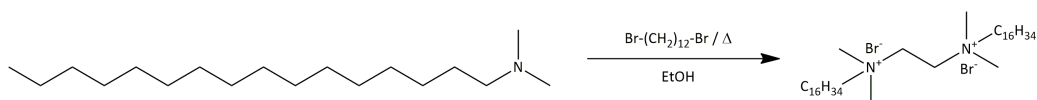
The license is subject to the *Beilstein Journal of Nanotechnology* terms and conditions: (<http://www.beilstein-journals.org/bjnano>)

The definitive version of this article is the electronic one which can be found at:  
doi:10.3762/bjnano.2.33

## 4.2 Versuche zur Darstellung von periodisch strukturierter Organosilika

**D**IE in Kapitel 3 vorgestellten Chromophore sind prinzipiell zur Synthese fluoreszierender periodisch-mesoporöser Organosilika geeignet. Mit der Darstellung naphthalinverbrückter Organosilika wurde in jüngerer Vergangenheit bewiesen, dass mikro- und mesoporöse Festkörper ausgehend von Verbindungen mit nicht vollständig linear zueinander ausgerichteten Siloxangruppen zugänglich sind. Daher erschien die Möglichkeit der Synthese von hybriden Kieselgelen mit Hilfe der zur Verfügung stehenden, komplexen organischen Bestandteile lohnenswert.

In ersten Laborversuchen ließ sich die von INAGAKI *et al.* vorhergesagte reduktive Desilylierung entsprechender Thiophene im alkalischen Milieu<sup>[3]</sup> bestätigen. Die Spaltung der Kohlenstoff-Silizium-Bindung am Thiophen führte in allen Fällen zu einer raschen Phasentrennung bei der Sol-Gel-Reaktion. Während sich der anorganische Anteil als amorpher, unlöslicher Rückstand im Reaktionsgefäß abschied, konnte die desilylierte aromatische Verbindung in z. T. guter Ausbeute zurück erhalten werden. So wurde nach einem fehlgeschlagenen Sol-Gel-Prozess 3,8-Dithien-2-ylquinoxalin in 78 % d. Th. isoliert. Da die Synthese von PMOs bei hohen pH-Werten wenig vielversprechend erschien, wurden alle folgenden Reaktionen unter Bedingungen ähnlich denen der SBA-15 Synthese durchgeführt.<sup>[4-7]</sup> Da bekannt ist, dass die Größe der Templatmoleküle die Strukturbildung mesoporöser Materialien drastisch beeinflussen kann,<sup>[8,9]</sup> wurde versucht, die Ausdehnung der Template den Dimensionen der Sol-Gel-Vorstufen anzupassen. Hierzu wurden als Template nicht nur die kommerziell verfügbaren nichtionischen Block-Copolymere Pluronic P123® und Pluronic F127®, sondern auch die ionischen Template C<sub>18</sub>TAB und C<sub>48</sub>TAB. Bei C<sub>48</sub>TAB handelt es sich um ein kommerziell nicht verfügbares Diammoniumdibromid (sog. „Gemini“-Templat), welches sich jedoch in nahezu quantitativer Ausbeute über eine einfache Substitutionsreaktion aus stöchiometrischen Mengen 1,12-Dibromdodekan und Dimethylhexadecylamin erhalten lässt (vgl. Schema 4.1).<sup>[10]</sup>



**Schema 4.1** Synthese des Diammoniumdibromids C<sub>48</sub>TAB, eines größeren C<sub>16</sub>TAB-Analogons (Grafik: M. Hemgesberg).

Als Referenzverbindung für die Umsetzung zum PMO wurde wegen der geringen Kosten, seiner einfachen Molekülstruktur und der sehr guten Verfügbarkeit das 1,4-Bis(trimethoxysilylthienyl)benzol gewählt. Für die Synthese von mesoporösen Kieselgelen und kristallinen als auch amorphen PMO mit unterschiedlichen Wandbestand-

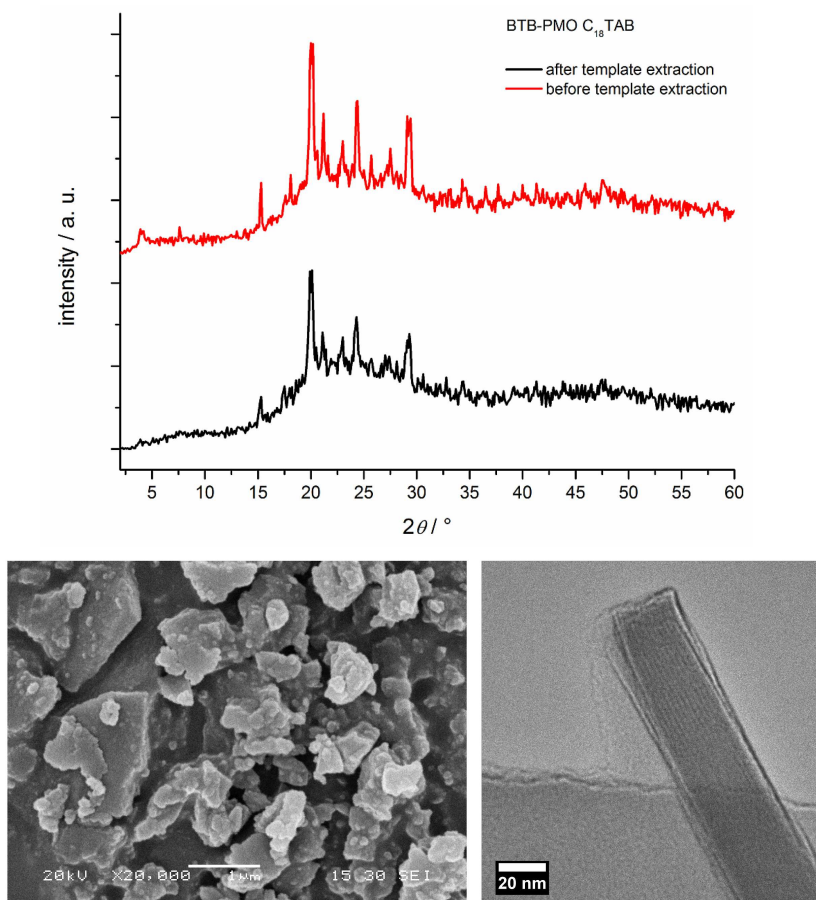
teilen sind mittlerweile zahlreiche unterschiedliche Synthesen in der Literatur belegt.<sup>[11–14]</sup> Nahezu unüberschaubar ist dabei die Anzahl der möglichen Kombinationen von Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur, Präformations- und Reaktionszeit) und nasschemischen Veränderungen während des Sol-Gel-Prozesses (Zusatz von Salzen, weiteren Lösungsmitteln, etc.).<sup>[15–18]</sup> Die Kondensationsreaktionen und -bedingungen, die zur Bildung strukturell geordneter Festkörper führen, stehen dauerhaft im Mittelpunkt der Grundlagenforschung. Da im Rahmen dieser Arbeit keine Hochdurchsatzmethoden Verwendung fanden, wurde versucht, mit einer begrenzten Anzahl an Experimenten einen ersten Erfolg in der Materialsynthese zu erzielen. Die in [Tab. 4.1](#) gelisteten Versuche zur Synthese von periodisch strukturierten Organosilika wurden mit jeweils 1.00 mmol der Referenzverbindung durchgeführt.

**Tab. 4.1** Reaktionsparameter der durchgeführten PMO-Synthesen.

Templat	Kat.	Reaktionsbedingungen			
		Dauer	Temperatur	Additive	Co-Solvens
C <sub>16</sub> TAB	HCl	2 h/24h/24h	25 °C / 40 °C / 100 °C	–	THF
C <sub>48</sub> TAB	HCl	2 h/24h/24h	25 °C / 40 °C / 100 °C	–	THF
P123	HCl	2 h/24h/24h	25 °C / 40 °C / 100 °C	–	THF
	HCl	2 h/24h/24h	25 °C / 40 °C / 100 °C	NaCl	THF
	NaCl	2 h/24h/24h	25 °C / 40 °C / 100 °C	–	DMF
F127	HCl	2 h/24h/24h	25 °C / 40 °C / 100 °C	–	THF

Keine der oben aufgeführten Reaktionen erbrachte nach der Extraktion des Templats ein Material mit signifikanter Porosität. Es wurden zwar in allen Fällen bereits kurz nach Zugabe der in THF, Dioxan oder DMF gelösten Vorstufen Niederschläge erhalten; diese zeigten jedoch bereits augenscheinlich eine sehr hohe Aggregationsneigung und führten letztendlich zu zwar stark fluoreszierenden, allerdings amorphen Festkörpern. Gleiches gilt für die analog durchgeführten Ko-Kondensationsversuche<sup>[19,20]</sup> mit jeweils 9 Äquivalenten B<sub>2</sub>TSB bzw. B<sub>2</sub>TSE. Beim Versuch, das wässrige Medium durch Triethylenglykolmonomethylether (TGM) zu ersetzen, kam es während des Reaktionsverlaufes zum vollständigen Gelieren des Gemisches, so dass ebenfalls keine homogene Phase erhalten wurde. [Abbildung 4.1](#) zeigt beispielhaft das XRD-Spektrum und sowie die SEM- und TEM-Aufnahmen eines durch Homokondensation von 1,4-Bis(trimethoxysilylthienyl)benzol erhaltenen Organokieselgels. Zwar wurden im TEM teilweise Bereiche mit minimal geordneten Domänen gefunden, jedoch war dies die absolute Ausnahme und hatte keinen signifikanten Einfluss auf die Materialei-

enschaften. Die spezifische BET-Oberfläche der erhaltenen Feststoffe lag typischerweise bei Werten unter  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ .

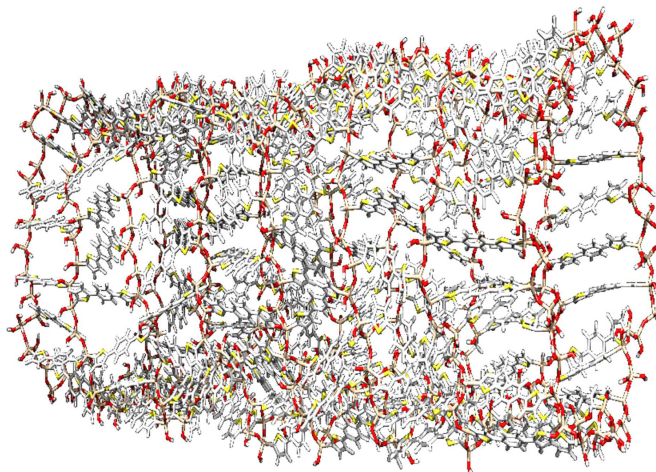


**Abb. 4.1** XRD-Spektrum eines nicht porösen, ungeordnet kondensierten Organokieselgels (oben) und SEM- (unten links) bzw. TEM-Aufnahmen des erhaltenen Materials (unten rechts).

Wie deutlich erkennbar ist, zeigen sich im XRD Spektrum zwar einige schwache Reflexe im Bereich von  $15^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ , jedoch stimmen diese Signale mit denen des freien 1,4-Dithienylbenzols überein und belegen somit lediglich die Anwesenheit des organischen Bausteins im Material. Die stichprobenhaft mit anderen Siloxanen, wie dem zuvor bereits erwähnten 3,8-Bis(trimethoxysilylthienyl)thiadiazol durchgeführten Experimente führten zum gleichen Ergebnis. Wesentliche Ursachen hierfür liegen möglicherweise darin, dass die verwendeten Sol-Gel-Vorstufen zum einen sehr groß und hydrophob sind. Andererseits erlaubt insbesondere die Kombination aus sechsgliedrigen Arylen- und fünfgliedrigen Thiopheneinheiten eine Vielzahl möglicher Konformationen, die wegen der Rotationsbarriere um die konjugierte C-C-Doppelbindung zwischen den beiden Einheiten nicht schnell genug ineinander überführt werden können. Darüber hinaus werden für hydrolyselabile Organosiloxane eine Fülle möglicher



Nebenreaktion diskutiert.<sup>[21]</sup> Vermutlich führt die Summe dieser Einflüsse zu einer rapiden, ungeordneten Agglomeration der einzelnen Moleküle und schließlich, makroskopisch betrachtet, zur Bildung amorpher, kaum poröser Partikel. Einen Eindruck von der Vielzahl der Molekülorientierungen innerhalb einer hypothetischen Porenwand vermittelt [Abb. 4.2](#). Das hohe Maß an Unordnung innerhalb der mittels MM2-Methoden optimierten Porenstruktur ist zu erkennen. Daher steht zu vermuten, dass eine derartige Pore experimentell kaum verwirklicht werden kann.



**Abb. 4.2** MM2-optimiertes Modell einer hypothetischen PMO-Pore, deren  $\text{SiO}_x$ -Bausteine über 1,4-Dithienylphenyleneinheiten verknüpft sind (Grafik: M. Hemgesberg).

Es wurde versucht, die Wasserlöslichkeit der organischen Monomere zu verbessern und somit die zu rasche Zusammenlagerung zu verhindern. Obwohl dieses Ziel durch Umesterung der Siloxane in Triethylglykolmonomethylether (TGM) erreicht wurde (vgl. [4.3](#)),<sup>[22]</sup> ließ sich auch mit den resultierenden Stammlösungen und dementsprechend hoher Verdünnung keine veränderte Strukturbildung hervorrufen. Wie sich herausstellte, können frisch angesetzte TGM-Lösungen der unterschiedlichen Chromophore jedoch zur Darstellung einer anderen Klasse von Organosilika verwendet werden.

### 4.3 Darstellung photolumineszierender Fluorogele

Die Umesterung der zuvor beschriebenen Farbstoffe in TGM unter Verwendung katalytischer Mengen an NaOMe verlief auf Anhieb erfolgreich. Wie *in situ* NMR-Experimente belegen, kommt es innerhalb der mehrere Stunden dauernden Reaktion zu einem schrittweisen Austausch der Methoxygruppen gegen TGM-Einheiten. Da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, erfolgt der Austausch nicht quantitativ, sondern es werden bevorzugt mono- und diglycolylierte Spezies gebildet. Das frei werdende Methanol wurde nach und nach *in vacuo* aus der Reaktionsmischung entfernt. Das vollständige Auflösen des Feststoffes deutet das Ende der Reaktion an. Aus der Literatur sind bereits verschiedene Varianten (metall-)organisch modifizierter Xerogele bekannt.<sup>[23-31]</sup> Viele derartige Kieselgele eignen sich wegen ihrer optischen Eigenschaften<sup>[32]</sup> und der z. T. beobachteten intensiven Photolumineszenz<sup>[33,34]</sup> z. B. für analytische Zwecke.<sup>[35]</sup> Wie in der hier vorgestellten Fachpublikation geschildert, lassen sich auch die erhaltenen Stammlösungen der Chromophore für die Eintopfsynthese fluoreszierender Xerogele einsetzen. Im Folgenden sei eine inhaltliche Zusammenfassung des Artikels gegeben:

- Die Grundsubstanz sowohl der mikroporösen Xerogel-Monolithe als auch der entsprechenden, nichtporösen Flurogel-Pulver bildet ein gequollenes Kieselgel, welches sich während einer mehrstündigen Kondensationsreaktion bei Raumtemperatur ausbildet. Hierzu werden definierte Mengen der Farbstoff-Stammlösungen zusammen mit einem Überschuss an TEOS und katalytischen Mengen Zitronensäure oder HCl in ein Wasser-Ethanol-Gemisch gegeben. Die Menge der zugesetzten Säure entscheidet dabei über den Verlauf der Gelbildung. Bei zu niedriger Säurekonzentration muss die Temperatur bei der Eintopfsynthese erhöht werden, um eine zufriedenstellende Eindickung zu erreichen.
- Durch isotrope, sehr langsame Trocknung der bei erhöhter Temperatur gealterten Gelkörper kommt es zur Bildung der transparenten, mikroporösen Xerogele. Die spezifische BET-Oberfläche einer repräsentativen Probe betrug nach Ende der Trocknung bis zu 360 m<sup>2</sup>/g. Eine schnelle Trocknung bei gleichzeitigem Vermahlen der Gelkörper liefert indes Silicapartikel ohne nennenswerte Porosität. Beide Feststoffe enthalten, je nach Trocknungsbedingungen, variable Mengen an TGM, welches auch durch Soxleth-Extraktion nur in begrenztem Umfang entfernt werden konnte.
- Der Farbstoffgehalt ist aufgrund der hohen Verdünnung in der Stammlösung zwar nicht mit Hilfe von MAS-<sup>13</sup>C-NMR-Experimenten nachweisbar, jedoch können die Farbstoffe auch mittels Soxleth-Extraktion der Xerogele mit verschie-

denen Lösungsmitteln nicht ausgewaschen werden, was die zumindest teilweise kovalente Fixierung des Farbstoffs in der Silikamatrix belegt. Es wäre theoretisch denkbar, dass die Größe der Mikroporen es nicht erlaubt, dass die entsprechend großen Farbstoffmoleküle vollständig aus dem Silica entfernt werden. Gegen eine rein physisorbitive Bindung der Chromophore im Material spricht zu einem jedoch die hohe Reaktivität der kondensierbaren Siloxygruppen sowie die Tatsache, dass auch nach längerer Lichteinwirkung keine inhomogene Farbstoffverteilung innerhalb des Silica-Monolithen zu beobachten war.

- Die Emission der in den Silica eingebauten Chromophore entspricht trotz der begrenzten Vergleichbarkeit von Fest- und Flüssigphasenfluoreszenz den in [Kapitel 3](#) in der dortigen Publikation diskutierten Eigenschaften. Bei Mischung unterschiedlicher Mengen an rot, grün und blau emittierenden Substanzen erhält man z. T. hell weiß lumineszierende Xerogele mit Farbkoordinaten, die im CIE-Diagramm teilweise sehr nahe an der Schwarzkörperkurve liegen. Ein mit 3,8-Dithienylquinoxalin modifiziertes Kieselgel erwies sich als Weißlichtemitter mit einer Farbtemperatur von ca. 5.500 K.
- Die thermogravimetrischen Analyse der Xerogel-Monolithe offenbarte eine thermische Stabilität der Materialien bis zu 220 °C in einer Atmosphäre aus synthetischer Luft; danach erfolgt eine stufenweise Zersetzung des organischen Anteils, die bei Temperaturen oberhalb von 650 °C abgeschlossen ist.

Auch wenn die Poren der erhaltenen Kieselgele zu groß und damit zu permeabel sind, um die empfindlichen organischen Farbstoffe im Inneren der Silica langfristig effektiv gegen Photooxidation und andere Degradationsprozesse zu schützen, so bleibt zumindest noch zu klären, in welchem Umfang die Chromophore durch die sog. „Verglasung“ stabilisiert werden können.



ELSEVIER

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

# Microporous and Mesoporous Materials

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/micromeso](http://www.elsevier.com/locate/micromeso)

## Fluorogels: A one pot approach on photoluminescent glasses doped with covalently bound organic chromophores

Maximilian Hemgesberg<sup>a</sup>, Sarah Bay<sup>b</sup>, Simon Schütz<sup>c</sup>, Gunder Dörr<sup>a</sup>, Stefan Ernst<sup>a</sup>, W. Kowalsky<sup>c</sup>, Thomas J.J. Müller<sup>b</sup>, Gerhard Wagenblast<sup>d</sup>, Werner R. Thiel<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> TU Kaiserslautern, Fachbereich Chemie, Erwin-Schrödinger-Straße 52-54, D-67653 Kaiserslautern, Germany

<sup>b</sup> Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie, Universitätsstraße 1, D-40225 Düsseldorf, Germany

<sup>c</sup> Technische Universität Braunschweig, Institut für Hochfrequenztechnik, Labor für Elektrooptik, Bienroder Weg 94, D-38106 Braunschweig, Germany

<sup>d</sup> BASF SE, GVE/O – J542, D-67056 Ludwigshafen am Rhein, Germany

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 4 December 2012

Received in revised form 1 February 2013

Accepted 2 February 2013

Available online 24 February 2013

#### Keywords:

Organosilica

Sol-gel

Alcogels

Fluorescence

Glycolylation

### ABSTRACT

The synthesis of strongly fluorescent silica alcogels and glasses containing covalently bound thienyl arenes as organic chromophores and their luminescence properties are described. The rational design of a white light emitting gel is explained with respect to the principle of additive color mixing. CIE coordinates for the different emitters have been determined, illustrating how mixtures of chromophores can create different shades of white to off-white light. 5,8-Dithien-2-ylquinoxaline, which was embedded in one of the alcogels, was found to be a white light emitting molecule itself. For a representative fluorogel incorporating an acridone dye, quantum yield and excitation measurements were conducted on silica samples incorporated in layers of PMMA. This revealed absolute quantum yields of 5.6–7.4% for the analyzed species at concentrations of 10 weight% of silica. With respect to the facile synthesis of the glasses and the extremely low dye concentrations of approximately  $6 \times 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$ , these new hybrid compounds pave the way towards the use of enhanced metal-free hybrid emitters in various coating and lighting applications.

© 2013 Elsevier Inc. All rights reserved.

### 1. Introduction

Functionalized xerogels and sol-gel derived hybrid nanocomposites have been in the focus of basic research during the last years due to their astonishing physical and mechanical properties [1–4]. Characteristics of chemically modified xerogels obtained via sol-gel condensation methods include high surface areas [5], electrochemical reactivity [6], and photoluminescence [7,8]. The preparation and the modification of monolithic transparent xerogels from different organometallic precursors have been widely covered in the literature [9–11]. Because of their easy synthesis and the large variety of their possible applications, such as catalysis [12], gas absorption [13], energy conversion [14], and chemoselective sensors [15,16], micro- and mesoporous materials are in general of great interest [17,18]. Over the last decade, periodic mesoporous organosilica [19,20] (PMO) have in return been discovered as valuable replacements for structured mesoporous silica (MCM) and silica gels in catalytic transformations [21–23]. The photochemical reduction of CO<sub>2</sub> to CO using a light harvesting Re(I) complex [24], and a mesoporous PMO thin film containing

photoactive perylene dyes [25] are only two of many examples that illustrate the extreme versatility of these hybrid compounds.

Our group has taken interest in finding alternative ways of creating versatile organic-inorganic hybrid materials with tunable optical properties. Based on our synthesis of (trimethoxysilyl)thienyl substituted arenes [26], we herein present a method of producing silica gels for photoluminescence and sensing applications by co-condensation of the commercially available precursor Si(OEt)<sub>4</sub>, (TEOS) and trace amounts of different highly fluorescent arylene siloxanes. Transesterification of the Si(OMe)<sub>3</sub> moieties using triethylene glycolmonomethyl ether (TGM) and sodium methoxide [27] turned out to be a very useful tool for dissolving the arenes, which have been developed in our group, in water/alcohol mixtures. The fluorogels have been analyzed using a variety of techniques, which give insights into the physical behavior as well as the luminescence properties of these new materials.

### 2. Experimental

#### 2.1. General

All starting materials described herein were purchased from Sigma-Aldrich Ltd. and used as received. The solvents for the

\* Corresponding author. Tel.: +49 631 205 2752; fax: +49 631 205 4676.

E-mail address: [thiel@chemie.uni-kl.de](mailto:thiel@chemie.uni-kl.de) (W.R. Thiel).

organic syntheses were dried prior to use according to standard procedures [28]. Solid-state non-CP and CP  $^{29}\text{Si}$  MAS and  $^{13}\text{C}$  MAS NMR spectra were recorded at 20 °C on a 500 MHz Bruker Avance III NMR spectrometer with resonance frequencies of 125 MHz and 100 MHz for  $^{13}\text{C}$  or  $^{29}\text{Si}$  nuclei, respectively. Compacted samples were spun at 11 kHz using a  $\text{ZrO}_2$  rotor suitable for a 4 mm probe head. Liquid phase  $^1\text{H}$  NMR and  $^{29}\text{Si}$  NMR spectra were recorded on a Bruker Spectrospin DPX-400 and device with a resonance frequency of 400 MHz for  $^1\text{H}$  and 100 MHz for  $^{29}\text{Si}$  nuclei, respectively.  $\text{N}_2$ -adsorption-desorption isotherms, pore size distributions as well as the textural properties of the hybrid materials were determined at 196 °C by a Quantachrome Autosorb 1 sorption analyzer. Before analysis, the samples were activated at 120 °C overnight in the vacuum and then the adsorption-desorption procedure was conducted by passing nitrogen into the sample, which was kept under liquid nitrogen. The average pore size of the samples was estimated using the Barrett, Joyner and Halenda (BJH) approach based on the Kelvin equation while assuming a cylindrically shaped porous structure. The specific surface areas were calculated by means of the Brunauer-Emmett-Teller (BET) equation in the low relative pressure interval  $p/p_0$  ( $<0.3$ ) and the pore size distribution curves were analyzed with the adsorption branch by the BJH (Barrett-Joyner-Halenda) or the HK (Horvath-Kawazoe) method, respectively. The solid state fluorescence data was recorded on a Perkin-Elmer LS55 with a step width of 0.5 nm. All thin film powder samples were prepared from a DCM suspension or solution by evaporation of the solvent on a glass substrate.

## 2.2. Synthesis of the starting materials

The synthesis of the organic fluorophores 1–7 via a three step sequence starting from easily accessible aryl dihalides has been previously described by our group and was carried out accordingly on a 1.00 mmol scale for the C–Si coupling [15].

## 2.3. Transesterification

The bis(5-trimethoxysilylthien-2-yl)arene (1.00 mmol) was suspended in pre-dried TGM (10.0 mL) with stirring. Sodium methoxide (20  $\mu\text{L}$  of a 5.4 M solution in MeOH, 0.11 mmol) was added and the suspension was stirred at 40 °C for about 3 h until a homogeneous solution was obtained. Released methanol was evaporated *in vacuo* for several minutes and the solution was stirred for further 60 min. This procedure was repeated twice prior to using the solution ( $c_0 \approx 0.1$  M), which could be stored at +18 °C under argon for several days. Note: Solutions of 2\* and 3\* would darken and finally turn black over time. This is most likely due to polymeric byproducts, which are formed in the presence of a strong base, such as NaOMe, from these C–H acidic compounds. These solutions therefore were used immediately.

## 2.4. Synthesis of the fluorogels F-2\* to F-7\*

The synthesis was carried out according to the procedure published by Rao et al. [29]: The commercially available precursor (0.10 mol, 1.00 equiv.) was mixed with solution of citric acid monohydrate (220 mg, 1.00 mmol) in a 5:7 mixture of water and ethanol (42.3 mL). The cloudy solution was stirred until it became clear. It might be necessary for the mixture to be heated up for a short period of time to achieve homogeneity. In case of F-4\*-b, 2 mL of conc. HCl (aq.) were added to the mixture. The solution of the transesterified chromophore was then added *via* syringe (500  $\mu\text{L}$ ,  $5 \times 10^{-5}$  mol dye content) and the resulting homogeneous solution was stirred for further 15 min before being transferred to a 150 mL PP screw cap beaker. The beaker was tightly sealed and left in an oven at a temperature of 80 °C for 36 h. The gelation

generally occurred after a period of 6–8 h. The strengthening of the gel is clearly perceived as the material shrinks so that the gel slides easily when tilting the beaker. After cooling to 25 °C, the beaker is covered with perforated cling film and the gel is left to dry for 14–21 days under normal atmosphere until no more shrinking can be observed. Drying has to be carried out carefully without tipping or increased ventilation to avoid cracking of the brittle gels. The process yields monolithic glass pieces that are further dried at 80 °C in a drying oven for 8 h until the weight of the monolith remains constant. During the final step, the glasses loose an average of 25% of their original dry weight. In order to obtain silica powders, the monoliths or shards obtained after drying at 25 °C are thoroughly crushed and ground with an agate mortar and pestle prior to drying at 80 °C. The typical dry weight of the sample was between 7.50 g and 8.25 g, which corresponded to a dye content of  $6.1\text{--}6.7 \times 10^{-6}$  mol dye per gram of silica (including residual solvent).

## 2.5. Synthesis of the fluorogels W-1 and W-2

The synthesis was carried out as described for the fluorogels F-2\* to F-7\*. The volumetric ratios of the chromophore solutions are given in the following section. In case of W-2, 2 mL of conc. HCl (aq.) were added to the stirred mixture of chromophores.

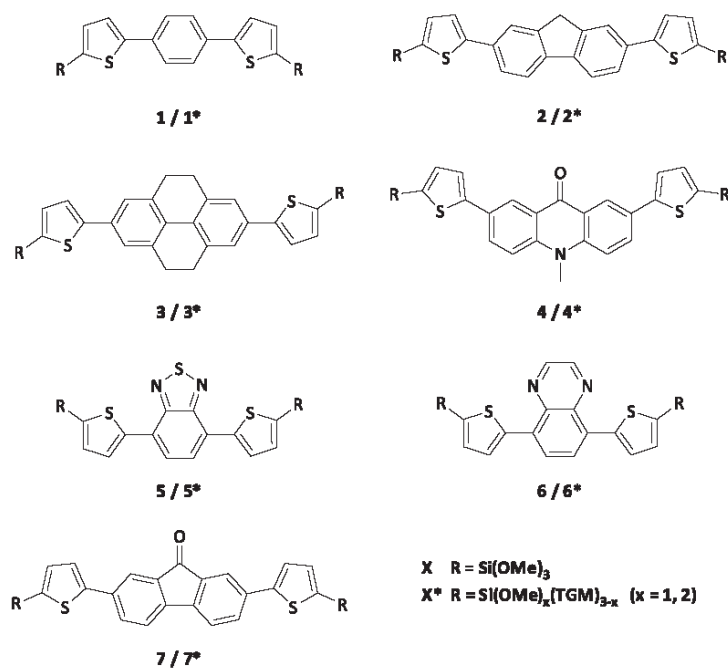
## 2.6. Photoluminescence

The photoluminescence of F-4\* was measured in PMMA (polymethyl-methacrylate) pellets doped with 10 weight% of the fluorogel. The pellet was dried and the emission was measured under nitrogen with a Hamamatsu Absolute PL Quantum Yield Measurement System C9920-02. The excitation was carried out at excitation wavelengths of  $\lambda_{\text{exc}} = 335, 420, 450$  nm (Xe-lamp with S4 monochromator) and the emission was detected with a calibrated CCD spectrometer.

# 3. Results and discussion

## 3.1. Development of fluorogels

Looking for ways of producing new organosilica, we investigated the impact that reaction parameters such as pH, the template and/or the reaction time have on the outcome of the sol-gel process involving the new precursors (Scheme 1). Our first attempts on organosilica containing aryl substituted thiophenes yielded materials that tended to be amorphous and chemically unstable. This was possibly due to the hydrolysis behavior and reactivity of the thiophene moieties [30,31]. It was therefore necessary to find an efficient way of embedding these species in a protecting silica framework. Xerogels with high specific surface areas containing non-covalently bound fluorescent dyes, e.g., Rhodamine B, can be obtained from cheap sol-gel precursors like TEOS in mildly acidic mixtures of ethanol and water over several days [29]. However, these materials enable an aggregation of the dye molecules inside the material that can be triggered e.g., by irradiation [29]. Additionally, the “floating” of the chromophore allows diffusion in and out of the material, possibly leading to bleaching effects and a decrease in luminescence intensity over time if the gel is exposed to large amounts of solvent. Thus, we chose to covalently attach our precursor molecules to the silica framework, which required a higher miscibility of the described compounds with water and alcohols. These conditions are in general met by PEG-modified arenes which are known for their good solubility in water and their temperature-induced micellation [32].



**Scheme 1.** Structures of the bis(5-trimethoxysilylthien-2-yl) arenes used in the organosilica syntheses.

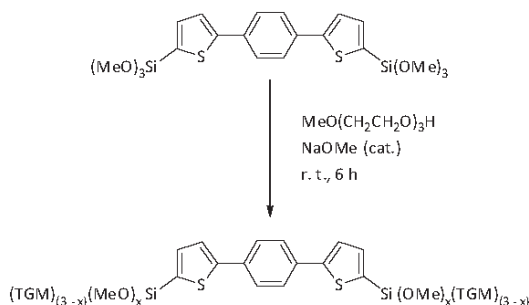
We were therefore intrigued by the transesterification of trialkoxysilanes using long chain polyether alcohols. Conversion of the synthesized trimethoxy silanes was achieved using an excess of pre-dried triethyleneglycol monomethyl ether (TGM) and sodium methoxide [27] at room temperature (Scheme 2).

The stepwise shifting of the transesterification equilibrium by evaporation of the released MeOH as well as the formation of the glycolylated species have been investigated in the case of 4-bis(trimethoxysilylthien-2-yl)benzene (BTB) **1** by *in situ*  $^1\text{H}$  and  $^{29}\text{Si}$  NMR spectroscopy using 2-ethoxyethanol as a reference substance (Fig. 1). As expected, the  $^{29}\text{Si}$  NMR spectrum shows equilibria between traces of **1** and the two mono- and the two diglycolylated species, whereas a conversion to the triglycolylated BTB derivative is not observed. The alcogel syntheses we carried out with the TGM solution of the transesterified precursors revealed sufficient water/ethanol miscibility for producing fluorescent xerogels. Introducing 1 mol% of citric acid (CTA) as the catalyst, allowed accessing a variety of alcogels that contained bis(thien-2-yl) substituted arenes at concentrations of about  $7.0 \times 10^{-7}$  mol per gram of dried silica gel.

This equals a molar ratio of TEOS/arene of  $2 \times 10^4$ , which causes the powdered gels to be only slightly colored while at the same time showing a very intense fluorescence ranging from blue to orange, depending on the chromophore used. It was remarkable that the gelation of the TEOS containing mixtures did not occur at 20 °C within 5 days. After acidification using small amounts of concentrated hydrochloric acid and waiting for further 3–5 days, only a negligibly increasing viscosity of the sols was observed. Increasing the reaction temperature above 70 °C did however significantly accelerate the reaction, as the viscosity started to change after 6–8 hours. The gelation and the strengthening of the gels were therefore both performed at 80 °C for 36 h prior to the drying process. As expected, the gels obtained were completely transparent and did not show any sign of precipitation. Attempts to reproduce the results using the non-silylated chromophores failed, as even at concentrations as low as  $5 \times 10^{-5}$  mol per ca. 65 mL of sol-gel mixture, a phase separation between organic and inorganic components was visible inside the formed gel.

A first significant shrinking of the gels was observed over the heating period. Grinding of the obtained alcogel monoliths before this shrinking resulted in a complete collapse, i. e. the loss of any structural integrity of the material. The dyes were thus fully enclosed in silica microparticles, which did not exhibit any significant specific surface area. A slow drying process over a period of at least 2 weeks at 25 °C and then at 80 °C for further 8 h turned the monoliths into hard and optically transparent glasses that did not show any indication of decomposition regarding their luminescence properties over days and weeks. Due to the mixing of optical absorption and emission properties of the gels, it was therefore possible to generate colored fluorescences ranging from violet-blue to orange, including different shades of white. Table 1 and Fig. 2 give some impressions of the different fluorescence colors obtained at combined excitation wavelengths of  $\lambda_{\text{ex.}} = 254$  nm and  $\lambda_{\text{ex.}} = 366$  nm. We succeeded in synthesizing fluorogels emitting most colors of the visible spectrum.

The fluorescence spectra of four representative fluorogels are illustrated in Fig. 3. In the case of the acridone containing fluorogel **F-4\***, a significant shift in fluorescence of  $\Delta\lambda = 40$  nm was observed



**Scheme 2.** Transesterification of 1,4-bis(5-trimethoxysilylthien-2-yl)benzene using TGM and catalytic amounts of NaOMe exemplarily shown for the synthesis of **1\***.

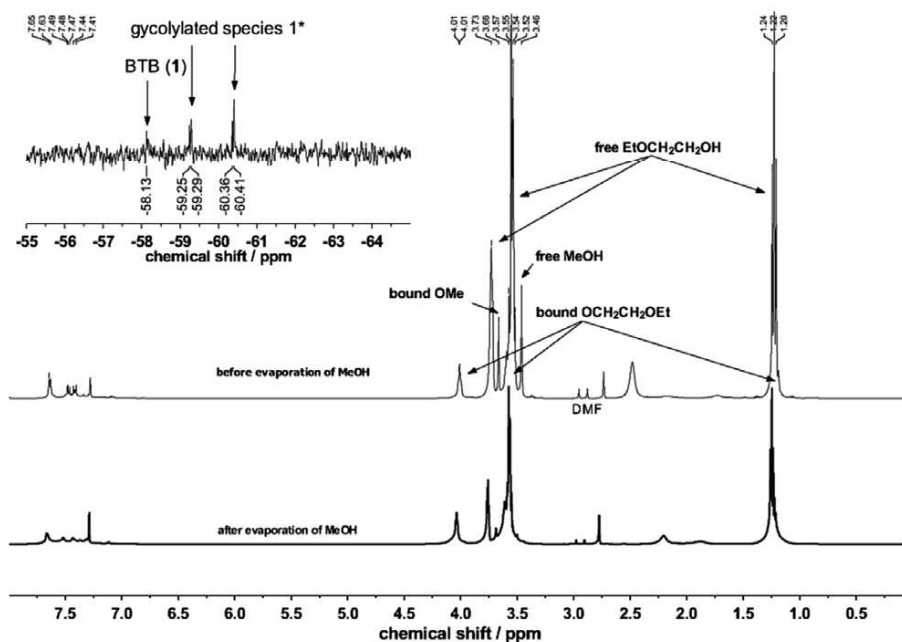


Fig. 1.  $^1\text{H}$  NMR spectra (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of the transesterification of 1,4-dithien-2-yl benzene **1** (BTB) to **1\*** carried out in  $\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (inset:  $^{29}\text{Si}$  NMR, 100 MHz).

Table 1

Overview of the fluorescent gels containing covalently linked dithienyl arenes. The matrix compound of the gels was  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ . Emission spectra were measured at an excitation wavelength of  $\lambda_{\text{ex}} = 390$  nm in the range of  $\lambda_{\text{em}} = 410$  nm and  $\lambda_{\text{em}} = 740$  nm. Only emission maxima above  $\lambda_{\text{em}} = 410$  nm are given.

Fluorogel	$\lambda_{\text{em}}$ Max. (nm)	Catalyst
F-2*	419	CTA
F-3*	–	CTA
F-4*-a	477	CTA
F-4*-b	517	HCl
F-5*	550	CTA
F-6*	550, 585	CTA
F-7*	548, 586	CTA

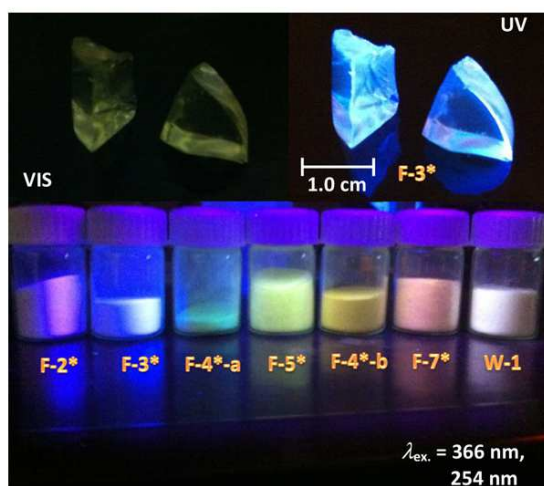


Fig. 2. Photoluminescent transparent fluorogel monoliths and powders produced by one pot hydrothermal synthesis.

when HCl was used to increase the rate of hydrolysis in the sol. This change in fluorescence did not occur with the other nitrogen

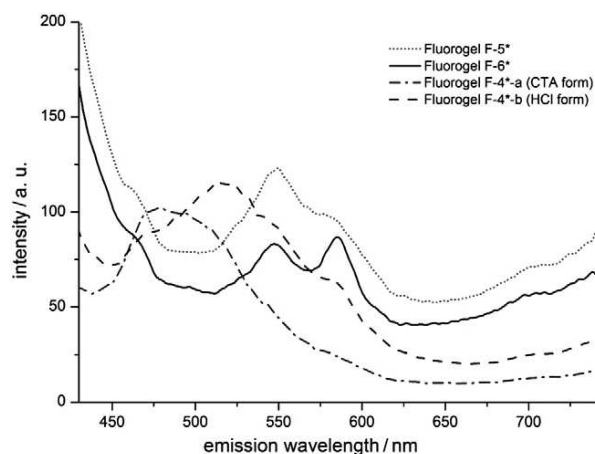
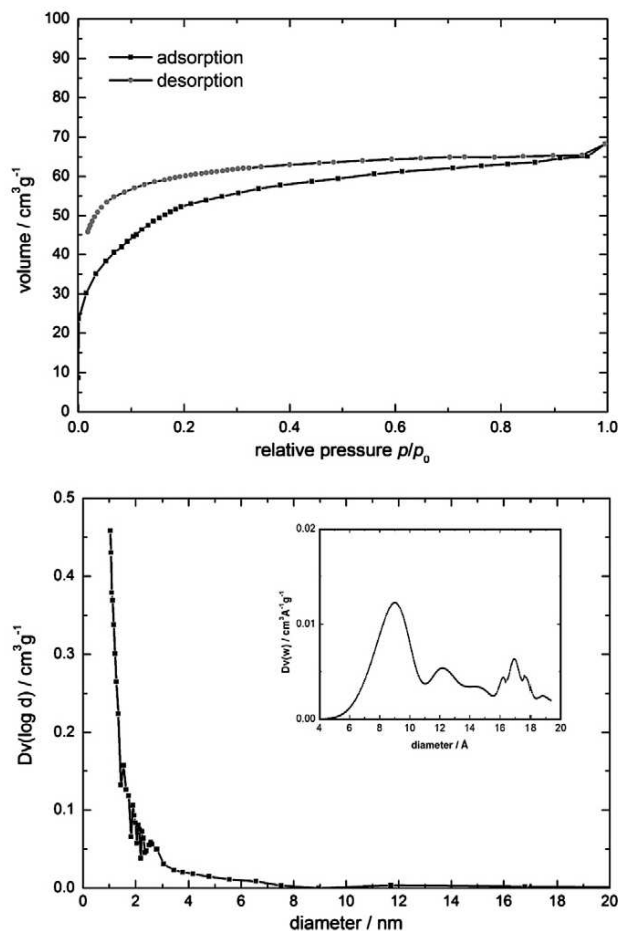


Fig. 3. Solid state fluorescence spectra of fluorogels F-4\*-a, F-4\*-b, F-5\* and F-6\* at an excitation wavelength of  $\lambda_{\text{ex}} = 390$  nm.

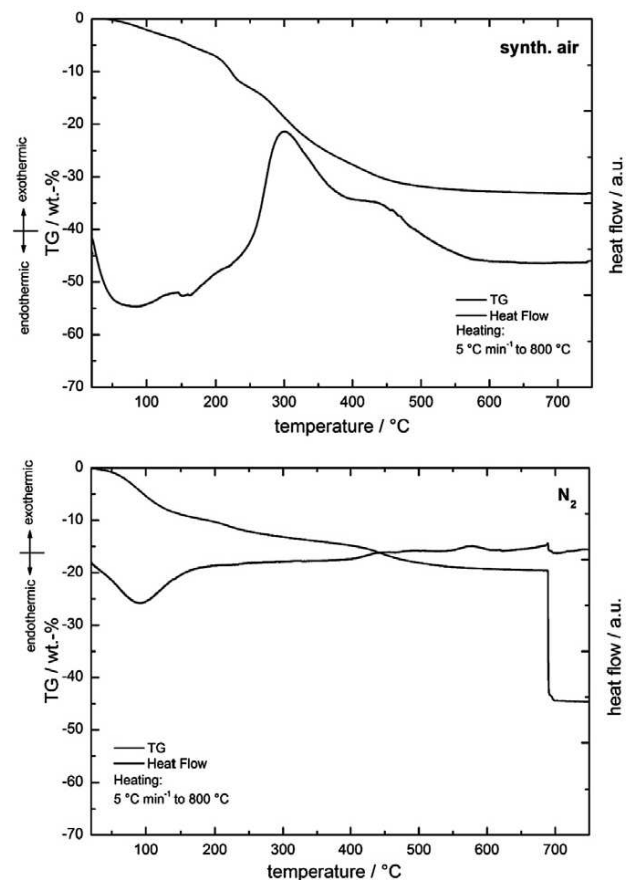
containing chromophores, such as the quinoxaline F-6\*, and it was also preserved after evaporation of the excess of HCl during drying. As **4\*** is structurally more susceptible towards protonation than any of the other chromophores, the shift in emission is directly correlated to the different charge density in the protonated form of **4\***. The structure of the emission bands in the solid state was found to be similar to those we reported earlier for Sc(III) triflate modified acridone containing MCM-41 [33]. We therefore may assume that the fluorescence of the acridone chromophore is influenced by interactions with strong Lewis as well as Brønsted acids at either the amino or the carbonyl function alike.

In order to analyze the quantum yields of our fluorophores, measurements on samples of F-4\*-a were performed after incorporating 10 weight% of the fluorogel powder in layers of polymethylacrylate (PMMA). The total fluorescence of the processed samples was determined using a spherical detector (Ulbricht setup).



**Fig. 4.**  $N_2$  physisorption isotherms recorded by the physisorption of nitrogen at  $-196^\circ\text{C}$  for one of the fluorogel monoliths (F-3\*) obtained after drying *in vacuo* at  $60^\circ\text{C}$  (top), BJH pore size distribution derived from BET data (bottom). The inset in the second diagram illustrates the random distribution of micropore diameters below 2 nm obtained from the HK method.

Evaluating the absorption and emission properties of F-4\*-a at wavelengths of  $\lambda_{\text{ex.}} = 335\text{ nm}$ ,  $420\text{ nm}$  and  $450\text{ nm}$ , we found the strongest absorption at  $\lambda_{\text{ex.}} = 335\text{ nm}$ , as it was expected for these relatively compact arylene compounds. Since the matrix polymer did not influence the color of the fluorescence, we observed a peak emission at around  $\lambda_{\text{em.}} = 470\text{ nm}$ . The total quantum yield (QY) for F-4\*-a was determined to be 5.6% ( $\lambda_{\text{ex.}} = 335\text{ nm}$ ), 7.4% ( $\lambda_{\text{ex.}} = 420\text{ nm}$ ) and 6.6% ( $\lambda_{\text{ex.}} = 450\text{ nm}$ ), respectively. Given the fact that the quantum yields of both metal containing and metal-free organic dyes embedded in PMMA are known to vary significantly with concentration [34], it should be possible to obtain higher QY values for samples with an optimized dye loading in the near future. Another remarkable luminescence property is the white light emission of F-6\*. Due to the emission maxima of almost equal intensity at wavelengths of  $\lambda_{\text{em.}} = 550\text{ nm}$  and  $\lambda_{\text{em.}} = 585\text{ nm}$ , this slightly yellow gel produces an almost “ideal”, bright white light. Normally, both organic and metal organic white light emitting systems require the presence of more than one chromophore [35]. A well-known concept for the generation of white light is the mixture of, e.g. singlet and triplet emitters, which has been implemented in functional polymers containing a combination of both fluorescent and phosphorescent dyes [36]. Alternatively, white light has been generated by upconversion of photonic energy using well defined molecular donor and acceptor chromophores [37]. Some benzoxanthenes have been found in



**Fig. 5.** Thermogravimetric analyses of two identical representative samples of F-3\* under synthetic air (top) and  $N_2$  atmosphere (bottom). The sudden mass loss of about 25% at  $700^\circ\text{C}$  for the second sample most likely correlates with the rapid evaporation of most of the otherwise trapped and/or non-volatile organic content.

recent years to produce an excitation-dependent white light emission; however, these molecules are not readily available and have to be synthesized using harsh chemical conditions, such as a large excess of  $BBr_3$  [38]. With respect to the “neat”  $SiO_x$  framework surrounding the dyes, we may as well exclude the intrinsic emission of the matrix to be responsible for the observed luminescence properties, as it would not be the case for other inorganic phosphates or metal oxides [39,40]. Although the solid state fluorescence data was taken at a uniform excitation wavelength of  $\lambda_{\text{ex.}} = 390\text{ nm}$  and therefore is not completely comparable to the reference spectra of the neat chromophores 4–6 in  $CH_2Cl_2$  solution ( $\lambda_{\text{ex.}} = 333\text{ nm}$ ,  $275\text{ nm}$ ,  $321\text{ nm}$  according to absorption maxima) [15], we find all emission peaks in the expected region. Interestingly, the broad emission band between  $\lambda_{\text{em.}} = 500\text{ nm}$  and  $\lambda_{\text{em.}} = 600\text{ nm}$  observed for 6 in solution splits up into two rather distinct emission peaks at different wavelengths. This peak splitting as well as the otherwise not observed intense blue fluorescence of 6\* indicate a fluorescence anisotropy of the dye, which is induced by the different degrees of “solvation” of the chromophore inside the  $SiO_x/TGM$  matrix [41,42]. The luminescence intensities may thus originate from a varying degree of polarization along the different axes of the immobilized chromophore. A similar, yet less distinct luminescence behavior is also found for the similarly structured 5\*, which however gives a less “ideal” emission profile. To our best knowledge, the transesterified 5,8-dithien-2-ylquinoxaline 6\* therefore is one of the smallest and most easily available white light emitting molecule so far.



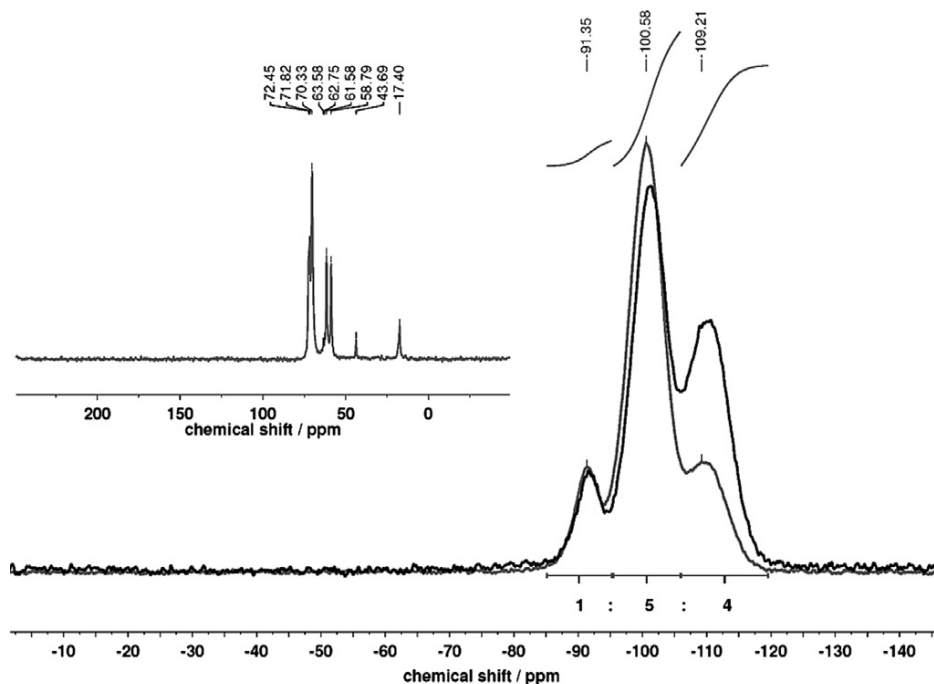
According to the BET-method, the glasses we obtained exhibited specific surface areas between  $150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  and  $360 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  after drying *in vacuo* at  $25^\circ\text{C}$  or  $60^\circ\text{C}$ , respectively. This represents an at least 10-fold increase in surface area compared to the collapsed materials. Since the organic content of the material may strongly influence the size and the volume of the pores, it is not surprising that the removal of free TGM by vacuum drying at elevated temperatures prior to the adsorption measurements leads to significantly higher specific surface areas. Fig. 4 gives an example of the nitrogen physisorption isotherms as well as the BJH and HK pore size distributions obtained for a porous fluorogel monolith. The data show that pore diameters in the alcogel range from approximately 0.7 nm to 1.8 nm, which indicates a rather broad and random distribution of the pore sizes in the microporous regime. On the contrary, only a very small fraction of pores was found to exceed 2 nm. This pore size distribution is well known for silica glasses obtained from acid catalyzed sol-gel processes [43], which have not been exposed to extensive thermal or chemical leaching. The specific surface values are significantly smaller than reported for xerogels with comparable surface areas [44], however we may assume that many of the pores inside the material are partially blocked with encapsulated TGM which cannot be removed even under harsh conditions. As polyethylene glycols are widely known as emulsifiers with amphiphilic properties, the high TGM content of the dried monoliths should induce a similar behavior of the fluorogels, which should be able to confine chemical compounds of different polarity known to act as guest molecules in the voids of porous glasses [45]. The interaction of nitrogen molecules with the TGM inside the fluorogel pores may therefore as well explain the rather unusual hysteresis found in the BET isotherms. The monolithic structures obtained could be further processed into active components not only for optical elements and waveguides, but also for the heterogenization and stabilization of otherwise reactive substances, such as radical

species [46], and their trace analysis by UV or fluorescence measurement. Spin coating of gels of different composition and viscosity onto various substrates can result in microporous thin films suitable for the design of low-cost solutions for e.g. glass dispersed liquid crystal (GDLC) displays [47].

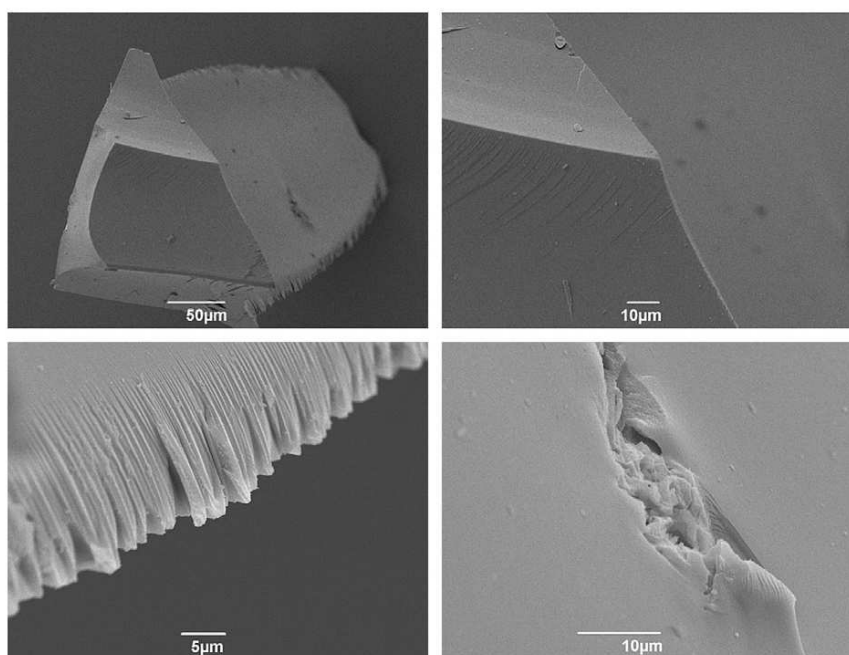
It is known that the physical and chemical properties of sol-gel glasses strongly depend on the ratio between Si source, acid catalyst and oligomeric organic species [48]. Similarly, the aging time, the overall oxygen content, and the type of chromophore embedded in a hybrid material may affect the overall reactivity of the dyes [49]. In order to evaluate the lifetimes of encapsulated organic compounds exposed to thermal stress and UV radiation, further studies on the tailoring of pore sizes and on the physical and chemical behavior of the corresponding fluorogels will be undertaken.

Thermogravimetric analyses (TGAs) were conducted in order to determine the total amount of organic content within the dried fluorogels and to evaluate their thermal stability (Fig. 5). The mass loss curve for the TGA conducted under synthetic air shows the evaporation of volatile components, such as water and methanol, and a steady combustion of organic material above  $200^\circ\text{C}$  up to  $580^\circ\text{C}$ . The total weight loss of about 33% at this temperature is much higher than the 20% observed when the TGA was conducted under inert atmosphere. In the presence of  $\text{N}_2$ , no largely exothermic processes are observed and the material seems to retain its stability up to well above  $650^\circ\text{C}$ . Although the actual loss of dye content during the ramping cannot be quantitatively determined, we assume that a large part of the trapped and/or non-volatile arylene compounds leave the material during the massive and sudden mass loss of 25 weight% at around  $680^\circ\text{C}$ , which clearly indicates a thermal collapse of the silica framework.

Due to the low chromophore content, the  $^{13}\text{C}$  and  $^{29}\text{Si}$  CP MAS NMR spectra of the samples did not give any valuable information concerning the binding mode of the dyes. However, the  $^{29}\text{Si}$  CP MAS NMR spectra, an example of which is given in Fig. 6, showed



**Fig. 6.**  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectrum (6 k scans, 100 MHz) and  $^{13}\text{C}$  CP MAS NMR spectrum (8 k scans, 125 MHz, inset) for fluorogel F-3\*, illustrating both the low chromophore content and the incomplete condensation of the gel after gelation at  $80^\circ\text{C}$  and drying at ambient temperature. The  $^{29}\text{Si}$  CP MAS NMR spectrum of the same sample is given as an overlay (grey line) for comparison, showing the expected decrease in intensity for the  $\text{Q}_4$  peak due to the lack of protons in close proximity to the siloxane sites. The low dye loading prevents the detection of the chromophores whereas in reference measurements, CTA could be detected at higher acid concentrations.



**Fig. 7.** SEM pictures of a hardened monolithic fluorogel shard after drying at 60 °C *in vacuo*. Micropores are not visible through SEM imaging, instead the morphology of the shards surface indicates a smooth, glass-like surface.

**Table 2**

Composition and CIE chromaticity values of the different colored fluorogels and the white light emitters obtained via chromophore co-condensation.  $V_c$  gives the volume of the TGM solution containing the corresponding transesterified chromophore (DT = dithien-2-yl). The CIE values for the fluorogel containing **6\*** are highlighted.

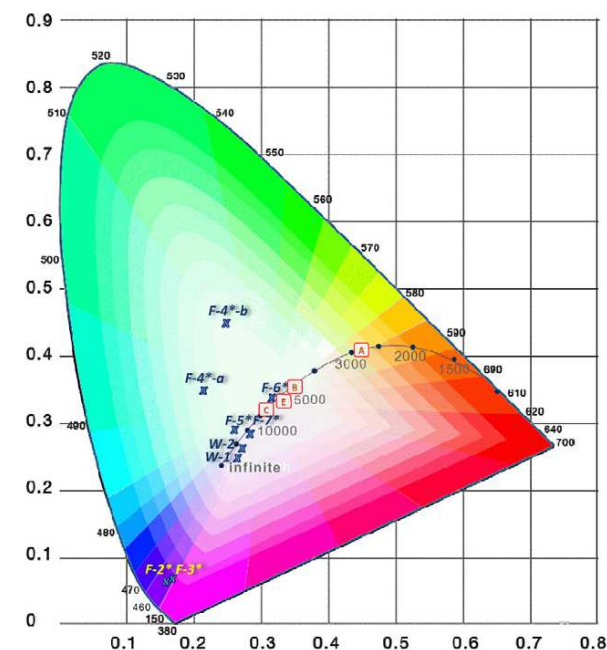
Fluorogel	Transesterified chromophore(s)	$V_c$ (TGM)	CIE x	CIE y
F-2*	2,6-DT-fluorene (2*)	500 μL	0.1718	0.0668
F-3*	2,8-DT-tetrahydropyrene (3*)	500 μL	0.1675	0.0659
F-4*-a	2,7-DT-10-methylacridone (4*)	500 μL	0.1982	0.3512
F-4*-b	4* × HCl	500 μL	0.2674	0.4535
F-5*	4,5-DT- benzo-1,2,5-thiadiazole (5*)	500 μL	0.2649	0.2867
F-6*	<b>5,8-DT-2-ylquinoxaline (6*)</b>	<b>500 μL</b>	<b>0.3227</b>	<b>0.3492</b>
F-7*	3,7-DT-fluorenone (7*)	500 μL	0.2943	0.2796
W-1	3*/5*/6*	25:500:500 μL	0.2556	0.2392
W-2	3*/4* × HCl/5*/6*	5:100:500:500 μL	0.2663	0.2532

a minor  $Q_2$  ( $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$ ) peak in addition to the expected  $Q_3$  and  $Q_4$  peaks. Evaluation of the corresponding non-CP  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectrum indicated a ratio of approximately 1:5:4 for geminal silanols, isolated silanols, and surface siloxanes, thus proving that the hydrolysis of the Si precursors proceeds slowly in the presence of TGM even at high reaction temperatures. The slow rate of hydrolysis in sol-gel processes is known to produce high density silica gels [50]. We may therefore assume that the encapsulation of the chromophores during the grinding of the fluorogel powders is facilitated by the structural collapse of the partially hydrolyzed gels. The comparatively large amount of TGM used in the sol-gel process seems to prevent the hydrolysis in the material proceeding to completion. Nevertheless, the SEM images in Fig. 7 indicate that the morphology of the materials is identical to a normal  $\text{SiO}_2$  glass, i. e. the surface texture of the monoliths is very smooth, with very sharp breaking edges being formed in the case of a fracture.

Having established a general procedure for the synthesis of the fluorogels, we designed white light emitting gels via chromophore co-condensation. Due to the variety of fluorophores available for testing, we were able to choose from a broad spectrum of wavelengths and could therefore pick the three most suitable species according to the maximum sensitivity of the eye (R: 564 nm (orange light), G: 533 nm, B: 437 nm) [51]. After careful optimization

of the chromophore ratios, we obtained best results using the four different chromophores **3\***–**6\*** in different mixtures (Table 2), yielding two different types of white to off-white photoluminescent powders. The small amounts of blue fluorophore **3**, which are necessary to generate a white light emission, can be explained by the different sensitivity of the human optical cones for blue color wavelengths as well as by the comparatively strong fluorescence emission of all chromophores at lower wavelengths. Aside from the abovementioned fluorescence anisotropy of some of the chromophores, it might also be that some of the triethylene glycol monomers contained in the matrix contribute to this phenomenon, as PEGs are known to enhance blue fluorescence emissions [52]. The CIE light colors of the fluorogels have been plotted in the color diagram in Fig. 8.

The data reveal that fluorogels **W-1** and **W-2** can be considered as white light emitters with color temperatures in the range from 10,000 K to 15,000 K. The CIE values for those samples close to the black body curve vary in the range of  $0.24 \leq x \approx y \leq 0.35$ . The gel **F-6\*** containing the 5,8-dithien-2-ylquinoxaline chromophore showed excellent luminescence properties according to the CIE values, the color of the fluorescence being close to the white point of the black-body-curve at a color temperature of around 5500 K. Although derived mathematically and therefore dependent on



**Fig. 8.** CIE 1931 chromaticity diagram showing the coordinates of colored and white light emitting fluorogels. Important reference points on the black-body-curve are A (tungsten at 2856 K), B (direct sunlight, 4870 K), C (overcast sunlight, 6770 K) and E (point of equal energy). The emission of fluorogel **W-1** under UV light (right) compared to normal light (left) is illustrated by the pictures below the diagram.

the quality and the width of the fluorescence spectra taken, the CIE coordinates we obtained clearly illustrate the high potential of thieryl arenes in the rational design of inorganic–organic white light emitters.

#### 4. Conclusions and outlook

We have presented a versatile method of producing colored and white fluorescent alcogels using very low quantities of bis(5-triethoxysilylthien-2-yl) arenes. The solubility of the fluorophores in aqueous media was significantly improved by an efficient transesterification of their  $\text{Si}(\text{OMe})_3$  moieties with TGM and catalytic amounts of NaOMe. Using two different fabrication methods, we obtained the gels either as transparent, microporous glasses or compact fluorescent powders. The fluorogel powders proved to be useful in the encapsulation of the thieryl arenes without influencing their luminescence properties. Quantum yields are depending on the excitation wavelengths for the chromophores. In the case of **F-4<sup>a</sup>**, a total quantum yield of up to 7.4% has been achieved for PMMA pellets doped with 10 weight% fluorogel even at the very low dye content of the material of about  $6 \times 10^{-6}$  mol per gram silica. White light emitting fluorogels were obtained by combination of three different chromophores. The transesterified 5,8-dithien-2-ylquinoxaline **6<sup>\*</sup>** was found to be a single molecule white fluorophore itself, providing an almost ideal white light emission

according to CIE standards. Experiments to further increase the dye loading of the fluorogels and to probe the intensities and lifetimes of their luminescence will be undertaken shortly. At the same time, retaining their processability as an easy-to-handle additive for polymers, will be another main focus.

Microporous glasses are commonly prepared in a reaction sequence that comprises both a sol–gel and either a leaching step involving a mineral acid or a strong base, or a high temperature treatment, depending on the desired degree of porosity [53]. The latter may uncontrollably affect sensitive organic moieties embedded in the silica. In contrast, our method paves the way to a one-pot synthesis of almost purely microporous glasses containing highly versatile organic compounds, and may be equally beneficial for the synthesis of hybrid silica containing either metal-free organic lumophores or lanthanide complexes similar to the ones described by Görlner-Walrand, Binemans et al. [54,55]. We are therefore confident that the sol–gel method, which is presented herein, will make a valuable contribution to the synthesis of hybrid solid state emitting devices. These materials are an interesting alternative for lanthanide oxides and sulfides [56] or other more complex photoluminescent organometallic species [57–59] existing so far.

We will further proceed by increasing the organic content of the material and try to establish a route to more porous materials using co-condensation methods. The introduction of different arene species, e.g. some silylated phenothiazine derivatives [60], into the framework might lead to interesting cooperative effects, ranging from proton transfer to photo-electrochemistry. As described before by Fukuzumi and Ohkubo [61] as well as by our group [33], the fluorescence of acridone containing systems is strongly influenced by interaction with Lewis and Brønsted acids. The tunable luminescence behavior of the acridone containing fluorogels could thus be exploited to produce types of materials, e.g. porous xerogel membranes for pH sensors. Our method of producing chromophore modified silica can surely be transferred to other organic dyes featuring increased quantum yields. We also investigate on the lifetimes, the photostability and the luminescence intensities of our materials and compare them with other highly fluorescent systems, such as silica quantum dots [62], in order to develop thin layer coatings and bulk materials for different applications [63,64], such as fiber optics and water glasses for ambient lighting.

#### Acknowledgements

Funding for this research was provided by the Landesforschungsschwerpunkt “NanoKat”. For the Ph. D. fellowship of M.H., we thank the Konrad-Adenauer-Stiftung (KAS).

#### References

- [1] A. Sayari, S. Hamoudi, *Chem. Mater.* 13 (2001) 3151.
- [2] C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, M. Popall, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 3559.
- [3] G. Schottner, *Chem. Mater.* 13 (2001) 3422.
- [4] C. Sanchez, G.J.A.A. Soler-Illia, *Encyclopedia of Chemical Processing*, Taylor & Francis, 2006, <http://dx.doi.org/10.1081/E-ECHP-120018068>.
- [5] V.C. Menon, S. Komarneni, M. Park, M. Schmücker, H. Schneider, *JSST* 11 (1998) 7.
- [6] A. Walcarious, *Chem. Mater.* 13 (2001) 3351.
- [7] Q.-M. Wang, B. Yan, *J. Organomet. Chem.* 691 (2006) 545.
- [8] B.J. Scott, G. Wirnsberger, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* 13 (2001) 3140.
- [9] C. Sanchez, B. Lebeau, F. Chaput, J.-P. Boilot, *Adv. Mater.* 15 (2003) 1969.
- [10] B. Lebeau, P. Innocenzi, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 886.
- [11] B. Dunn, J.I. Zink, *J. Mater. Chem.* 1 (1991) 903.
- [12] S. Minakata, M. Komatsu, *Chem. Rev.* 109 (2009) 711.
- [13] G. Øye, W.R. Glomm, T. Vrålstad, S. Volden, H. Magnusson, M. Stöcker, J. Sjöblom, *J. Adv. Colloid Interface Sci.* 123–126 (2006) 17.
- [14] E.J. Nassar, O.A. Serra, P.S. Calefia, C.M.C.P. Mansoa, C.R. Neri, *Mater. Res.* 1 (2001) 18.

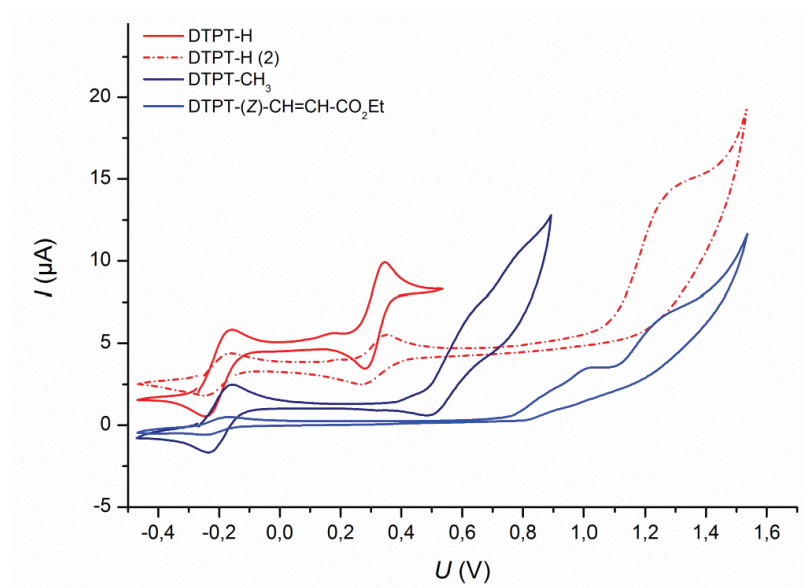
- [15] R. Martínez-Máñez, R.F. Sancenón, M. Biyikal, M. Hecht, K. Kurack, J. Mater. Chem. 21 (2011) 12588.
- [16] T.-H. Tran-Thi, R. Dagnelie, S. Crunaireza, L. Nicole, Chem. Soc. Rev. 40 (2011) 621.
- [17] T.J. Barton, L.M. Bull, W.G. Klemperer, D.A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P.A. Monson, G. Pez, G.W. Scherer, J.C. Vartuli, O.M. Yaghi, Chem. Mater. 11 (1999) 2633.
- [18] X.S. Zhao, G.Q. Lu, G.J. Millar, Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996) 2075.
- [19] S. Fujita, S. Inagaki, Chem. Mater. 20 (2008) 891.
- [20] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, Angew. Chem. Int. Ed. 45 (2006) 3216.
- [21] Q. Yang, J. Liu, L. Zhang, C.J. Li, Mater. Chem. 19 (2009) 1945.
- [22] S. Shylesh, P.P. Samuel, S. Sisodiya, A.P. Singh, Catal. Surv. Asia 12 (2008) 266.
- [23] C. Baleizão, B. Gigante, D. Das, M. Álvaro, H. Garcia, A. Corma, J. Catal. 223 (2004) 106.
- [24] H. Takeda, H. Ohashi, M. Tani, T. Ishitani, O. Inagaki, Inorg. Chem. 49 (2010) 4554.
- [25] M. Abdul Wahab, H. Hussain, C. He, Langmuir 25 (2009) 4743.
- [26] M. Hemgesberg, D.S. Ohlmann, Y. Schmitt, M.R. Wolfe, M.K. Müller, B. Erb, Y. Sun, L.G. Gooßen, M. Gerhards, W.R. Thiel, Eur. J. Org. Chem. (2012) 2142.
- [27] R. Weidner, W. Blüml, DE patent 196 29 760 A1, 1998.
- [28] J.A. Riddick, W.B. Bunger, T.K. Sakano, Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification, fourth ed., Wiley, New York, 1986.
- [29] A.P. Rao, A.V. Rao, Sci. Technol. Adv. Mater. 4 (2003) 121.
- [30] D. Zhao, J. Sun, Q. Li, G.D. Stucky, Chem. Mater. 12 (2000) 275.
- [31] D.A. Loy, G.M. Jamison, B.M. Baugher, S.A. Myers, R.A. Assink, K.J. Shea, Chem. Mater. 8 (1996) 656.
- [32] D.W. Chang, L. Dai, J. Mater. Chem. 17 (2007) 364.
- [33] M. Hemgesberg, G. Dörr, Y. Schmitt, A. Seifert, Z. Zhou, R.K. Taylor, S. Bay, S. Ernst, M. Gerhards, T.J.J. Müller, W.R. Thiel, Beilstein J. Nanotechnol. 2 (2011) 284.
- [34] D.M. Zink, M. Bächle, T. Baumann, M. Nieger, M. Kühn, C. Wang, W. Klopfer, U. Monkowius, T. Hofbeck, H. Yersin, S. Bräse, Inorg. Chem., 2012, <http://dx.doi.org/10.1021/ic300979c>.
- [35] K.T. Kamtekar, A.P. Monkman, M.R. Bryce, Adv. Mater. 22 (2010) 572.
- [36] J.X. Jiang, Y.H. Xu, W. Yang, R. Guan, Z.Q. Liu, H.Y. Zhen, Adv. Mater. 18 (2006) 1769.
- [37] H.-C. Chen, C.-Y. Hung, K.-H. Wang, H.-L. Chen, W.S. Fann, F.-C. Chien, P. Chen, T.J. Chow, C.-P. Hsu, S.-S. Sun, Chem. Commun. (2009) 4064.
- [38] Y. Yang, M. Lowry, C.M. Schowalter, S.O. Fakayode, J.O. Escobedo, X. Xu, H. Zhang, T.J. Jensen, F.R. Fronczek, I.M. Warner, R.M. Strongin, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 14081.
- [39] T. Jüstel, H. Nikol, C. Ronda, Angew. Chem. Int. Ed. 37 (1998) 3084.
- [40] Y.-C. Liao, C.-H. Lin, S.-L. Wang, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 9986.
- [41] C.D. Geddes, J.O. Karolin, D.J.S. Birch, J. Fluoresc. 12 (2002) 135.
- [42] G. Hungerford, K. Suhling, J.A. Ferreira, J. Photochem. Photobiol., A 129 (1999) 71.
- [43] B.D. MacCraith, C. McDonagh, J. Fluoresc. 12 (2002) 333.
- [44] T.R. Bryans, V.L. Brawner, E.L. Quitevis, JSST 17 (2000) 211.
- [45] D. Enke, F. Janowski, W. Schwieger, Micropor. Mesopor. Mater. 60 (2003) 19.
- [46] S. Dai, M.E. Sigman, E.L. Burch, Chem. Mater. 7 (1995) 2054.
- [47] D. Levy, Pure Appl. Opt. 5 (1996) 621.
- [48] H.H. Huang, B. Orler, G.L. Wilkes, Macromol. 20 (1987) 1322.
- [49] J. Palmeira, L. Lopes, J.L. Silva, P.A.S. Jorge, A. Oliva, Solid State Phenom. 161 (2010) 1.
- [50] C.J. Brinker, K.D. Keefer, D.W. Schaefer, C.S. Ashley, J. Non-Cryst. Solids 48 (1982) 47.
- [51] J.E. Dowling, The retina: An Approachable Part of the Brain, Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts, 1987.
- [52] Y. Han, J. Lin, H. Zhang, Mater. Lett. 4 (2002) 389.
- [53] D. Enke, F. Friedel, F. Janowski, T. Hahn, W. Gille, R. Müller, H. Kaden, in: F. Rodriguez-Reinoso, B. McEnaney, J. Rouquerol, K. Unger (Eds.), Characterization of Porous Solids VI, Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 144, Elsevier, Amsterdam, 2002.
- [54] K. Binnemans, P. Lenaerts, K. Driesen, C. Görrler-Walrand, J. Mater. Chem. 14 (2004) 191.
- [55] P. Lenaerts, E. Ryckebosch, K. Driesen, R. Van Deun, P. Nockemann, C. Görrler-Walrand, K. Binnemans, J. Lumin. 114 (2005) 77.
- [56] C.R. Ronda, T. Jüstel, H. Nikol, J. Alloys Compd. 275–277 (1998) 669.
- [57] K. Matsui, F. Momose, Chem. Mater. 9 (1997) 2588.
- [58] L.D. Carlos, R.A.S. Ferreira, V. de Zea Bermudez, S.J.L. Ribeiro, Adv. Mater. 21 (2009) 509.
- [59] K. Binnemans, Chem. Rev. 109 (2009) 4283.
- [60] Z. Zhou, A.W. Franz, M. Hartmann, A. Seifert, T.J.J. Müller, W.R. Thiel, Chem. Mater. 20 (2008) 4986.
- [61] S. Fukuzumi, K. Ohkubo, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 10270.
- [62] X. Hu, P. Zrazhevskiy, X. Gao, Ann. Biomed. Eng. 37 (2009) 1960.
- [63] G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, B. van Duffel, R.A. Schoonheydt, Micropor. Mesopor. Mater. 51 (2002) 91.
- [64] M.M. Collinson, Mikrochim. Acta 129 (1998) 149.



#### 4.4 PT09SBA: Ein redoxaktives SBA-15-Analogon

ENTSPRECHEND den in [Abschnitt 1.4](#) erwähnten Vorarbeiten auf dem Gebiet der phenothiazinhaltigen Organosilica wurde versucht, aus dem über die zuvor beschriebene SUZUKI-MYAURA-Kupplung leicht zugänglichen 3,8-Dithienylphenothiazin eine Reihe an Organosiloxanen mit redoxaktiver Endgruppe darzustellen. Es erwies sich jedoch als schwierig, die sekundäre Aminfunktion der Ausgangsverbindung zu funktionalisieren. Sowohl die *N*-Alkylierung mit Hilfe von NaH und Methylbromacetat als auch die Pd-katalysierte *N*-Vinylisierung mit Ethylbromacrylat gelangen wie in [3.1.2](#) beschrieben. Jedoch konnten weiter führende Umsetzungen mit Hinblick auf Sol-Gel-Vorstufen nicht realisiert werden. Lediglich das ebenfalls in [3.1.2](#) vorgestellte, in guter Ausbeute entstandene Carboxamid wurde in einer sauer katalysierten Kondensationsreaktion in ein SBA-15-Analogon mit hexagonaler Porenstruktur überführt (PT09SBA). Die Darstellung der Vorstufe und des Hybridmaterials sowie die physikalisch-chemischen Eigenschaften der einzelnen im Material detektierten Spezies werden in im angefügten Artikel (RSC Advances) ausführlich diskutiert. An dieser Stelle folgt die Zusammenstellung der inhaltlich wichtigsten Punkte der Veröffentlichung.

- Cyclovoltammetrische Messungen belegen die unvollständige Reversibilität der Redoxprozesse am verwendeten Phenothiazinfarbstoff. Da unmodifiziertes Phenothiazin ein vollständig reversibles Redoxverhalten zeigt,<sup>[36]</sup> ist die veränderte Reaktivität des Chromophors den unsubstituierten Thienylresten zuzuschreiben, die elektrochemisch ebenfalls leicht in die korrespondierenden Radikalspezies überführt werden. Dieser zweite, semireversible Oxidationsprozess ist auch aus den Messkurven der untersuchten Phenothiazinderivate klar ersichtlich. In weiteren Messungen, die nachträglich durchgeführt wurden, stellte sich zudem heraus, dass der beobachtete zweistufige Oxidationsprozess, der vermutlich zu einem Dikation führt,<sup>[37]</sup> mit den aus der Literatur bekannten Daten für dithienylierte Phenothiazine<sup>[38]</sup> und Phenoxazine<sup>[39]</sup> vergleichbar ist. Die in [Abb. 4.3](#) gezeigte, auffallend unterschiedliche Lage der Oxidations- bzw. Reduktionswellen im Vergleich zur Publikation könnte auf Wechselwirkungen mit Dekamethylferrocen zurückzuführen sein, welches bei der hier gezeigten Messreihe nicht getrennt vermessen, sondern direkt als Standard<sup>[40]</sup> zur Lösung der Farbstoffe zugesetzt wurde.
- Die nur begrenzte Stabilität des Amidlinkers gegenüber den stark sauren Bedingungen der SBA-15-Synthese führte zur partiellen Hydrolyse der funktionellen Gruppe. Das gebildete Ammoniumhydrochlorid wurde ebenso in den Porenwänden verankert wie der restliche, noch intakte farbstoffhaltige Siloxan. Gemäß ele-



**Abb. 4.3** CV-Kurven verschiedener N-substituierter 3,8-Dithien-2-ylphenothiazine (0.2 M  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $v = 50 \text{ mV/s}$ ,  $\text{Cp}^*_2\text{Fe}$  als interner Standard). Die erste Oxidations-/Reduktionswelle repräsentiert  $\text{Cp}^*_2\text{Fe}$ .

mentaranalytischen Untersuchungen blieben ca. 40 % der Peptidbindung intakt; dies entspricht dennoch einem Farbstoffanteil von 24 Gewichts-%.

- Nach der Extraktion des Templats mit ethanolischer HCl wurde ein teilweise oxidiertes Organokieselgel erhalten, wie ESR-Messungen zeigten. Der experimentell bestimmte Landéfaktor von  $\approx 2.006$  entsprach in guter Näherung den bisher für Phenothiaziniumradikale gefundenen Werten. [41–45]
- Die vollständige Oxidation der Chromophorbausteine durch  $\text{NOBF}_4$  [46] erbrachte ein stark gefärbtes, paramagnetisches Material, das eine im Vergleich zur reduzierten Form deutlich verringerte Fluoreszenz aufwies. Die irreversible Veränderung in den Emissionsspektren deutete auf eine nur teilreversible Oxidation der Phenothiazinbausteine hin. Diese Beobachtung deckte sich auch mit den Ergebnissen der cyclovoltammetrischen Untersuchungen an den organischen Vorstufen.
- Hinsichtlich des Ordnungsgrades befindet sich PT09SBA an der Grenze zum strukturellen Kollaps. So belegen TEM-Aufnahmen die zunehmende Degradation des Materials durch nasschemische Modifikationen. Mit einem Durchmesser von knapp 10 nm besitzt PT09SBA eine für diesen Silicatyp nicht ungewöhnliche Porengröße. [47,48] Angesichts einer sehr geringen Wandstärke von weniger als 2 nm ist es jedoch nicht erstaunlich, dass die Poren des Kieselgels empfindlich auf thermische oder chemische Belastung reagieren. Neben der während

des Sol-Gel-Prozesses ablaufenden Amidspaltung spielt sicherlich auch die Größe und Geometrie des Phenothiazinderivats eine Rolle bei der verhältnismäßig schlechten Strukturbildung von PT09SBA.

- Die Darstellung organisch-anorganischer Materialien ist in hohem Maße anfällig gegenüber der Veränderung einer Vielzahl von Parametern und muss prinzipiell von Fall zu Fall betrachtet werden. So zeigte sich für PT09SBA, dass eine Präformationszeit in Kombination mit dem Zusatz katalytischer Mengen an  $\text{NH}_4\text{F}$ <sup>[49]</sup> sich günstig auf die Materialsynthese auswirken. Der stark saure pH-Wert, von dem bei der Verwendung amidhaltiger Organyle abzuraten wäre, stellte sich ebenfalls als notwendig für die Bildung des Kieselgels heraus. Eine Synthese bei  $\text{pH} = 7$  in Gegenwart von  $\text{NaCl}$  anstelle von  $\text{HCl}$ <sup>[50,51]</sup> bei ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen scheiterte.



## Structurally stressed PT09SBA: A close look at the properties of large pore photoluminescent, redox active mesoporous hybrid silica†

Cite this: DOI: 10.1039/c3ra23298k

Maximilian Hemgesberg,<sup>a</sup> Bilguun Bayarmagnai,<sup>a</sup> Nadine Jacobs,<sup>b</sup> Sarah Bay,<sup>c</sup> Sascha Follmann,<sup>a</sup> Christian Wilhelm,<sup>a</sup> Zhou Zhou,<sup>d</sup> Martin Hartman,<sup>d</sup> Thomas J. J. Müller,<sup>c</sup> Stefan Ernst,<sup>a</sup> Gunther Wittstock<sup>b</sup> and Werner R. Thiel<sup>\*a</sup>

A thien-2-yl substituted, electron-rich phenothiazine has been converted over several steps into a redox active sol-gel precursor. Following a fluoride-catalyzed synthesis, a phenothiazine-based mesoporous hybrid organosilica was obtained. The electrochemical behavior and the luminescence properties of the immobilized chromophore have been studied using solid state fluorescence spectroscopy, electron paramagnetic resonance spectroscopy (EPR) and solid state voltammetry (CV and DPV). The influence of both the presence of fluoride anions and the acidic pH during the material synthesis were explored by means of scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM), X-ray powder diffraction (XRD) and nitrogen physisorption measurements. While a combination of acidic pH and fluoride was found necessary for the material formation, partial cleavage of the precursor was observed. Data obtained from both the chemical as well as the electrochemical oxidation/reduction of the immobilized PT dye indicates the formation of an organic layer containing several species inside the pore channels.

Received 12th December 2012,  
Accepted 8th March 2013

DOI: 10.1039/c3ra23298k

[www.rsc.org/advances](http://www.rsc.org/advances)

### Introduction

Aside from their long known use as neuroleptic and antihistaminic drugs,<sup>1,2</sup> phenothiazines (PTs) have been explored over the last years as photosensitizers and redox active chromophores for a variety of applications, including organic solar cells (DSCs),<sup>3–8</sup> self-assembled monolayer coatings,<sup>9</sup> and sensitizers for photopolymerizations.<sup>10</sup> PTs tend to form comparatively stable, long-lived radical cations,<sup>11</sup> and they have been widely covered in literature regarding their photochemistry<sup>12</sup> and their tunable spectral properties.<sup>13,14</sup> By synthesizing inorganic-organic hybrid silica with dye contents of up to 30 wt%, we have demonstrated in the past how phenothiazines and other chromophores can be immobilized

inside the pore channels of MCM-41 and SBA-15 to form redox active and/or photoluminescent materials with interesting properties.<sup>15–17</sup> PT diads were also found to form micellar structures during the sol-gel synthesis of the corresponding organosilica material. The macromolecular, self-organizing properties of the corresponding sol-gel precursors are largely enhanced by the structure-directing H-bonding between their carbamate or urea groups, respectively. As amides are also capable of molecular self-assembly *via* these types of non-covalent interactions, we chose to further investigate the possibilities of introducing larger chromophores into the pore channels of SBA-15 by following a co-condensation approach and by using an amide linker as a well-defined hydrogen bonding functional group.

Electron-rich heteroarene substituents at the phenothiazine core are able to stabilize the phenothiazinium radical and thus possibly make it available for further oxidation to the corresponding dication.<sup>18</sup> Ideally, both oxidation states can then efficiently be probed in the solid state using EPR spectroscopy and spectroelectrochemical methods. As PTs without enlarged  $\pi$ -systems are known to be only modest electron donors,<sup>19</sup> thienylated PTs are also of interest for the design of hybrid silica with enhanced charge transfer capacities, which are relevant for induced photoluminescence,<sup>20</sup> light harvesting transition metal complexes,<sup>21</sup> and molecular semiconductors.<sup>22</sup> Therefore, our goal was to synthesize the first 2,7-dithienylated N-substituted phenothia-

<sup>a</sup>Fachbereich Chemie, Technische Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Straße 54, D-67663 Kaiserslautern, Germany. E-mail: thiel@chemie.uni-kl.de;

Fax: +49 631 205 4626; Tel: +49 631 205 2752

<sup>b</sup>Carl von Ossietzky University Oldenburg, Fakultät V, Institut für Chemistry, D-26111 Oldenburg, Germany. E-mail: gunther.wittstock@uni-oldenburg.de;

Fax: +49 441 798 3979; Tel: +49 441 798 3970

<sup>c</sup>Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie, Heinrich-Heine-Universität, Universitätsstraße 1, D-40225 Düsseldorf, Germany.

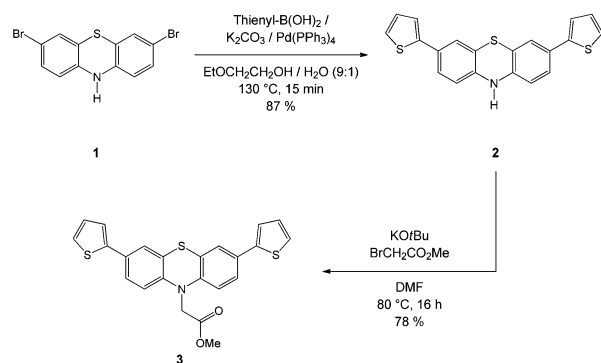
E-mail: thomasjmueller@uni-duesseldorf.de; Fax: +49 211 8114324;

Tel: +49 211 8112298

<sup>d</sup>Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen Catalysis Resource Center (ECRC), Egerlandstraße 3, D-91058 Erlangen, Germany

† Electronic supplementary information (ESI) available: Full spectroscopic data of all synthesized sol-gel precursors, reference CV curves for liquid phase CV.

See DOI: 10.1039/c3ra23298k



**Scheme 1** Synthesis of the acetic acid ester **3** as starting material for the synthesis of PT modified hybrid silica **PT09SBA**.

zine (Scheme 1) *via* an optimized Suzuki–Miyaura coupling recently developed in our group.<sup>23</sup> The C–C coupling was followed by a modification of the substituent at the nitrogen atom, thus converting the PT dye into an amide linked sol–gel precursor. A SBA-15 type material was obtained by co-condensation of tetraethyl orthosilicate (TEOS) and 9 mol% of the precursor in the presence of trace amounts of  $\text{NH}_4\text{F}$ .

## Experimental section

### 2.1 General

All starting materials described herein were purchased from Sigma-Aldrich Ltd., LivChem, Maybridge or Acros Organics and used as received. Dry DMF was supplied by Acros Organics whereas THF, pentane, toluene,  $\text{Et}_2\text{O}$  and  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  were dried prior to use according to standard procedures.<sup>24</sup> Solid-state  $^{29}\text{Si}$  CP-MAS and  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR spectra were recorded on a 500 MHz Bruker Avance III NMR spectrometer with resonance frequencies of 125 MHz and 100 MHz for  $^{13}\text{C}$  or  $^{29}\text{Si}$  nuclei, respectively. Liquid phase  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{29}\text{Si}$  NMR spectra were recorded on two Bruker Spectrospin devices with a resonance frequency of 400 MHz or 600 MHz, 151 or 101 MHz and 76 MHz for the  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{29}\text{Si}$  nuclei, respectively. The  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  spectra are internally referenced to the proton or carbon signal of the solvent residual peaks. X-band CW EPR spectra were recorded on a Bruker Elexsys E580 spectrometer in FT mode at 293 K and a microwave radiation frequency of 9.7907 GHz. The infrared spectra with a resolution of  $\pm 4\text{ cm}^{-1}$  were recorded using a PerkinElmer FT-ATR IR 1000 spectrometer containing a diamond coated ZnSe-window. High-resolution mass spectra were obtained in EI+ mode from a Waters GCT Premier spectrometer. X-Ray powder diffraction (PXRD) patterns of the silica samples were recorded on a Siemens D5005 instrument using Ni-filtered  $\text{Cu-K}\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5404\text{ \AA}$ ), with a step size of  $1.00^\circ/\text{min}$ .  $\text{N}_2$ -Adsorption–desorption isotherms, pore size distributions as well as the textural properties of the hybrid materials were determined at 77 K by a Quantachrome Autosorb 1 sorption analyzer. Before analysis, the samples were activated at  $80\text{ }^\circ\text{C}$  overnight in the

vacuum and then the adsorption–desorption procedure was conducted by passing nitrogen into the sample, which was kept under liquid nitrogen. The average pore size of the samples was estimated using the BJH approach based on the Kelvin equation while assuming a cylindrically shaped porous structure. The specific surface areas were calculated by means of the Brunauer–Emmett–Teller (BET) equation in the low relative pressure interval ( $<0.3$ ) and the pore size distribution curves were analyzed with the adsorption branch by the BJH method. The morphology of the mesoporous particles was determined by a Philips CM 300 UT field emission transmission electron microscope (TEM) with 300 kV acceleration voltage and 0.17 nm point resolution. The scanning electron microscope (SEM) images were taken on Carl Zeiss Ultra 55 and Jeol JSM 6490 LA field emission devices with acceleration voltages of 10 kV or 20 kV, respectively. The silica particles were deposited from suspension onto silicon wafers, and thin Au films (approx. 20 nm) were deposited on the samples for imaging. TGA was performed on a Setaram SETSYS 16/18. The solid state fluorescence data was recorded on a Perkin-Elmer LS55 with a step width of 0.5 nm. All thin film powder samples were prepared from a DCM suspension or solution by evaporation of the solvent on a glass substrate.

### 2.2 Cyclic and differential pulse voltammetry

All experiments in solid state have been carried out in a typical three-electrode-setup. A Glassy-Carbon electrode (GC) served as the working electrode, a platinum wire as the auxiliary electrode and an  $\text{Ag}|\text{AgCl}||3\text{MKCl}$ -electrode as the reference electrode. The GC electrodes were polished prior to the measurements using a  $0.05\text{ }\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  polishing fur. The experiments were performed on a CHI620A monopotentiostat (CH Instruments Inc, Austin, Texas) with the corresponding software. The **PT09SBA** was diluted in ethanol and then sonicated for 10 min.  $10\text{ }\mu\text{L}$  of the dispersion was dropped on the GC and the solvent was evaporated. The measurement was carried out in  $0.1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$  solution (Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe).

### 2.3 Starting materials

**Large scale synthesis of 2,7-dibromo-10H-phenothiazine 1.** To afford larger amounts of **1**, the procedure found in the literature<sup>25</sup> had to be modified significantly to avoid column chromatography. In a typical synthesis, 10H-phenothiazine (19.9 g, 100 mmol) was dissolved in THF (100 mL) at  $0\text{ }^\circ\text{C}$  and the resulting yellow solution was treated dropwise with a solution of *N*-bromosuccinimide (37.5 g, 210 mmol) in THF (500 mL) under vigorous stirring over a period of 1 h. The resulting dark green solution was allowed to warm to r.t. and then stirred for a further 24 h. Two thirds of the solvent were then removed under reduced pressure and the mixture was re-reduced by adding a solution of ascorbic acid (8.83 g, 50.0 mmol) in ethanol/water (1 : 1, 100 mL). The resulting clear yellow to light orange solution was treated with water (800 mL) to afford the crude product as an amorphous precipitate, which was filtered over a Büchner funnel and recrystallized from acetone/DCM (1 : 1, 400 mL), giving the product as light green crystals after some days of slow crystallization. The product was filtered, washed with cold acetone ( $3 \times 15\text{ mL}$ ),

and dried *in vacuo*. Further workup of the mother liquor gave some additional product. The combined yield was 18.9 g (52.9 mmol, 52.9%).  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  8.85 (s, 1H), 7.14 (dd,  $J$  = 8.5 Hz, 2.2 Hz, 2H), 7.11 (s, 2H), 6.59 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  141.39, 130.81, 128.60, 118.69, 116.48, 113.20. HR-MS for  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Br}_2\text{NS}$ : calc. 356.8645, found 356.8610. Note: a similar reaction at 50.0 mmol scale afforded **1** as a light green powder in 86% yield. The reaction was carried out several times and turned out to be rather unpredictable in outcome, since in some experiments, oily residues were obtained which could hardly be purified by recrystallization. In these cases, the yield decreased significantly. A possible reason might have been the quality of the different NBS batches used in the experiments. Results in small-scale syntheses might be further improved by purification of the NBS, e.g. recrystallization from acetone, prior to use.

**2,7-Dithien-2-yl-10H-phenothiazine 2.** The synthesis was carried out with small modifications as previously described for the *N*-methyl derivative.<sup>23</sup> In a typical procedure, 2,7-dibromo-10H-phenothiazine **1** (3.57 g, 10.0 mmol) was dissolved in a boiling mixture of ethoxyethanol and water (10 : 1, 110 mL). To the resulting green solution, a finely ground mixture of thiophene-2-boronic acid (3.58 g, 28.0 mmol, 2.80 equiv.),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (7.73 g, 56.0 mmol, 5.60 equiv.) and  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (200 mg, 0.17 mmol, 1.73 mol%) was added immediately under vigorous stirring. The reaction mixture was kept under reflux conditions at 130 °C for five minutes and then was allowed to cool to room temperature. The product precipitated during cooling. The suspension was diluted with deionized water (100 mL) to increase precipitation. The crude product was filtered over a Büchner funnel, washed with ethanol and cold acetone (3 × 30 mL each) and air dried. Yield of 2,7-dithien-2-yl-10H-phenothiazine **2**, pure by  $^1\text{H}$ -NMR: 3.42 g (9.36 mmol, 93.6%) of fine yellow crystals with a metal-like gloss.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  8.96 (s, 1H), 7.49 (d,  $J$  = 5.0 Hz, 2H), 7.42 (d,  $J$  = 3.6 Hz, 2H), 7.33 (dd,  $J$  = 8.2 Hz, 2.2 Hz, 2H), 7.28 (d,  $J$  = 2.0 Hz, 2H), 7.13 (t,  $J$  = 4.3 Hz, 2H), 6.75 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 2H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  143.13, 141.09, 128.83, 128.29, 125.49, 124.88, 123.37, 122.87, 117.18, 115.26. HR-MS for  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{NS}_3$ : calc. 363.0210, found 363.0204.

**Methyl-2-((2,7-dithien-2-yl)-10H-phenothiazin-10-yl) acetate 3. 2** (3.64 g, 10.0 mmol) was dissolved in dry DMF (20 mL) under an argon atmosphere and treated dropwise with a 1 M solution of  $\text{KO}t\text{Bu}$  in THF (15.0 mmol, 15.0 mL, 1.50 equiv.) while stirring at room temperature. The solution immediately turned dark red, the fluorescence changing from blueish-green to bright violet-red. After 30 min, 2-bromomethyl acetate (1.84 g, 1.14 mL, 12.0 mmol, 1.20 equiv.) was added dropwise over a period of 5 min. The reaction mixture was heated to 80 °C for 8 h before cooling to room temperature and stirring for a further 16 h. The mixture was then diluted with deionized water (50 mL), stirred for 1 h and extracted with EtOAc (3 × 50 mL). The organic phase was separated, washed with saturated aqueous  $\text{NaHCO}_3$  (3 × 25 mL), dried over  $\text{MgSO}_4$ , and filtered. After removing the solvent *in vacuo*, the crude product was recrystallized from EtOH/EtOAc to give **3** as a light yellow,

microcrystalline solid (3.01 g, 6.90 mmol, 69.0%).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  7.50 (dd,  $J$  = 5.0 Hz, 1.1 Hz, 2H), 7.46–7.36 (m, 6H), 7.11 (dd,  $J$  = 5.1 Hz, 3.6 Hz, 2H), 6.73 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2H), 4.75 (s, 2H), 3.79 (s, 3H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  169.70, 142.47, 142.03, 128.83, 128.44, 125.09, 124.77, 123.20, 123.15, 121.82, 115.42, 52.27, 49.52. HR-MS for  $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}_3$ : calc. 435.0421, found 435.0399.

**2-((2,7-Dithien-2-yl)-10H-phenothiazin-10-yl)-3-(triethoxysilyl)-propylacetamide 4. 3** (1.22 g, 2.80 mmol) was suspended in APTES (28.0 mmol, 10 equiv.) under an atmosphere of argon with stirring. The suspension was heated to 150 °C for 4 h. The resulting clear yellow solution was cooled down to room temperature, the crude product precipitating rapidly within the first minutes of the cooling. To remove excess APTES, dry DCM was added to the mixture until a homogeneous solution was obtained. The product was then again precipitated by adding dry *n*-pentane and cooling to –18 °C. The very fine powder was centrifuged at 4000 rpm for 5 min, the solvent was decanted and the residue was dried *in vacuo* to give **4** as a yellow to green solid (1.19 g, 2.04 mmol, 72.9%).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  8.27 (t,  $J$  = 5.7 Hz, 1H), 7.49 (d,  $J$  = 5.3 Hz, 2H), 7.44 (d,  $J$  = 3.6 Hz, 2H), 7.42–7.28 (m, 4H), 7.11 (dd,  $J$  = 5.1 Hz, 3.6 Hz, 2H), 6.72 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2H), 4.46 (s, 2H), 3.76 (q,  $J$  = 7.0 Hz, 6H), 3.15 (q,  $J$  = 6.5 Hz, 2H), 1.54 (q,  $J$  = 8.7, 7.8 Hz, 2H), 1.15 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 12H), 0.68–0.48 (m, 2H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  168.14, 143.57, 142.65, 129.08, 128.91, 125.45, 125.06, 123.48, 122.27, 116.01, 58.21, 56.50, 51.72, 23.15, 18.71, 7.88.  $^{29}\text{Si}$  NMR (119 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  –21.95. HR-MS for  $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_3\text{Si}$ : calc. 624.1607, found 624.1601.

## 2.4 Synthesis/modification of the silica materials

Neat SBA-15 has been synthesised for reference purposes similarly to literature.<sup>26</sup>

**Synthesis of PT09SBA.** Pluronic P123 (1.36 g, 0.24 mmol) was dissolved in a mixture of deionized water (41.5 mL, 2.30 mol) and 2 M aqueous HCl (10.3 mL, 20.6 mmol HCl) at 25 °C. To the stirred solution, TEOS (3.00 g, 3.20 mL, 14.4 mmol) was added dropwise. The solution was then heated to 40 °C before catalytic amounts of  $\text{NH}_4\text{F}$  (5 mg, 0.14 mmol) were added. The mixture was kept stirring at 40 °C for 2 h. After this preformation time, a solution of **4** (894 mg, 1.43 mmol) in dry THF (7 mL) was added dropwise to the mixture, which then was heated to 90 °C under static conditions for further 24 h. Molar composition of the sol-gel mixture therefore was 10/1/0.17/14.4/1600/0.09 (TEOS/4/P123/HCl/ $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{F}$ ). The beige/brownish precipitate was removed from solution by centrifugation (4000 rpm for 5 min), taken up in EtOH/HCl (1 : 100, 50 mL) and then extracted with stirring at 80 °C for 24 h. The beige solid was again filtered using a Büchner funnel, washed with deionized water until the filtrate became pH-neutral, and dried *in vacuo* at room temperature. Yield was 1.80 g (1.85 mmol according to CHNS analysis). CHNS for a material with the composition dye/APTES × HCl/SiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/EtOH = 0.4/0.6/9.0/2.5/1.25, equivalent to  $(\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{Si}_3\text{O}_2(\text{OEt}))_{0.4}(\text{C}_9\text{H}_{24}\text{ClNSi}(\text{OEt}))_{0.6}(\text{SiO}_2)_9(\text{H}_2\text{O})_{2.5}(\text{EtOH})_{1.25}$  ( $M$  = 972.3 g mol<sup>–1</sup>), calc. C: 20.12, H: 3.22, N: 2.02, S: 3.95, found C: 19.83, H: 3.22, N: 2.02; S: 4.01.

**Synthesis of PT01SBA.** The synthesis of the amorphous organosilica was carried out at an identical scale and following the same procedure as described above, with exception of the prehydrolysis step. To the stirred solution of Pluronic P123

(1.36 g, 0.24 mmol) in a mixture of deionized water (41.5 mL, 2.30 mol) and 2 M aqueous HCl (10.3 mL, 20.6 mmol HCl), TEOS (3.00 g, 3.20 mL, 14.4 mmol) as well as a solution of **4** (100 mg, 0.16 mmol) in dry THF (1 mL) were added dropwise. The solution was then heated from 25 °C to 40 °C and kept stirring at this temperature for 2 h. The mixture was then treated in the same way as given for **PT09SBA**. Further analysis of the obtained slightly beige solid was omitted due to XRD data.

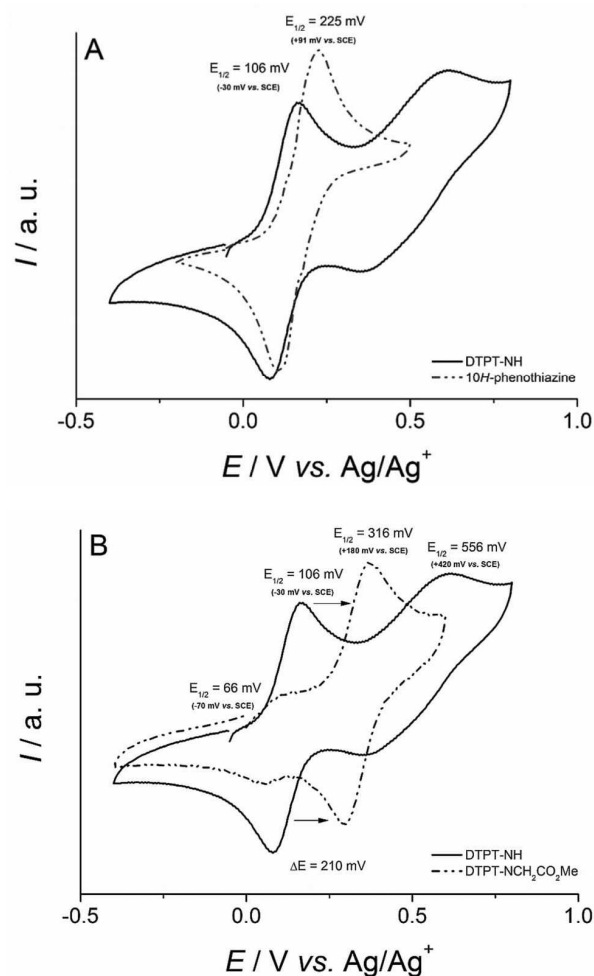
**Chemical oxidation of PT09SBA.** 200 mg of **PT09SBA** were suspended with stirring in a 0.5 M solution of  $\text{NOBF}_4$  in absolute EtOH (20 mL) for either 30 min or 6 h. The either magenta or greenish-brown solid was filtered, washed with EtOH ( $3 \times 10$  mL) and dried *in vacuo*.

**Chemical reduction of PT09SBA.** 200 mg of **PT09SBA** or fully oxidized **PT09SBA** were suspended with stirring in a 0.5 M solution of ascorbic acid in EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$  (20 mL, 1 : 1) for 30 min. The light yellow solid was filtered, washed with deionized water ( $3 \times 10$  mL), then EtOH ( $3 \times 10$  mL) and dried *in vacuo*.

## Results and discussion

While there are many *N*-alkylated and otherwise substituted phenothiazines reported in literature,<sup>14,27–32</sup> the synthesis of PT dyes possessing alkoxy silyl units has been rather scarcely covered up to now. Starting from the readily available 3,8-dibromo-10*H*-phenothiazine, the dithienylated parent compound **2** was obtained *via* Suzuki coupling that allowed the preparation of highly fluorescent thien-2-yl arenes on multi-gram scale. This was followed by alkylating the amino group using the method shown in Scheme 1.

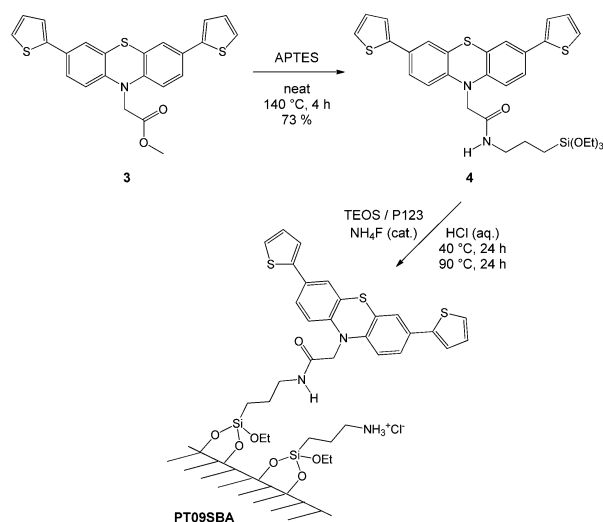
To evaluate the oxidation potential and the reversibility of the oxidation of the dyes, CV measurements were performed in solution. The cyclic voltammograms of unmodified 10*H*-phenothiazine and compounds **2** and **3** dissolved in DCM are compared in Fig. 1. The oxidation potential of the thienylated phenothiazine **2** ( $E_{1/2} = 106$  mV) is shifted by  $\Delta E_{1/2} = 119$  mV to lower values compared to the unsubstituted parent compound. The decrease is rather small, given the fact that thiophene is a relatively electron-rich heteroarene. The thienyl units should thus induce a much higher electron density within the phenothiazine, making it much more susceptible towards oxidation. An explanation for this can be found in the folded “butterfly”-like structure of the PT backbone,<sup>33</sup> which hampers the  $\pi$ -conjugation between the benzene cores and the electron lone pair at the nitrogen atom. This means that, even in the presence of thiophene moieties on opposite sides each of the PT backbone, compound **2** tends to have a higher oxidation potential than originally expected. The second oxidation peak at  $E_{1/2} = 556$  mV can be attributed to the oxidation of one of the thiophene moieties.<sup>34</sup> Comparison of the oxidation and reduction waves shows that the formation of the phenothiazinium radical of compound **2** is a reversible process, whereas the second oxidation seems to be only quasi-reversible. Possible side reactions after the formation of the unstable intermediate radical include



**Fig. 1** (A) Cyclic voltammograms (oxidation branches) of commercially available 10*H*-phenothiazine (dotted) and the thienylated compound **2** (solid). (B) CV of the PT compounds **2** (solid) and **3** (dotted). The compounds were measured in anhydrous and degassed dichloromethane (DCM) at 20 °C using 0.2 M TBAP as conducting salt at a sweep rate of 100 mV s<sup>-1</sup> in 5 mV steps with both  $\text{Cp}^*\text{Fe}$  and  $\text{Cp}_2\text{Fe}$  as the internal standards.<sup>37</sup> Pt was used as the working and the counter electrode, Ag was used as the quasi-reference electrode.

homodimerization,<sup>35</sup> formation of a PT film at the electrode over time,<sup>34</sup> and the interaction with the carbon halogen bonds of the solvent.<sup>36</sup> Although the redox properties of the system did not change significantly over 50 redox cycles, the partial irreversibility of the electrochemical processes was obvious due to the colour shift within the solution from bright yellow to dark orange.

When investigating the electrochemical behaviour of the *N*-alkylated ester **3**, we found it to be much less readily oxidized than initially anticipated ( $E_{1/2} = 316$  mV). A similar phenomenon has been observed before for *N*-methylphenothiazine, which has a significantly elevated oxidation potential compared to phenothiazine due to the less planar geometry of the oxidized radical form.<sup>38</sup> The reduced planarity leads to a lesser degree of conjugation in the PT



**Scheme 2** Preparation of the redox-active and highly fluorescent sol-gel-precursor **4** and subsequent preparation of the hybrid SBA-15 type silica **PT09SBA**. The ammonium chloride was qualitatively detected by suspending a dry sample of **PT09SBA** in a mixture of H<sub>2</sub>O and NEt(*i*Pr)<sub>2</sub>, acidification of the filtrate with HOAc and addition of 0.1 M AgNO<sub>3</sub> (aq.).

backbone. If this should be the case for **3** as well, the electron withdrawing carbonyl group of the acetic acid ester could further reduce the electron density at the nitrogen atom, thus explaining the quite large potential difference of  $\Delta E_{1/2} = +210$  mV compared to the N-H compound. Remarkably, the second oxidation wave of the thiophene moieties is not observed for **3**; the minor oxidation wave at  $E_{1/2} = 66$  mV is most likely caused by other species which are formed *in situ* by electrochemical processes. This means that, after the oxidation of the PT core, the electron density of **3** is not sufficiently high to allow further oxidation within the investigated potential range.

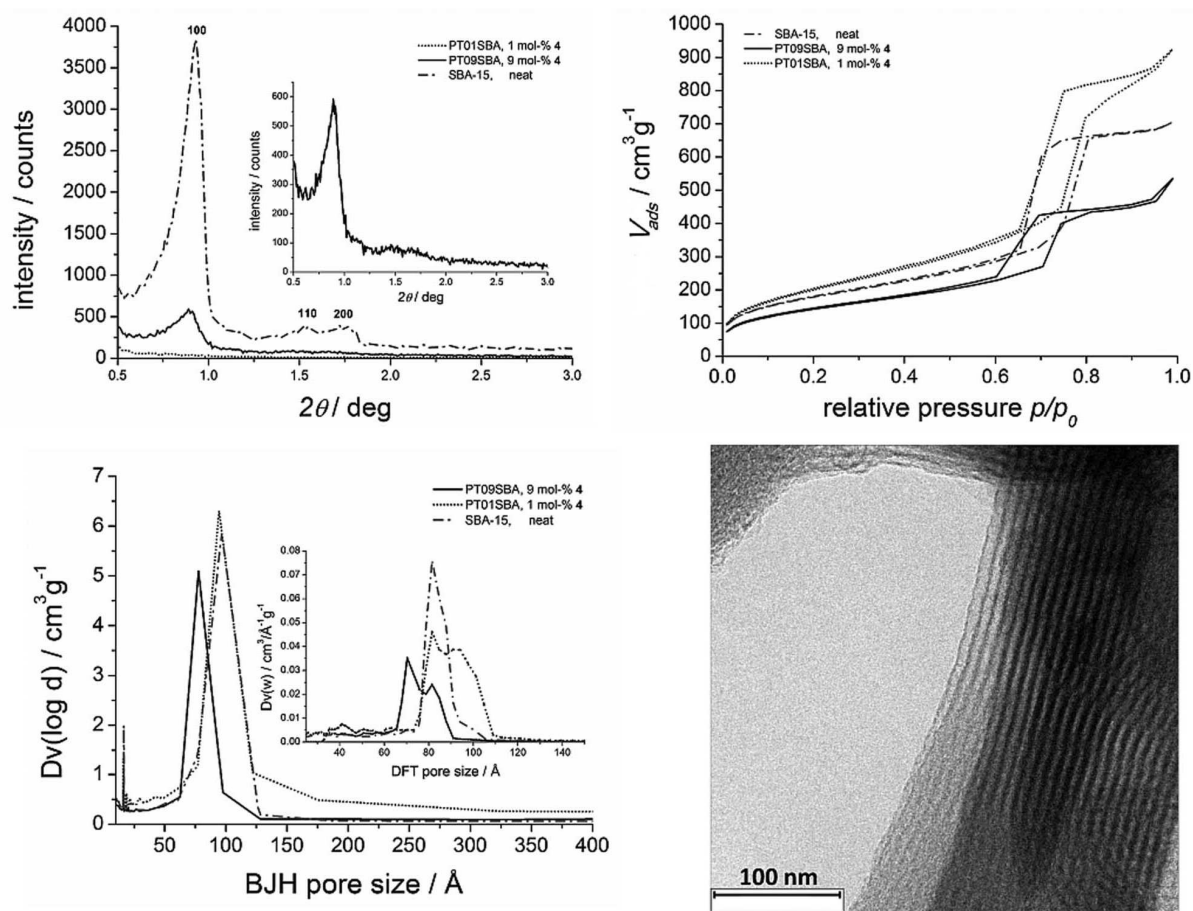
Continuing from the ester **3**, we prepared the sol-gel precursor **4** by aminolysis using 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) for incorporation into large pore mesoporous materials. The aminolysis of **3** could be carried out at elevated temperatures without using a catalyst, such as NaOMe.<sup>39</sup> Since **4** was obtained as an amorphous solid, which tended to polymerize when dried in vacuum or stored under argon for a longer time, we chose to prepare the corresponding material directly after the characterization of the monomeric **4**. Scheme 2 gives a representation of the obtained SBA-15 type organosilica. Investigating the sol-gel behavior of **4**, it turned out that initially, no structurally ordered material could be obtained even at concentrations as low as 1 mol%. The obtained material, **PT01SBA**, exhibited mesoporosity according to BET data but had a disordered pore structure according to XRD (Fig. 2). Grafting of **4** onto pure SBA-15 was considered as an alternative to co-condensation methods in order to obtain materials with organic contents up to *ca.* 1 mol%. However, refluxing a sample of neat SBA-15 in a 1.43 mM solution of **4** in MeOH for 36 h causes collapse of the material.

Eventually, we followed an otherwise identical procedure that involved the addition of trace amounts of NH<sub>4</sub>F as a preformation catalyst, as fluoride anions are well known to control silica polymerization and thus improve the structure formation in SBA-15.<sup>40</sup>

This method enabled us to synthesize the corresponding SBA-15 derivative **PT09SBA** using 9 mol% of the organic precursor, which was added after a 2 h preformation by hydrolysis of TEOS. Elemental analysis of the template-free material revealed that the amide **4** was not stable enough under the strongly acidic conditions of the SBA-15 synthesis. Only about 40% of the embedded **4** remained intact, thus corresponding to a dye loading of 4.0 mol% or 204 mg of dye per gram of silica. Detection of non-covalently bound chloride anions could be accomplished by extracting the organosilica with aqueous *N*-ethyl-*N,N*-diisopropyl-diethylamine (DIPEA) followed by subsequent acidification of the filtrate with HOAc and addition of aqueous AgNO<sub>3</sub>, thus further supporting the CHNS data. Given these results, the rest of **4** most probably was hydrolyzed during the material synthesis to give the hydrochloric acid salt of the silica bound aminopropyl groups as a further organic species embedded in the silica framework.

The result demonstrates how much the presence of fluoride anions may positively influence the structure formation in a sol-gel reaction involving large aryl compounds. In contrast to this structural stabilization, small amounts of organic materials or co-solvents may act as antagonists and thus can efficiently prevent structure formation, resulting in highly porous but at the same time completely amorphous materials. The powder XRD peak pattern of **PT09SBA** shows quite low intensities of the (100), (110) and (200) peaks typical for two dimensional hexagonal *p6mm* SBA-15 (see Fig. 2).<sup>41</sup> However, both the SEM as well as the TEM images enabled us to clearly identify **PT09SBA** as a structurally ordered SBA-15 type material. The average and the maximum pore diameter of the organosilica material are smaller than the ones obtained for pure SBA-15 or the disordered organosilica. This decrease in pore size of about 2.0 nm fits well with the size of the PT chromophore attached inside the pore channels, which, according to MM2 geometry optimization, should be around 1.5 nm. The smaller average pore radius of the unmodified SBA-15 can be explained with respect to the higher degree of microporosity in this material, which is obvious from the low angle XRD data. This microporosity is probably caused by a different behavior of the templating copolymer and the silicic acid formed in the absence of fluoride anions. All obtained organosilica modifications show type IV adsorption and desorption isotherms with a large hysteresis, which is typical for mesoporous materials. In addition to the analysis of the original hybrid silica, we performed post-synthetic modification of the heterogenized PT chromophore using NOBF<sub>4</sub> and, subsequently, ascorbic acid. The data from the powder XRD and physisorption measurements of the obtained solids are compared in Table 1.

We decided to further investigate the increase of the pore diameter in the order **PT09SBA** (synth.) < **PT09SBA** (ox.) <



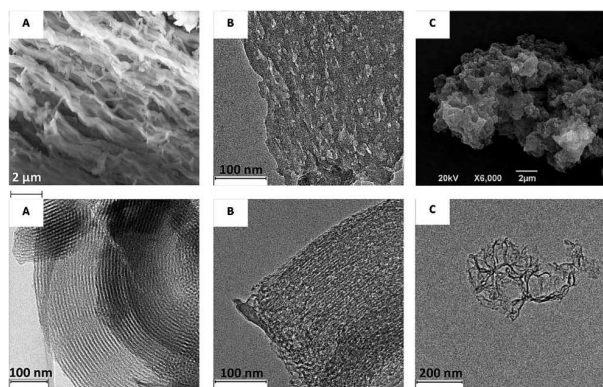
**Fig. 2** XRD patterns (top left),  $N_2$  BET physisorption isotherms (top right), and BJH/DFT pore size distribution plots (bottom left) of neat SBA-15 and the PT-modified organosilica **PT01SBA** and **PT09SBA**. The TEM image (bottom right) is given for the structured **PT09SBA**.

**PT09SBA** (red.) using XRD as well as SEM and TEM imaging (see Fig. 3). The use of the  $NOBF_4$  solution in ethanol proved to result in a partial collapse of the material as clearly shown by the domains found in the TEM images of the oxidized sample, which can be explained by the mechanical stress through stirring and the dissolutive effect of polar protic solvents on amorphous or partially amorphous silica matrices.<sup>42</sup> The increase of the average pore diameter by 1.6 nm also indicates that the loss of structural stability may be further facilitated by the oxidative deamination of the bulky phenothiazine contain-

ing species, as it has been previously described for sterically hindered amides.<sup>43</sup> Although no significant loss in chromophore content could be detected by MAS-NMR after the oxidation–reduction treatment (see Fig. 5), it is possible that the cleaved chromophore moieties are retained inside of the material by physisorption and hydrogen bonding. In an attempt to produce a more stable **PT09SBA** analogue featuring smaller pore diameters and thicker pore walls, the synthesis was carried out as described before at neutral pH by replacing HCl with NaCl as the catalyst.<sup>44</sup> However, the samples

**Table 1** Overview over the characteristic data of the obtained organosilica

Material	BJH pore diameter $p_d$ average/max. [nm]	$d_{100}$ [nm]	$a_0 = 2 \times (d_{100}/3^{1/2})$ [nm]	wall thickness $w_t = a_0 - d_{100}$ [nm]	$S_{BET}$ [ $m^2 g^{-1}$ ]	$V_P$ [ $cm^3 g^{-1}$ ]
SBA-15 neat	7.6	9.7	9.5	11.0	640	1.09
<b>PT01SBA</b> as-synth.	9.7	9.5	no ordered mesoporous material obtained		710	1.43
<b>PT09SBA</b> as-synth.	7.4	7.7	9.9	11.5	510	0.83
<b>PT09SBA</b> oxidized	8.4	7.9	no significant peak intensities due to partial collapse of pores after oxidation step		460	0.95
<b>PT09SBA</b> reduced	9.0	9.5			390	0.88

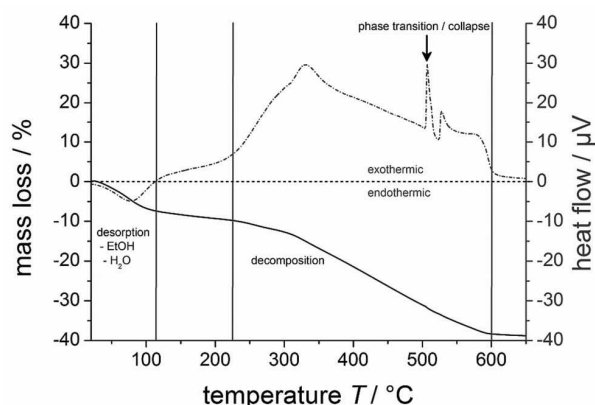


**Fig. 3** SEM and TEM images illustrating the decreasing degree of ordering in the obtained hybrid silica samples: (A) ordered **PT09SBA**, (B) domains of different ordering in **PT09SBA** after treatment with  $\text{NOBF}_4$  in EtOH, (C) disordered organosilica synthesized at neutral pH.

obtained after work-up and template extraction showed no significant structural ordering. TEM images reveal the same result and support our conclusion that the material is amorphous and disordered (Fig. 3C).

The BET specific surface area of this collapsed material was well below  $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , a value very different from the disordered material **PT01SBA**, which was obtained at low pH, small concentrations of the organic precursors, but in the absence of  $\text{NH}_4\text{F}$ . We can assume that the strongly acidic pH and therefore the high ion concentration in solution are crucial for the synthesis of **PT09SBA**, though some cleavage of the amide bond may be inevitable under these conditions. The synthesis of **PT09SBA** illustrates how controlled silica prehydrolysis and micellation of the organic species may equally contribute to the formation of a structurally ordered hybrid material, which, in this case, has highly labile pores due to the structurally stressed, very large pore diameter. Using the much bulkier and more  $\pi$ -stacking 3-(pyrenesulfonamido)-propyltriethoxysilane as an organic precursor, the synthesis of an SBA-15 type material, which was carried out in a similar way, failed. The formation of crystalline materials therefore requires the right size and shape of the chromophore as well as an intermolecular interaction with the prehydrolyzed sol at the right time.

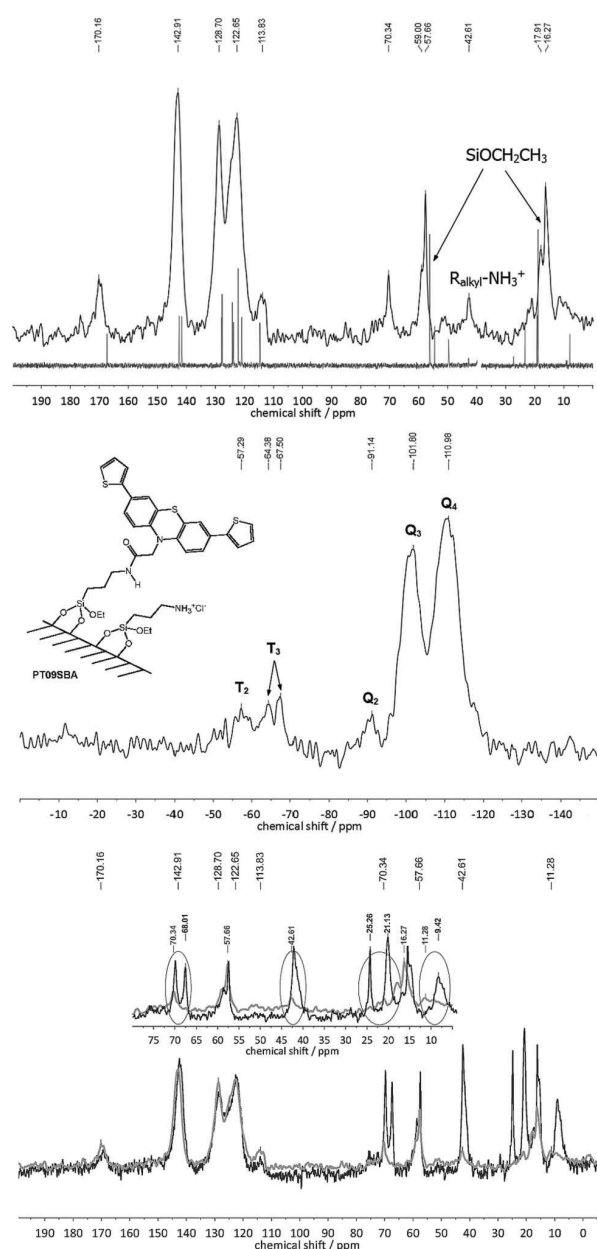
TGA data (Fig. 4) show that **PT09SBA** loses approximately 8% of its dry weight below  $110^\circ\text{C}$  due to the endothermic evaporation of water and EtOH. The strongly exothermic combustion of the organic content takes place gradually above  $220^\circ\text{C}$ ; however the weight of the sample decreases only by 4% between  $220^\circ\text{C}$  and  $310^\circ\text{C}$ . The more rapid decomposition above this temperature causes a steady mass loss up to  $600^\circ\text{C}$ . No significant changes in mass or heat flow are found at higher temperatures up to  $800^\circ\text{C}$ . The two endothermic “spikes” are detected at around  $510^\circ\text{C}$  and  $530^\circ\text{C}$ , respectively. Since there is no change in the slope of the mass loss curve, we ascribe this to the rapid collapse of the SBA-15 structure. The wall thickness of around 1.6 nm we determined



**Fig. 4** Thermogravimetric analysis of **PT09SBA** (synth. air, heating rate of  $1^\circ\text{C min}^{-1}$ ). The mass loss is shown by the black curve, the heat flow by the grey, dotted curve.

from the powder XRD data for all our SBA-15 modifications were found to be in the range of thin-walled MCM-41.<sup>45</sup> This is a rather unusual result for SBA-15, which, in general, should have at least the double wall thickness,<sup>46</sup> but fits well with the other experimental data and may well explain the sudden structural breakdown at elevated temperatures as well as the partial collapse of our sample during the oxidation process of immobilized **4**.

The  $^{13}\text{C}$  and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra of **PT09SBA** are given in Fig. 5. The  $^{29}\text{Si}$  spectrum clearly shows several Q and T peaks, representing the different structural motifs inside the material. While the  $\text{Q}_2$  and  $\text{Q}_3$  peaks correspond to the geminal silanols  $(\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$  and the isolated silanols  $(\text{SiO})_3\text{Si}(\text{OH})$ , respectively, both of which are located at the inner surface of the material, the  $\text{Q}_4$  peak correlates with the bulk siloxane  $\text{Si}(\text{OSi})_4$  groups. Similarly to the Q peaks,  $\text{T}_1$ ,  $\text{T}_2$  and  $\text{T}_3$  represent the organosilane species  $(\text{SiO})_n(\text{OH})_m\text{SiR}$  ( $n = 1, 2, 3$ ;  $m = 3 - n$ ) that are covalently bound inside the pore channels via a varying number of Si–O–Si bonds. Both the Q and the T peaks show no significant deviation from the expected pattern. The two neighboring peaks of almost equal intensity, which are observed in close proximity at a characteristic chemical shift of  $\delta \approx -66 \text{ ppm}$ , belong to the  $\text{T}_3$  peak of one or more monoalkyl siloxane species.<sup>47,48</sup> The peak splitting as well as the broadening of the peaks in general are most likely due to the distortion and the breaking of the tetragonal symmetry at the corresponding Si sites, as it has been reported before for non-ideal zeolite ZSM-39.<sup>49</sup> Although the split  $\text{T}_3$  signal does not directly correspond with the presence of at least two distinct organosilane species, it indicates a structurally stressed framework that might well be caused by the presence of these moieties. Accordingly, the  $\text{T}_1$  peak at  $\delta = -57 \text{ ppm}$  relates to the remaining, less hydrolyzed phenothiazinyl silane. Given the size and reactivity of our precursor, it is nevertheless remarkable that a large pore SBA-15 analogue could be formed. The minor  $\text{Q}_2$  peak and the rather large  $\text{T}_2$  peak both indicate that the condensation of the material was



**Fig. 5**  $^{13}\text{C}$  and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra of **PT09SBA** (top and middle, respectively). For the  $^{13}\text{C}$  data, a comparison with the liquid phase spectrum of the precursor **4** ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz) is given. In the  $^{29}\text{Si}$  spectrum, a split  $\text{T}_3$  peak is detected. The  $^{13}\text{C}$  MAS NMR spectra of both the as-synthesized and the reduced form of **PT09SBA** are given at the bottom (dark and light grey, respectively). The inset emphasizes the difference in the alkyl region of the two spectra.

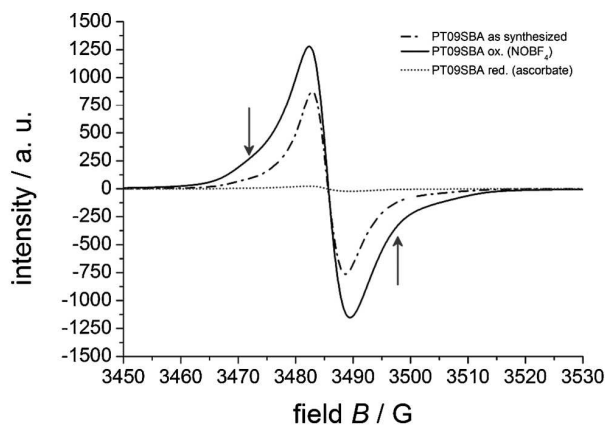
not complete after the standard aging treatment. The alkyl ammonium group, which is generated by the hydrolysis of the amide linker, is detected at  $\delta = 42.6$  ppm in the  $^{13}\text{C}$  MAS NMR spectrum. The different peak patterns in the  $^{13}\text{C}$  spectra of the as-synthesized and the fully reduced **PT09SBA** can be explained by the presence of two organic moieties with

different reactivity inside the pore channels. In the as-synthesized form, most of the PT dye molecules are oxidized and thus paramagnetic. The low field region of the spectrum therefore only shows the signals for the non-oxidized part of the dye. After oxidation using  $\text{NOBF}_4$  and re-reduction using ascorbic acid,<sup>50</sup> a more complex spectrum emerges in the aliphatic region, featuring characteristic sets of paired peaks and a strong alkyl amino/ammonium peak. The additional signal intensities are in part due to the higher diamagnetic PT dye content of the material but do not explain the additional peaks. Since the aromatic region does not change significantly, the latter point towards a third APTES-derived species, which was formed during the subsequent oxidation and reduction steps. While the alkyl ammonium chloride produced during material synthesis partially deprotonates in the presence of the polar protic solvent ethanol, the excess of  $\text{NOBF}_4$  present in solution readily reacts with the primary amine to form the corresponding *N*-nitrosonium tetrafluoroborate.<sup>51,52</sup> This reactive compound may well undergo further transformations into species that are not available for re-reduction using ascorbate, such as alkyl diazonium salts, which in turn are easily attacked by various nucleophiles to give, in this case, the corresponding alcohols or ethers. In our view, the partial conversion of the primary amine hydrochloride into other compounds most likely causes the additional peaks in the aliphatic region. It will be of future interest to probe the impact of solvent polarity, oxygen and other oxidizing agents on the outcome of the post-synthetic modifications, *e.g.* by ESI-MS investigations on the free amino and phenothiazine compounds or by synthesis of the corresponding nitrosonium species.<sup>53</sup>

The partial oxidation of the PT chromophore during the synthesis of **PT09SBA** is also clearly revealed through EPR measurements. The *g*-value of 2.00681 corresponds with values of around 2.0051 that have previously been reported for stable PT radical cations,<sup>14,54,55</sup> however the deviation from the reference value most likely is due to an irreversible chemical transformation of a fraction of the dye molecules. With respect to the highly polar environment of the immobilized  $\text{PT}^{+\cdot}$  radical cation, the formation of *e.g.* hydroxylated PT species seems to be favorable.<sup>56</sup> Since any modification of the PT backbone results in small changes and different solvent interactions, this gives rise to a shift in the isotropic *g* tensor. The broadening of the EPR signal marked by the arrows therefore further supports the formation of minor PT byproducts within the material. The reason why it was possible to obtain the hybrid material in a partially oxidized state might be seen in the fact that PT radical cations are stabilized at low pH values in aqueous solutions.<sup>57</sup> Fig. 6 shows the EPR spectra of the as-synthesized organosilica compared to the fully oxidized and the fully reduced form of the material.

Testing the materials luminescence properties in correlation with the EPR spectra, we investigated the solid state fluorescence spectra of the different modifications of **PT09SBA**. As expected, oxidation of the chromophore with  $\text{NOBF}_4$  gave strongly colored products that could be re-reduced using ascorbic acid. A shift in color from magenta to olive was

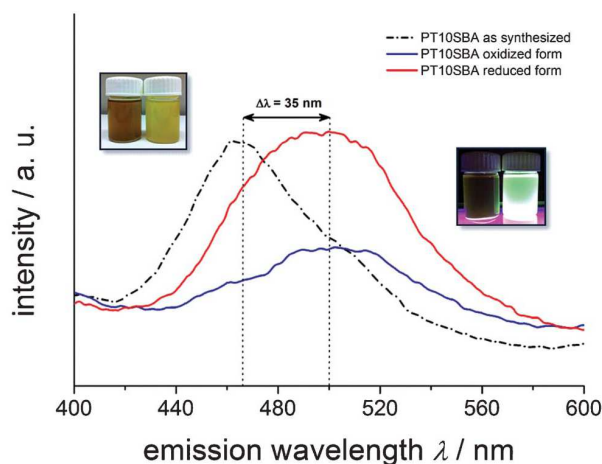




**Fig. 6** EPR spectra of as-synthesized **PT09SBA**, after oxidation using  $\text{NOBF}_4$  in EtOH, and subsequent reduction with ascorbic acid in EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$ . Since a very small percentage of phenothiazinium cations seem to be enclosed inside the silica framework and are not accessible for chemical modification, these chromophores could not be re-reduced to their neutral form after the initial oxidation. Therefore, a slight “bump” of the baseline is still observed after the addition of excess ascorbic acid.

observed when the materials were left in solution for a longer period of time. The same effect was found when storing the dried products under normal or inert atmosphere for several hours. While the purple color was a clear indicator for the formation of the  $\text{PT}^{+}$  radical cation, the electronic interaction of the oxidized chromophore with the water and/or ethanol adsorbed inside the pore channels may lead to the formation of a “solvated” PT radical of different color. The presence of  $\text{PT}^{+}$  within the as-synthesized form is obvious by the beige to brownish color and the much weaker fluorescence, whereas the fully reduced form shows a light yellow color and emits a bright green light at a wavelength of  $\lambda_{\text{em, max}} = 491 \text{ nm}$  and  $500 \text{ nm}$ . Fig. 7 shows the solid state fluorescence spectra of the three **PT09SBA** samples. The oxidized material, although featuring a very poor emission, shows almost the same spectrum as the one after reduction of the chromophore. In contrast, the original material, which is obtained after the sol-gel process, exhibits a significant blue shift of about  $\Delta\lambda_{\text{em}} = 35 \text{ nm}$ . Obviously, the chemical environment of the PT chromophore is changed irreversibly during the oxidation process. Given the fact that other organic moieties embedded in the pore channels may interact differently with the PT dye and therefore partially determine its emission properties, this change in fluorescence supports our hypothesis of a third organic species being formed by reacting with  $\text{NOBF}_4$ .

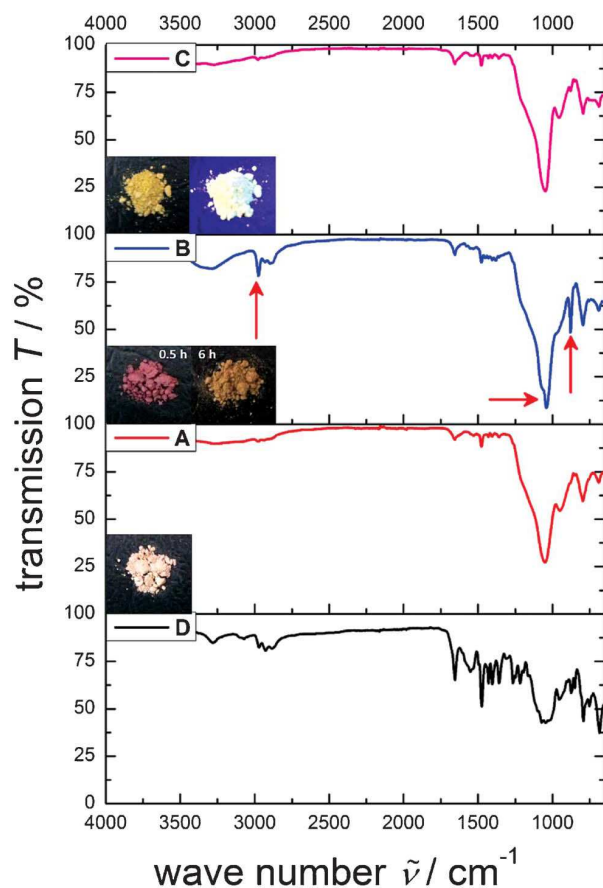
After the oxidation step, the immobilization of  $\text{BF}_4^-$  could be clearly detected *via* IR spectroscopy. The dominant vibrational band of the tetrafluoroborate anion at around  $1065 \text{ cm}^{-1}$  overlaps with the  $\text{SiO}_x$  background but is still visible.<sup>58,59</sup> Fig. 8 gives an overlay of the IR spectra of as-synthesized **PT09SBA**, after treatment with  $0.5 \text{ M}$   $\text{NOBF}_4$  in absolute ethanol, and after re-reduction using  $0.5 \text{ M}$  ascorbic acid in  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$  (1 : 1). As expected, the same IR and



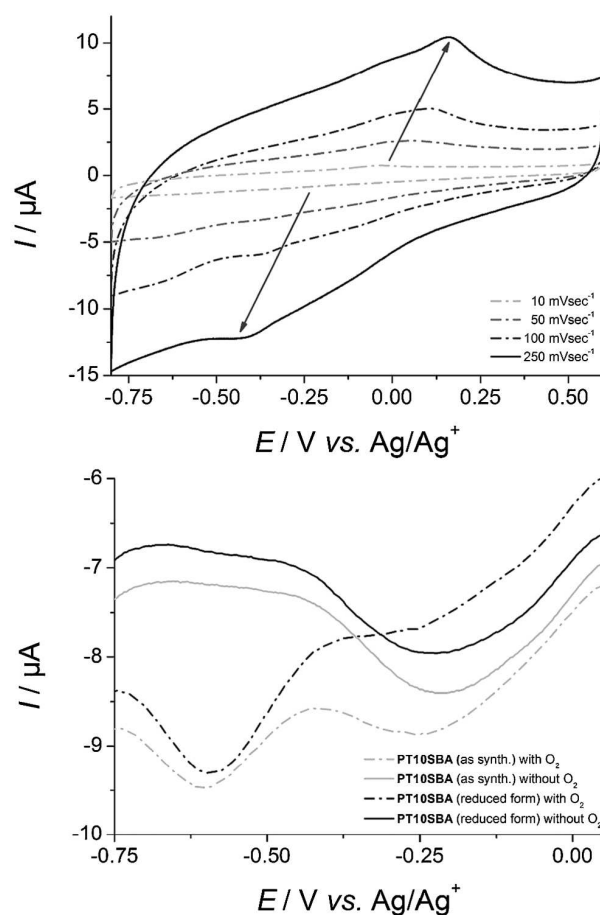
**Fig. 7** Solid state fluorescence spectra corresponding to the different oxidation states of **PT09SBA**.

fluorescence data are obtained for both the partially and the fully oxidized **PT09SBA** after the reduction step.

The cyclic voltammograms (CV) in solid state and the differential pulse voltammograms (DPV) of **PT09SBA** are given below (see Fig. 9). While the electrochemical properties of the hybrid silica and the precursors **2** and **3** in solution should not be considered to be completely comparable, it is possible to qualitatively evaluate some characteristics of **PT09SBA**. Depending on the scan rate, an irreversible or, at most, quasi-reversible oxidation process was observed in the range of  $0 < E/\text{mV} < 165$ . As the introduction of the amide bond in **4** as well as the highly polar environment may influence the redox properties of the dyes, this is in acceptable agreement with the oxidation potentials of the precursors (see above). With respect to the abovementioned reactivity of PTs under oxidizing conditions, the broad signals of the CV curves support the formation of an organic layer containing several species with only slightly different oxidation potentials. We were unable to detect a corresponding oxidation peak for **PT09SBA** using DPV techniques. However, there is a significant reduction process for the as-synthesized **PT09SBA** and the fully reduced organosilica at around  $E = -230 \text{ mV}$ . DPV was also used to evaluate the influence of oxygen in the surrounding medium on the electrochemistry of the phenothiazine dye. The peak at around  $E = -600 \text{ mV}$  is clearly due to the reduction of dissolved  $\text{O}_2$  in the non-deaerated solvent. The intensity of the chromophore reduction peaks decreases in a non-deaerated reaction medium. The presence of  $\text{O}_2$  reduces therefore to some extent the electron density within the organic layer inside the pore channels. The otherwise unexpected electron affinity of the chromophore might be caused by the stabilizing influence of the surrounding  $\text{Na}^+$  ions, which tend to form stabilizing aggregates around the negatively charged arene backbone. This kind of interaction has previously been described in theory for electron rich arenes, *e.g.* 1,3,5-



**Fig. 8** Overlay of the IR spectra of as-synthesized **PT09SBA** (A), after oxidation using  $\text{NOBF}_4$  for 6 h (B), after re-reduction using ascorbic acid (C), and the IR spectrum of **4** before the sol-gel reaction (D). Arrows indicate the areas of the spectrum of the hybrid material that change due to the oxidation of organic residues and the fixation of  $\text{BF}_4^-$ . The insets illustrate the visual appearance of the corresponding **PT09SBA** samples and the luminescence of the fully reduced material.



**Fig. 9** Solid state CV (top) and DPV (bottom) of **PT09SBA** immobilized on a GC electrode immersed in 0.1 M aqueous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution. The arrows indicate the shift of the oxidation peaks with an increasing scanning rate. The second diagram shows the reduction branches of both as-synthesized and fully reduced **PT09SBA**. In both cases, GC was used as the working electrode and a platinum wire as counter electrode. An  $\text{Ag}|\text{AgCl}||3 \text{ M KCl}$  electrode was used as the reference electrode.

triazene,<sup>60</sup> and may well account for the observed reduction peak of the PT species.

## Conclusions

The first dithienylated phenothiazine precursor used in a fluoride catalyzed co-condensation sol-gel process was synthesized and characterized. The large PT chromophore was covalently attached *via* an amide linker inside the channels of a SBA-15 type material with remarkably large pores and thin pore walls, which was prepared using trace amounts  $\text{NH}_4\text{F}$  and a two hour preformation period. Although some hydrolysis of the amide linker took place, a structurally ordered material with a high organic content and a chromophore loading of about 4.0 mol%, corresponding to *ca.* 20 wt% of dye, was obtained. The material shows a complex, at most quasi-reversible, redox behavior, due to the presence of several

organic species inside the pore channels. A strongly acidic reaction medium and the fluoride promoted preformation phase were necessary reaction conditions in order to obtain the structurally stressed **PT09SBA**. In conclusion, we may point out that the pores of this hybrid silica are almost twice as large compared to our previously synthesized carbamate linked systems, whereas the PT content remains at an equally high level.<sup>16</sup> The thin pore walls and the instability of the material in post-synthetic modifications illustrate well the physical limits of organosilica synthesis. As pure inorganic SBA-15 with ultra-large pore sizes of above 10 nm has been reported,<sup>61</sup> it is nevertheless promising to investigate other sol-gel methods involving large PT compounds. Structurally enhanced organosilica could be achieved by co-condensation of an acid stable urea-linked chromophore with silica sources other than TEOS, such as 1,4-bis(triethoxysilyl)-benzene (BTSE) and 1,2-bis-triethoxy-silylethane (BTSE).<sup>62</sup> To obtain better physical

properties of the hybrid silica, it will also be important to further tune the structure formation process by optimizing the fluoride addition and the preformation time. Investigations on the influence of the fluoride concentration and the fluoride source ( $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ) on both the porosity and the wall thickness of SBA-15 in the presence of bulky phenothiazinyl-substituted silanes will be undertaken shortly. The development of hybrid materials with more chemically stable linkers, such as PT modified urea derivatives, will enable us to more exactly probe the cooperative effects that influence the luminescence of the covalently attached dyes. We will also clarify to what extent the presence or absence of alkylammonium species inside the pore channels contributes to the observed electrochemical properties of the material. Experiments to explore the electron conductivity of these new materials in the presence or absence of both stoichiometric and sub-stoichiometric amounts of oxidizing agents as well as the influence of solvent polarity will be carried out in order to gain more information on the electrochemistry of the immobilized chromophores. At higher dye concentrations, the spectroelectrochemistry of a partially oxidized composite might well give valuable insights into how spatially confined the  $\text{PT}^{\bullet+}$  radical cation is inside the material, and how hole-conducting silica with phenothiazines acting as donor-acceptor units can be realized.

## Acknowledgements

We gratefully appreciate experimental introduction to EPR measurements by Dr Reinhard Philipp, TU Kaiserslautern. SEM imaging was done by Mrs Huixin Bao (ECRC, FAU Nürnberg-Erlangen) and Florian Bager (TU Kaiserslautern). Experimental support in the lab was provided by Mr. Agostino Biafora (TU Kaiserslautern). For the Ph. D. fellowship of M. H., we thank the Konrad-Adenauer-Stiftung (KAS).

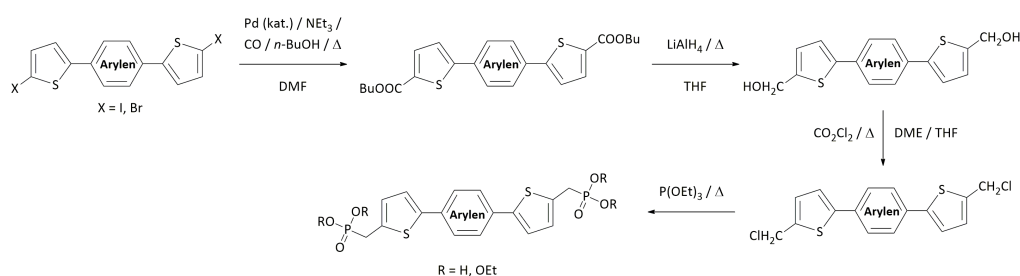
## Notes and references

- 1 A. P. Feinberg and S. H. Snyder, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 1975, **72**, 1899–1903.
- 2 J. L. Emmerson and T. S. Miya, *J. Pharm. Sci.*, 1963, **52**, 411–419.
- 3 A. Mishra, M. K. R. Fischer and P. Bäuerle, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 2474–2499.
- 4 C.-J. Yang, Y. J. Chang, M. Watanabe, Y.-S. Hon and T. J. Chow, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 4040–4049.
- 5 R. Argazzi, C. A. Bignozzi, T. A. Heimer, F. N. Castellano and G. J. Meyer, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 2591–2597.
- 6 W. Tang, T. Kietzke, P. Vemulamada and Z.-K. Chen, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2007, **45**, 5266–5276.
- 7 W. Wu, J. Yang, J. Hua, J. Tang, L. Zhang, Y. Long and H. Tian, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 1772–1779.
- 8 G. Sang, Y. Zou and Y. Li, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 12058–12064.
- 9 A. W. Franz, S. Stoycheva, M. Himmelhaus and T. J. J. Müller, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2010, **6**.
- 10 M. R. Rodrigues and M. G. Neumann, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2001, **39**, 46–55.
- 11 R. J. Owellen and D. W. Donigian, *J. Med. Chem.*, 1972, **15**, 894–898.
- 12 M. Barra, R. W. Redmond, M. T. Allen, G. S. Calabrese, R. Sinta and J. C. Scaiano, *Macromolecules*, 1991, **24**, 4972–4977.
- 13 M. Marszalek, S. Nagane, A. Ichake, R. Humphry-Baker, V. Paul, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 889–894.
- 14 M. Hauck, M. Stolte, J. Schönhaber, H. G. Kuball and T. J. J. Müller, *Chem.–Eur. J.*, 2011, **17**, 9984–9998.
- 15 Z. Zhou, A. W. Franz, S. Bay, B. Sarkar, A. Seifert, P. Yang, A. Wagener, S. Ernst, M. Pagels, T. J. J. Müller and W. R. Thiel, *Chem.–Asian J.*, 2010, **5**, 2001–2015.
- 16 A. W. Franz, Z. Zhou, R. Turdean, A. Wagener, B. Sarkar, M. Hartmann, S. Ernst, W. R. Thiel and T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.*, 2009, 3895–3905.
- 17 M. Hemgesberg, G. Dörr, Y. Schmitt, A. Seifert, Z. Zhou, R. K. Taylor, S. Bay, S. Ernst, M. Gerhards, T. J. J. Müller and W. R. Thiel, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2011, **2**, 284–292.
- 18 P. C. Dwivedi, K. Gurudath Rao, S. N. Bhat and C. N. R. Rao, *Spectrochim. Acta, Part A*, 1975, **31**, 129–135.
- 19 J. E. Bloor, B. R. Gilson, R. J. Haas and C. L. Zirkle, *J. Med. Chem.*, 1970, **13**, 922–925.
- 20 A. Knorr and J. Daub, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2003, **34**, 2664–2666.
- 21 S.-L. Larson, C. M. Elliott and D. F. Kelley, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 2070–2076.
- 22 R. A. Singh, R. Singh and S. M. Verma, *Cryst. Res. Technol.*, 1991, **26**, 201–205.
- 23 M. Hemgesberg, D. M. Ohlmann, Y. Schmitt, M. R. Wolfe, M. K. Müller, B. Erb, Y. Sun, L. J. Gooßen, M. Gerhards and W. R. Thiel, *Eur. J. Org. Chem.*, 2012, **2012**, 2142–2151.
- 24 J. A. Riddick, W. B. Bunger and T. K. Sakano, *Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification*, 4th ed., Wiley: New York, 1986.
- 25 H. H. Lin, S. Y. Su and C. C. Chang, *Org. Biomol. Chem.*, 2009, **7**, 2036–2039.
- 26 J. Sun, Q. Li, G. D. Stucky and D. Zhao, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 275–279.
- 27 H. Gilman and R. O. Ranck, *J. Org. Chem.*, 1958, **23**, 1014–1018.
- 28 E. A. Nodiff and P. N. Craig, *J. Org. Chem.*, 1961, **26**, 824–828.
- 29 C. S. Krämer and T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.*, 2003, **2003**, 3534–3548.
- 30 M. Hauck, J. Schönhaber, A. J. Zuccherro, K. I. Hardcastle, T. J. J. Müller and U. H. F. Bunz, *J. Org. Chem.*, 2007, **72**, 6714–6725.
- 31 A. W. Franz, F. Rominger and T. J. J. Müller, *J. Org. Chem.*, 2008, **73**, 1795–1802.
- 32 M. Sailer, R.-A. Gropeanu and T. J. J. Müller, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 7509–7512.
- 33 E. Wagner, S. Filipek and M. K. Kalinowski, *Monatsh. Chem.*, 1988, **119**, 929–932.
- 34 M. Łapkowski, S. Plewa, A. Stolarczyk, J. Doskocz, J. Sołoducho, J. Cabaj, M. Bartoszek and W. W. Sułkowski, *Electrochim. Acta*, 2008, **53**, 2545–2552.
- 35 H. J. Shine, J. J. Silber, R. J. Bussey and T. Okuyama, *J. Org. Chem.*, 1972, **37**, 2691–2697.

- 36 K. B. Petrushenko, L. V. Klyba, V. I. Smirnov and S. G. Shevchenko, *Russ. Chem. Bull.*, 2001, **50**, 798–804.
- 37 N. G. Connelly and W. E. Geiger, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 877–910.
- 38 A. M. M. Rawashdeh, *Abhath Al-Yarmouk*, 2005, **14**, 195–208.
- 39 L. Wang, A. Reis, A. Seifert, T. Philippi, S. Ernst, M. Jia and W. R. Thiel, *Dalton Trans.*, 2009, 3315–3320.
- 40 P. Schmidt-Winkel, P. Yang, D. I. Margolese, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *Adv. Mater.*, 1999, **11**, 303–307.
- 41 M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko and R. Ryoo, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 1961–1968.
- 42 J. D. Rimer, O. Trofymuk, A. Navrotsky, R. F. Lobo and D. G. Vlachos, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 4189–4197.
- 43 P. Romea, F. Urpí and J. Vilarrasa, *J. Org. Chem.*, 1989, **54**, 3209–3211.
- 44 S.-Y. Chen and S. Cheng, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 3041–3051.
- 45 C.-F. Cheng, W. Zhou, D. Ho Park, J. Klinowski, M. Hargreaves and L. F. J. Gladden, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1997, **93**, 359–363.
- 46 J. P. Thielemann, F. Girgsdies, R. Schlögl and C. Hess, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2011, **2**, 110–118.
- 47 D. J. Kang and B.-S. Bae, *J. Non-Cryst. Solids*, 2008, **354**, 4975–4980.
- 48 M. Lelli, Da. Gajan, A. Lesage, M. A. Caporini, V. Vitzthum, P. Miéville, F. Hérogue, F. Rascón, A. Roussey, C. Thieuleux, M. Boualleg, L. Veyre, G. Bodenhausen, C. Copéret and L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 2104–2107.
- 49 G. T. Kokotailo, C. A. Fyfe, G. C. Gobbi, G. J. Kennedy and C. T. DeSchutter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984, 1208–1210.
- 50 A. Pelizzetti, D. Meisel, W. A. Mulac and P. Neta, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 6954–6959.
- 51 K. Rostkowska, K. Zwierz, A. Rozanski, J. Moniuszko-Jakoniuk and A. Roszczenko, *Pol. J. Environ. Stud.*, 1998, **7**, 321–326.
- 52 J. F. Kerwin Jr, J. R. Lancaster and P. L. J. Feldman, *J. Med. Chem.*, 1995, **38**, 4343–4362.
- 53 B. K. Bandlish and H. J. Shine, *J. Org. Chem.*, 1977, **42**, 561–563.
- 54 Y. Soo Kang, J. A. Jung and L. Kevan, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1998, **94**, 3247–3250.
- 55 F. López Rupérez, J. C. Conesa and J. Soria, *Spectrochim. Acta, Part A*, 1984, **40**, 1021–1024.
- 56 R. Foster and P. Hanson, *Biochim. Biophys. Acta, Biophys. Photosynth.*, 1966, **112**, 482–489.
- 57 I. Jelinek, I. Němcová and P. Rychlovský, *Talanta*, 1991, **38**, 1309–1313.
- 58 E. A. Pasek and D. K. Straub, *Inorg. Chem.*, 1972, **11**, 259–263.
- 59 M. Green, T. A. Kuc and S. H. Taylor, *J. Chem. Soc. A*, 1971, 2334–2337.
- 60 C. Garau, A. Frontera, D. Quiñonero, P. Ballester, A. Costa and P. M. Deyà, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 9423–9427.
- 61 L. Cao, T. Man and M. Kruk, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 1144–1153.
- 62 F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell and M. Fröba, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 3216–3251.

## 4.5 Thiophenhaltige Phosphonate als oberflächenaktive Fluoreszenzmarker

DANK der Möglichkeit, über die zuvor dargelegte C-C-Kupplungschemie größere Mengen an di- und trithienylierten Arylenen bereitzustellen, ergab sich die Möglichkeit zur Kooperation mit Dr. Ezgi Keceli auf dem Gebiet der Oberflächenmodifikation keramischer Nanopartikel. Über eine Heck-Carboalkoxylierung<sup>[52]</sup> konnten die vom Autor dieser Arbeit bereit gestellten Thienyliodide in die korrespondierenden Thiophencarbonsäurebutylester umgewandelt werden. Diese leicht zu isolierenden und aufzureinigenden Verbindungen wurden anschließend in drei Schritten über die Alkohole und Alkylbromide in die entsprechenden Ethylphosphonate umgewandelt. Schema 4.2 fasst die insgesamt vierstufige Reaktionssequenz und die standardmäßig eingesetzten Reaktionsbedingungen zusammen.



**Schema 4.2** Vierstufige Transformation photolumineszierender Thienyliodide in die korrespondierenden Phosphonsäureethylester (Grafik: M. Hemgesberg).

Für die in diesem Abschnitt vorgestellte Publikation wurden drei strukturell unterschiedliche aromatische Verbindungen ausgewählt. Detaillierte Angaben zur Darstellung der jeweiligen Derivate sind dem experimentellen Teil der Veröffentlichung sowie der Dissertationsschrift von Dr. Egi Keceli zu entnehmen. Durch die Auswertung der Beschichtungsversuche mit Hilfe von Fluoreszenz- und MAS-NMR-Messungen wurden folgende Erkenntnisse gewonnen:

- Die lumineszierenden Phosphonate können auf allen untersuchten keramischen Oberflächen, Titania, Alumina bzw. Zirconia, durch kovalente Bindung verankert werden.  $\text{ZrO}_2$  erweist sich als das bei weitem beste Substrat für die Fixierung der organischen Dünnschichten, wie sich mit Hilfe von Elementaranalysen belegen lässt.
- Mit Hilfe von MAS- $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen wurden unterschiedliche Bindungsmotive für zweifach bzw. dreifach funktionalisierte Chromophore gefunden. Während Diphosphonate mit beiden funktionellen Gruppen anbinden, kommt

es bei der vom Triphenylamin abgeleiteten Spezies vermutlich zu einer anisotropen Ausrichtung der Ankergruppen, was zur Verbreiterung der Signale im entsprechenden NMR-Spektrum führt.

- Anhand von Kristallstrukturdaten konnte gezeigt werden, dass Methylsubstituenten am aromatischen Kern einen beträchtlichen Einfluss auf den Diederwinkel zwischen Phenylen- und Thiopheneinheit haben. Derartige Veränderungen in der Geometrie könnten in Lösung das Aggregationsverhalten beeinflussen und so zu veränderten Fluoreszenzeigenschaften des heterogenisierten Farbstoffs führen.
- Die Detektion der adsorbierten Farbstoffe mit Hilfe von Festkörperfluoreszenzspektroskopie gelingt in vereinzelten Fällen, insbesondere für das auf  $ZrO_2$  fixierte, methylsubstituierte Chromophor. In anderen Fällen kommt es zu einer nicht gänzlich über Konzentrationseffekte erkläraren, deutlichen Abschwächung der Emission. Der Nachweis fluoreszierender Beschichtungen auf keramischen Oberflächen erfordert somit möglicherweise eine Anpassung der Markermoleküle unter Beachtung intrinsischer Materialeigenschaften.

Der Anhang der Publikation enthält zudem beispielhaft die Interpretation der 2D-NMR-Spektren der dargestellten thiophenhaltigen Farbstoffe. Da für die übrigen, im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Chromophore keine bemerkenswerten Abweichungen von den in der folgenden Publikation getroffenen Aussagen zu erwarten sind, wurde auf die Aufnahme weiterer 2D-NMR-Datensätze verzichtet.

## Efficient conversion of arylene precursors into photoluminescent phosphonates for surface modification of metal oxides†

Cite this: DOI: 10.1039/c2dt32553e

Ezgi Keceli,<sup>a</sup> Maximilian Hemgesberg,<sup>a</sup> Sarah Bay,<sup>b</sup> Christian Wilhelm,<sup>a</sup> Yu Sun,<sup>a</sup> Stefan Ernst,<sup>a</sup> Thomas J. J. Müller<sup>b</sup> and Werner R. Thiel<sup>\*a</sup>

Three highly fluorescent phosphonates have been prepared in good yields from different arylene bridged 5-iodothiophenes by following an optimized four-step procedure. The compounds have been immobilised on mesoporous zirconia, alumina and titania particles in order to probe their luminescence properties on the surfaces. The organic compounds as well as the obtained hybrid materials have been characterised using liquid phase or MAS NMR spectroscopy, N<sub>2</sub> physisorption measurements, ATR-IR spectroscopy and elemental analysis. The luminescence intensity of the organic molecules was found to be in general much more dependent on the surface used for grafting rather than on the dye loading obtained for different metal oxides powders. The luminescence extinction, which has been detected for all coated TiO<sub>2</sub> samples, is most likely due to the different electronic properties of this semi-conducting support compared to the other surfaces. The method described shows how fluorescent tracers can be easily synthesised and applied in surface analytics after exploring the interaction of the corresponding organophosphonates with several ceramic interfaces.

Received 24th October 2012,  
Accepted 2nd January 2013

DOI: 10.1039/c2dt32553e

www.rsc.org/dalton

### 1. Introduction

Phosphoric and phosphonic acids and their esters are well known for their strong binding properties on many transition metal oxides as well as on ternary ceramics.<sup>1</sup> Organophosphorus coupling molecules, such as monoalkyl or dialkyl phosphoric acids,<sup>2–4</sup> phosphonic acids and phosphinic acids<sup>5,6</sup> and their adsorption behaviour have been thoroughly investigated. Vioux *et al.* explained the anchoring of these acids by the formation of covalent P–O–M bridges *via* condensation of the surface hydroxyl groups with the P–OH groups and *via* complex formation of the phosphoryl oxygen with surface metal ions.<sup>7</sup>

Aside from the acids described above, phosphoric and phosphonic acid esters<sup>6</sup> can also be used as surface active

organyls. In these cases, anchoring occurs by the cleavage of P–O–R groups by the surface hydroxyl groups, which is facilitated by the increased electronegativity of the phosphorus atom due to the phosphoryl oxygen coordination to Lewis acidic surface sites.<sup>7</sup>

Because of the fast and efficient grafting of *e.g.* *n*-alkyl phosphates and phosphonates on oxidic surfaces, these compounds are widely used as coating agents for industrial purposes, such as the spatially confined change of surface polarities for lithography and micro-patterning applications.<sup>8</sup> Thin film coatings of phosphonic and hydroxamic acids on different ceramic surfaces are also suitable for other applications, such as offset printing,<sup>9</sup> ceramic membranes,<sup>10,11</sup> photo-electrochemical cells,<sup>12,13</sup> and adsorbents.<sup>14–16</sup>

The binding ability of surface active organic molecules in general depends on a variety of parameters, such as the type of the anchoring group, the isoelectric point of the ceramic interface<sup>17</sup> and thus, in the case of aqueous reaction media, the pH of the solution used for grafting. For many metal oxides, phosphates and phosphonates are stronger binding groups than sulfonic, hydroxamic and carboxylic acid derivatives.<sup>18</sup> The change in properties inflicted on a surface coated with the first-mentioned compounds is therefore more permanent and more resilient towards mechanical and chemical stress. However, thin layers of organic material are often hard to detect on non-ideal, fractal surfaces. We therefore sought to

<sup>a</sup>Fachbereich Chemie, Technische Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Straße 54, D-67663 Kaiserslautern, Germany. E-mail: thiel@chemie.uni-kl.de; Fax: +49 631 205 4626; Tel: +49 631 205 2752

<sup>b</sup>Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie, Heinrich-Heine-Universität, Universitätsstraße 1, D-40225 Düsseldorf, Germany.

E-mail: thomasjmueller@uni-duesseldorf.de; Fax: +49 211 8114324; Tel: +49 211 8112298

†Electronic supplementary information (ESI) available: Full spectroscopic data of all synthesized compounds, crystal structure data for compounds 1b and 2b. CCDC 907253 (2b) and 907254 (1b). For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c2dt32553e

convert arylene-bridged 5-halothiophenes, which are currently prepared in our group,<sup>19</sup> into their corresponding phosphonic acid ethyl esters. These compounds can be synthesized based on different arylene building blocks, which may carry various functional groups, including redox active and pH sensitive heteroarenes. Therefore, we use these fluorescent compounds as model systems to study and understand the adsorption behaviour of phosphoric and phosphonic acid derivatives in general.

## 2. Experimental section

### 2.1 General

All the chemicals applied in the syntheses were purchased from Sigma-Aldrich Ltd, LivChem, Maybridge or Acros Organics and were used as received. Dry DMF was supplied by Acros Organics, whereas THF, pentane, toluene, Et<sub>2</sub>O and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> were dried prior to use according to standard procedures.<sup>20</sup> Solid-state <sup>31</sup>P CP MAS NMR spectra were recorded on a Bruker Avance III NMR spectrometer with a resonance frequency of 205 MHz for <sup>31</sup>P nuclei. Liquid phase <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and <sup>31</sup>P NMR spectra were recorded on two Bruker Spectrospin devices with resonance frequencies of 400 MHz or 600 MHz for <sup>1</sup>H nuclei, 101 MHz or 151 MHz for <sup>13</sup>C nuclei and 162 MHz or 200 MHz for <sup>31</sup>P nuclei, respectively. The infrared spectra with a resolution of ±4 cm<sup>-1</sup> were recorded using a PerkinElmer FT-ATR IR 1000 spectrometer containing a diamond coated ZnSe-window. X-ray powder diffraction (PXRD) patterns of the silica samples were recorded on a Siemens D5005 instrument using Ni-filtered Cu K<sub>α</sub> radiation (λ = 1.5404 Å), with a step size of 1.00° per min. N<sub>2</sub>-adsorption-desorption isotherms were determined at 77 K by a Quantachrome Autosorb 1 sorption analyzer. Before analysis, the samples were activated *in vacuo* and then the adsorption-desorption procedure was conducted by passing nitrogen into the sample, which was kept under liquid nitrogen. The average pore size of the samples was estimated using the BJH approach based on the Kelvin equation while assuming a cylindrically shaped porous structure. The specific surface areas were calculated by means of the Brunauer-Emmett-Teller (BET) equation in the low relative pressure interval (<0.3) and the pore size distribution curves were analyzed with the adsorption branch by the BJH method. The solid state fluorescence data were recorded from thin films on a Perkin-Elmer LS55 with a step width of 0.5 nm. All thin film powder samples were prepared from a DCM suspension or solution by evaporation of the solvent on a glass substrate.

### 2.2 X-ray structure analyses

Crystal data and refinement parameters for compounds **1b** and **2b** are summarised in the ESI.† The structures were solved by direct methods (SHELXS97), completed by subsequent difference Fourier syntheses, and refined by full-matrix least-squares procedures. For both structures, a semi-empirical absorption correction (Multiscan) was carried out. All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement

parameters. All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

### 2.3 Starting materials

1,4-Bis(5-iodothiophen-2-yl)benzene (**1a**), 5,5'-(2,5-dimethyl-1,4-phenylene)bis(2-iodothiophene) (**2a**) and tris(4-(5-iodothiophen-2-yl)phenyl)amine (**3a**) were synthesized in two steps *via* Suzuki cross coupling and subsequent Wohl-Ziegler iodination from *p*-dibromobenzene, 2,5-diiodo-1,4-xylene and tris(4-iodophenyl)amine, respectively. All spectroscopic data regarding the starting materials have been provided along with the standard procedure recently developed by our group.<sup>19</sup>

### 2.4 Synthesis of the target compounds

Detailed information regarding the syntheses and the spectroscopic data for all compounds given below can be found in the ESI.†

**Carboalkylations.** The above-mentioned bis- or tris-(5-iodothiophen-2-yl)arenes were suspended in anhydrous DMF under a nitrogen atmosphere. PPh<sub>3</sub>, anhydrous *n*-butanol and NEt<sub>3</sub> were added to the mixtures. After addition of Pd(OAc)<sub>2</sub>, the autoclave was closed and pressurized with 15 bar of CO. The reaction was stirred at 100 °C for 30 h. After releasing the CO pressure, the reaction mixtures were filtered over celite®. Water was added to the filtrate to precipitate the products. The resulting crystals were collected by filtration.

**Ester reduction with LiAlH<sub>4</sub>.** Solutions of the esters in anhydrous THF were added dropwise to a suspension of LiAlH<sub>4</sub> in anhydrous THF under a nitrogen atmosphere. The reaction mixtures were refluxed overnight. After cooling to room temperature, deionised water was added. The mixtures were poured into an aqueous 10% HCl solution and stirred for 5 h. The resulting precipitates were filtered off, washed with small amounts of CHCl<sub>3</sub> and dried under ambient conditions. In the case of **2c**, the aqueous phase was extracted with DCM. The organic phase was separated, dried over NaSO<sub>4</sub> and evaporated to dryness to give crude **2c** as an oily residue. The oil was treated with pentane to give a yellow precipitate, which was filtered off and dried under ambient conditions.

**Conversion into the methylenyl chlorides.** Solutions of oxalylic chloride in anhydrous THF were cooled down to 0 °C and equimolar amounts of anhydrous DMF were added dropwise. The reaction mixtures were warmed up slowly and stirred at room temperature for an additional 15 min. Subsequently, the solutions were again cooled down to 0 °C, the alcohols were added and the solutions were stirred overnight at room temperature. After removing the volatiles *in vacuo*, H<sub>2</sub>O was added and the resulting precipitates were filtered off, washed with H<sub>2</sub>O and dried under ambient conditions.

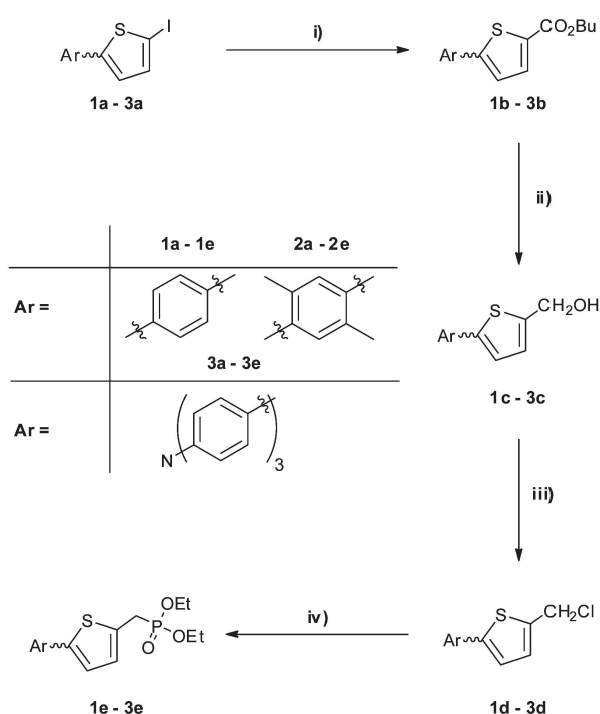
**Michaelis-Arbuzov reactions.** The chlorides were placed in a dry Schlenk tube, P(OEt)<sub>3</sub> was added and the reaction media were heated to 120 °C for 72 h with continuous stirring. All volatiles were removed under vacuum and the remaining solids were washed several times with *n*-pentane and dried in ambient conditions.



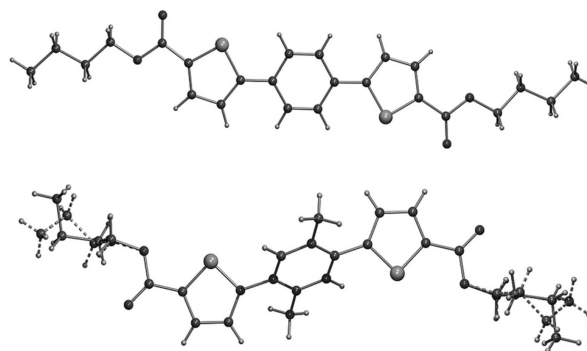
### 3. Results and discussion

#### 3.1 Synthesis of the organophosphonates

In order to develop a generally applicable procedure for our starting materials, we established a four step synthesis route leading to the target compounds **1e** to **3e** (Scheme 1). In the first step, the 5-thienyl iodides **1a** to **3a** were converted to their corresponding *n*-butyl esters by a Pd catalysed carboalkoxylation originally developed by Heck *et al.*<sup>21</sup> It is further known from the literature that different palladium complexes, such as dihalo- or haloarylbis(triphenylphosphino)palladium(II) complexes can be used for this type of reaction.<sup>21</sup> Using palladium acetate as the catalyst, the addition of triphenylphosphine can lead to identical activities. Excess triphenylphosphine results in an acceleration of the CO insertion. For this reason, palladium acetate was the preferred precatalyst and three equivalents of triphenylphosphine were added to the reaction medium. The reduction of palladium(II) acetate was performed by carbon monoxide. Due to the low solubility of the thienyl compounds, *n*-butanol was used to obtain a longer chain ester to overcome the solubility problem for the following step. In the first attempts, carbon monoxide was passed through the reaction medium with a continuous flow for 30 h at 100 °C. The NMR analysis showed that a mixture of the ester and the starting material was obtained at the end of the reaction. Increasing the reaction time and the amount of the reactants did not increase the conversion. The reason for incomplete



**Scheme 1** Overview of the synthesis leading to the arylene bridged thienyl-methyl phosphonic acid esters **1e–3e**. (i) CO (15 bar), <sup>n</sup>ButOH, Pd(OAc)<sub>2</sub>/PPh<sub>3</sub> (1 : 3, cat.), NEt<sub>3</sub>, DMF, 100 °C, 30 h, (ii) LiAlH<sub>4</sub>, THF, 65 °C, 16 h, (iii) C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, DMF, THF, 80 °C, 8 h, (iv) P(OEt)<sub>3</sub>, neat, 120 °C, **3d**.



**Fig. 1** Solid state structures of **1b** (top) and **2b** (bottom) determined by X-ray single crystal diffraction.

reaction was attributed to the insufficient carbon monoxide interaction with the catalyst. Therefore, a constant pressure of carbon monoxide was applied by performing the reaction in a stainless steel autoclave. After the optimization of the reaction conditions, NMR and IR spectroscopy as well as elemental analysis confirmed that the target esters **1b** to **3b** were successfully synthesized in good yield.

Crystals suitable for X-ray structure determination were obtained from concentrated solutions of the esters **1b** and **2b** in DMF (Fig. 1). As expected, **1b** shows a highly planar molecular structure in the solid state, whereas ester **2b** exhibits increased dihedral angles of 48.7° and 51.3°, respectively, between the thiophene moieties and the *p*-xylylene core. In spite of some dihedral twisting, all three starting compounds and their derivatives may be regarded as enlarged  $\pi$ -systems, which is also obvious regarding their intense yellow to orange colour and their blue to green photoluminescence under UV light. The absorption and emission properties of the compounds presented herein are essentially the same as the ones of the unsubstituted chromophores, which has already been discussed in detail elsewhere.<sup>19</sup>

The reduction of the ester **1b** was originally carried out using NaBH<sub>4</sub> as the reducing agent.<sup>22</sup> THF was the preferred solvent because of the low solubility of **1b** in Et<sub>2</sub>O. Moreover, the reaction medium was heated because of the low reactivity of the esters compared to aldehydes and ketones.<sup>23</sup> However, almost no conversion was observed. When LiAlH<sub>4</sub> was applied under similar reaction conditions, the resulting precipitate was treated with an aqueous K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution to give the desired raw product. According to the elemental analysis data, the formed salts could not be completely removed from the product after the initial workup. Finally, treating the raw product with a 10% HCl solution led to good yields of the target alcohols **1c** to **3c**. In the synthesis of **2c**, extraction of the aqueous phase with dichloromethane was required, since during the treatment with the HCl solution, no precipitation was observed. After the extraction, the removal of dichloromethane resulted in an oily product. The addition of pentane to the oily material led to precipitation of the desired alcohol as a yellow solid.

For the conversion of the alcohols to the chlorides, the most common method reported is the usage of thionyl chloride.<sup>24</sup> The alcohol derivatives **1c** to **3c** were thus reacted with thionyl chloride according to a procedure known from the literature.<sup>25</sup> Prior to use, the  $\text{SOCl}_2$  was freshly distilled. However, only low yields of 30–40% were obtained. Increasing the reaction time and using different amounts of thionyl chloride did not increase the yields. According to elemental analysis, the chlorosulfite derivatives formed in the first step of the reaction could not be transformed into the target chlorides. Triethylamine or pyridine was subsequently used to neutralise free HCl in solution and thus promote the reaction.<sup>26</sup> However, neither one of the tertiary amines could change the obtained results. To overcome the above-mentioned problems,  $\text{SOCl}_2$  was replaced by oxalyl chloride, which is mainly used in the synthesis of carboxylic acid chlorides. Following a method published by Fraser *et al.*,<sup>27</sup> the reaction was performed using THF as the solvent and DMF as the stoichiometric preformation agent.<sup>28,29</sup>

The phosphonate derivatives were synthesized *via* the well-known Michaelis–Arbuzov rearrangement with  $\text{P}(\text{OEt})_3$  as the initial organophosphorus compound.<sup>30</sup> Using boiling benzene as the reaction medium, the desired phosphonates **1e** to **3e** were obtained after two days in the presence of 15 equiv. of triethyl phosphite per chlorine atom in rather poor yields of 30–40%. An increase in the temperature to 120 °C for 3 days in the presence of neat phosphite led to improved yields of 50–55%. After the reaction, the obtained solids were washed several times with pentane in order to remove the unreacted triethylphosphite and the side product triethylphosphate. Only in the case of **3e**, the triethyl phosphate could not be completely separated from the product according to  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy (*cf.* Fig. 2), which might be due to the trapping of some phosphate by non-covalent interactions with *e.g.* the amino group of the target compound.

Comparing the  $^1\text{H}$  NMR data of the synthesized compounds, we found that the chemical shift of especially the thiophene proton in 4-position (H4) may vary significantly according to the neighbouring substituent ( $\text{ESI}^+$ ). While the signal shifts to a higher field ( $\delta = 6.97$  ppm) for alcohol **1c** and the phosphonate **1e**, almost the same shifts are observed for the parent iodide **1a** and the methylenyl chloride **1d** ( $\delta = 7.22$  ppm). There is an even larger solvent effect on the positions of the thiophene protons in general. Measuring in  $\text{DMSO-d}_6$ , the H4-signal is always found at higher fields than the H3-signal. In contrast, measuring the ester **1b** in  $\text{CDCl}_3$ , a strong downshift of the corresponding H4-peak of at least  $\Delta\delta = 0.55$  ppm to  $\delta = 7.76$  ppm is detected. This strong dependence on solvent polarity is observed for all esters **1b** to **3b**, and also holds true for the shift of the corresponding signals in the  $^{13}\text{C}$  NMR spectra. It is therefore most likely a characteristic feature of all our thiophene substituted dyes. The  $^1\text{H}$  NMR singlet of the methylene protons appears at values of around  $\delta = 4.62$  for the alcohols and, more downshifted, at around  $\delta = 5.07$  ppm for the chlorides, respectively. This is due to the increased electron withdrawing character of the chloro substituent

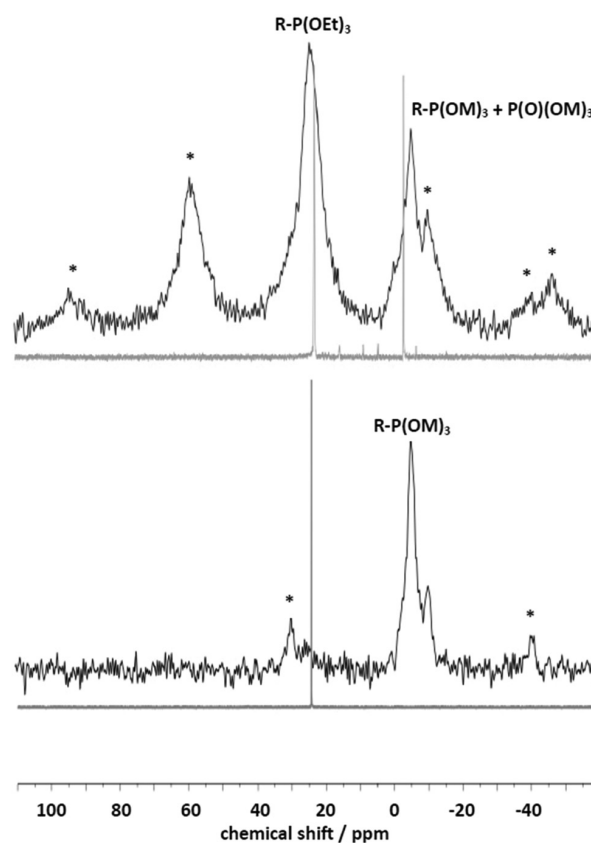


Fig. 2 Comparison of the  $^{31}\text{P}$  CP MAS NMR of **1e** (bottom) and **3e** (top) grafted on  $\text{ZrO}_2$  nanoparticles. The liquid phase  $^{31}\text{P}$  NMR spectra of the precursors in  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz) are given as an overlay to each of the CP MAS spectra.

compared to the hydroxyl group. For the phosphonates, the methylene signal splits into a doublet at around  $\delta = 3.52$  ppm due to the phosphorus–hydrogen coupling, with  $J$ -values of  $^2J_{\text{PH}} \approx 20.8$  Hz.

Regarding the IR spectra of the dyes, the vibrational bands of the functional groups are mostly found in their corresponding regions as expected ( $\text{C}=\text{O}$  of the esters:  $\tilde{\nu} \approx 1700$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{R}-\text{OH}$ :  $\tilde{\nu} \approx 3270$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{P}-\text{O}$ -alkyl stretching:  $\tilde{\nu} \approx 1020$   $\text{cm}^{-1}$ ). Remarkably, the spectrum of the amino alcohol **3c** does not show the otherwise strong  $-\text{OH}$  vibrational band, which might point towards intra- or, preferably, intermolecular H-bond interactions in the solid state.

Table 1 summarises the yields of every reaction step for the three thien-2-yl substituted arenes. The overall yields of the target compounds are 36%, 31% and 26% for compounds **1e**, **2e** and **3e**, respectively. Following our optimised reaction procedures, these yields are up to now only limited by the product loss *via* the Arbuzov rearrangement. Experiments to eventually overcome this problem are under way.

### 3.2 Surface modification and analysis

Surface modification of the metal oxides ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) was performed by grafting **1e**, **2e** and **3e** on the commercially

**Table 1** Overview of the yields for every reaction step in the synthesis of compounds **1e** to **3e**. All yields are isolated

Step (i)		Step (ii)	
Compound	Yield (%)	Compound	Yield (%)
<b>1b</b>	81	<b>1c</b>	93
<b>2b</b>	81	<b>2c</b>	89
<b>3b</b>	82	<b>3c</b>	70
Step (iii)		Step (iv)	
Compound	Yield (%)	Compound	Yield (%)
<b>1d</b>	89	<b>1e</b>	54
<b>2d</b>	84	<b>2e</b>	51
<b>3d</b>	81	<b>3e</b>	55

available supports (EVONIK, Alfa Aesar). It is known that the reaction conditions, such as concentration, temperature and solvent, affect the surface modification, which may result in a dissolution-precipitation process instead of the desired surface modification.<sup>7</sup> Therefore, two different reaction conditions were tried in order to obtain an optimal heterogenisation.

First experiments were performed for ZrO<sub>2</sub> using **1e** as the coupling molecule. In the first set of experiments, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was used as a solvent and the reaction was performed at room temperature. In another experimental setup, harsher conditions were applied using boiling CHCl<sub>3</sub>. In both cases, **1e** was dissolved and the metal oxide was added afterwards. After 24 h, the obtained solids were washed with dichloromethane, methanol and diethyl ether in order to remove unreacted coupling molecules and dried at ambient pressure for 10 h at 50 °C.

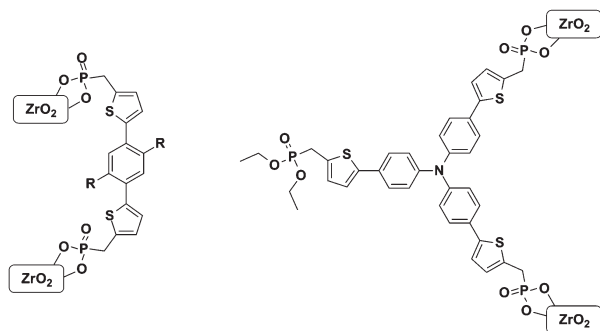
The elemental analysis data revealed successful grafting under both conditions, however, the reactions performed at room temperature resulted in a better loading. Therefore, all following reactions were performed at room temperature using dichloromethane. We determined the loading (*B*), which can be defined as the amount of immobilization of phosphonic esters per gram of the metal oxide according to the formula  $B = P_x / (A_x n_x)$ . *B* represents the amount of immobilized molecule per gram of modified material, whereas *P<sub>x</sub>* is the percentage of the element X in the immobilized molecule on the modified material found in elemental analysis. *A<sub>x</sub>* is the relative atomic weight of element X in mol g<sup>-1</sup>, and *n<sub>x</sub>* is the number of atoms in the immobilized compound. In order to obtain the loading of the hybrid materials, the sulphur percentage was used for the calculations. For all surfaces **1e**@M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, **2e**@M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> and **3e**@M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, the expected elemental compositions were observed. Table 2 gives an overview of the different loadings for each of the coated zirconia, alumina and titania samples. Since the highest loading of the phosphonates was in general obtained on the ZrO<sub>2</sub> surface as expected, we chose to more closely investigate these systems in order to evaluate their potential in analytic applications. Further characterization of the materials was therefore done by <sup>31</sup>P CP MAS NMR and ATR-IR spectroscopy.

**Table 2** Overview of the CHNS data and loadings obtained for ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and TiO<sub>2</sub> particles coated with phosphonates **1e** to **3e**

	ZrO <sub>2</sub>					
	CHNS found (%)			Loading (mmol g <sup>-1</sup> )		
	<b>1e</b>	<b>2e</b>	<b>3e</b>	<b>1e</b>	<b>2e</b>	<b>3e</b>
C	1.01	1.09	1.56	0.12	0.07	0.08
H	0.60	0.48	0.56			
N	—	—	0.11			
S	0.76	0.45	0.75			
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
	CHNS found (%)			Loading (mmol g <sup>-1</sup> )		
	<b>1e</b>	<b>2e</b>	<b>3e</b>	<b>1e</b>	<b>2e</b>	<b>3e</b>
C	1.04	1.08	1.64	0.06	0.05	0.04
H	0.75	0.85	0.76			
N	—	—	0.24			
S	0.37	0.31	0.35			
	TiO <sub>2</sub>					
	CHNS found (%)			Loading (mmol g <sup>-1</sup> )		
	<b>1e</b>	<b>2e</b>	<b>3e</b>	<b>1e</b>	<b>2e</b>	<b>3e</b>
C	0.79	1.03	1.31	0.07	0.06	0.03
H	0.39	0.39	0.56			
N	—	—	0.12			
S	0.42	0.38	0.33			

Fig. 2 shows the proton decoupled <sup>31</sup>P NMR spectra of precursors **1e** and **3e** and the signals obtained for the corresponding ZrO<sub>2</sub> samples coated with these species. No unreacted P(OEt)<sub>3</sub> ( $\delta = 140$  ppm)<sup>31</sup> remains in solution after workup, while the peak at around  $\delta = -1$  ppm in the spectrum of **3e** suggests the presence of OP(OEt)<sub>3</sub>. In the <sup>31</sup>P MAS NMR spectrum of **1e**@ZrO<sub>2</sub>, no significant peak for the free phosphonate at around  $\delta = 24.4$  ppm can be found. Instead, a strong signal at  $\delta = -4$  ppm emerges. This is in acceptable agreement with the values for covalent M–O–P bonds formed during the grafting process that have been observed in other surface modification studies at  $\delta = 7$ –8 ppm.<sup>2</sup> We attribute the smaller peak at  $\delta = -8.5$  ppm to the occurrence of different binding motives on the surface, such as R–P(OM)<sub>2</sub>(OEt). In contrast to the unambiguous spectra of **1e**@ZrO<sub>2</sub>, the <sup>31</sup>P CP MAS NMR spectrum of **3e**@ZrO<sub>2</sub> features two resonances. Again, the broad peak at  $\delta = 24.6$  ppm is assigned to the free phosphonate groups of the organic compound,<sup>32</sup> whereas the peak at  $\delta = -5$  ppm can be attributed to the bulk metal phosphonate.<sup>2</sup> All other resonances are rotational side bands originating from either one of the phosphorus signals, which may also partially overlap with the phosphate side peak described above.

A possible explanation for the appearance of two resonances may be deduced from the structural differences between **1e/2e** and **3e**, respectively. The C<sub>3</sub> symmetric **3e** contains three potentially equivalent anchoring groups which may attach the molecule to the surface. However, due to the

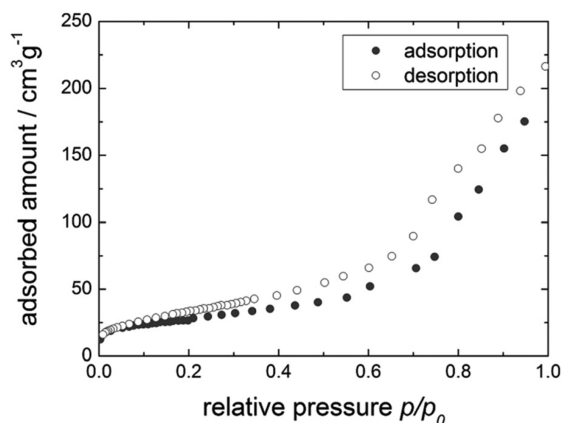


**Fig. 3** Schematic examples of different binding modes for phosphonates **1e/2e** and **3e**, respectively, on  $\text{ZrO}_2$  surfaces.

trigonal orientation of the phosphonate groups towards each other and the rather rigid arene backbone of the molecule, one of the phosphonate moieties most likely points away from the surface, thus remaining unbound (Fig. 3). The large rotational sidebands found in the  $^{31}\text{P}$  CP MAS spectrum of **3e@ZrO<sub>2</sub>** correlate well with this hypothesis, as a strong anisotropy of the grafted compound would result in such a signal pattern.<sup>33</sup> Triethyl phosphate, which was not separated from **3e** prior to the grafting, may as well bind to the surface of the  $\text{ZrO}_2$  but cannot be quantified separately in the NMR spectrum. The competition between the two phosphorus species further reduces the binding capacity of the fluorophore. In contrast, the comparatively high loading of **1e@ZrO<sub>2</sub>** is partially caused by the strong  $\pi$ -stacking interactions of this highly planar chromophore, which decrease the solubility of the compound and make it readily available for the grafting process in the presence of a suitable surface. The different properties of the phosphonates in solution and their molecular structure thus lead to an increased loading in the order of  $2\text{e@ZrO}_2 < 3\text{e@ZrO}_2 \ll 1\text{e@ZrO}_2$ , which has been determined *via* CHNS analysis.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  surfaces did not only reveal lower grafting yields but also exhibited a significantly reduced affinity to the amino derivative **3e**.

Nitrogen adsorption measurements were used to determine the BET surface areas. Before the measurements, the samples were activated at  $100^\circ\text{C}$  for 72 h. All three modified  $\text{ZrO}_2$  surfaces showed Type IV isotherms, one of which is shown in Fig. 4. A hysteresis was observed at  $0.3 < p < 0.9$  in all isotherms which is typical of the mesoporous materials.<sup>34</sup> The BET surface areas for **1e@ZrO<sub>2</sub>**, **2e@ZrO<sub>2</sub>** and **3e@ZrO<sub>2</sub>** were found to be between  $90$  and  $100\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ , which was in good agreement with the values obtained for the uncoated powders. In general the coating process did not significantly decrease the BET surface areas of any sample (Table 3).

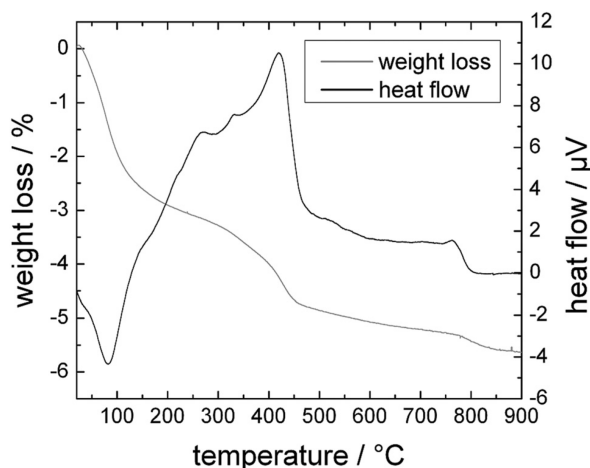
TGA measurements were performed to determine the thermal stability of the hybrid materials. For this purpose, samples of **1e** on the different surfaces were used. The measurements show that all three samples **1e@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, **1e@TiO<sub>2</sub>** and **1e@ZrO<sub>2</sub>** are stable up to  $200^\circ\text{C}$  (Fig. 5). A slow decomposition of the organic residues takes place in the



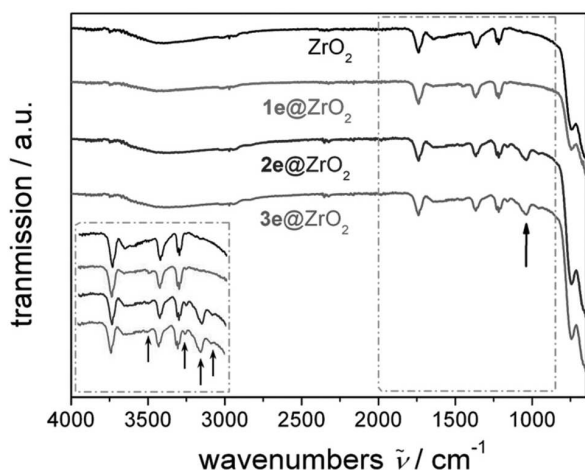
**Fig. 4**  $\text{N}_2$  adsorption and desorption isotherms for mesoporous  $\text{ZrO}_2$  coated with **1e**.

**Table 3** BET surface areas of the different ceramic powders before and after the grafting process

Uncoated ( $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$ )	$\text{ZrO}_2$	Coated ( $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$ )
93	<b>1e</b>	96
	<b>2e</b>	105
	<b>3e</b>	91
Uncoated ( $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$ )	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Coated ( $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$ )
160	<b>1e</b>	125
	<b>2e</b>	150
	<b>3e</b>	125
Uncoated ( $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$ )	$\text{TiO}_2$	Coated ( $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$ )
111	<b>1e</b>	105
	<b>2e</b>	105
	<b>3e</b>	105



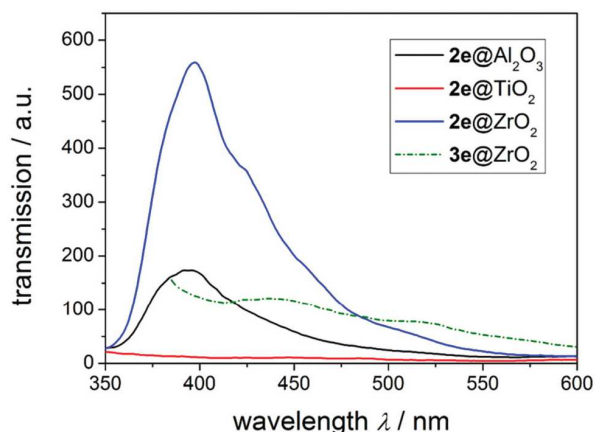
**Fig. 5** Thermogravimetric analysis of **1e@ZrO<sub>2</sub>**. The loss of about 1.5 wt% organic content at temperatures between  $200^\circ\text{C}$  and  $450^\circ\text{C}$  has been found to be a characteristic of all phosphonate coatings.



**Fig. 6** Comparison of the ATR-IR spectra of coated and neat  $\text{ZrO}_2$  samples. The inset shows an enlarged part of the spectra between  $\tilde{\nu} = 2000 \text{ cm}^{-1}$  and  $\tilde{\nu} = 850 \text{ cm}^{-1}$ . Arrows point towards those peaks that indicate the phosphonate coating and are therefore not present in the spectrum of neat  $\text{ZrO}_2$ .

region between 200 and 800 °C, with most of the material being burnt at temperatures of up to 450 °C.

Fig. 6 shows the infrared spectra of the zirconia samples before and after surface modification. All distinct vibrational bands of the metal oxide surface remain the same after the modification with the phosphonates. The emerging absorption at  $\tilde{\nu} = 1023 \text{ cm}^{-1}$  in the spectra of  $2\text{e@ZrO}_2$  and  $3\text{e@ZrO}_2$  can be attributed to the P–O stretching vibration,<sup>2</sup> which is the most prominent vibrational mode for phosphorus containing compounds. The presence of a P–O absorption band therefore clearly indicates the presence of an organic thin film on the surface. Although the successful grafting of  $1\text{e}$  on  $\text{ZrO}_2$  was unambiguously verified by  $^{31}\text{P}$  MAS NMR spectroscopy as illustrated above, there is no P–O absorption peak in the corresponding IR spectrum. This might be due to the quantitative conversion of the P–O–alkyl bonds into the much more far-IR shifted P–O–metal bonds,<sup>35</sup> which is also supported by the comparison of the  $^{31}\text{P}$  CP MAS NMR spectra given in Fig. 2. We may therefore conclude that only in the case of partially remaining free phosphonic acid ester groups, the P–O–alkyl stretching mode can be observed in the common IR range. Another characteristic, yet comparatively weak absorption, the P=O stretching mode, is most likely not to be observed due to the overlap with the  $\text{ZrO}_2$  background at around  $\tilde{\nu} = 1380\text{--}1390 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>34</sup> In order to verify the luminescence properties of the heterogenised compounds, we carried out solid state fluorescence experiments at excitation wavelengths of  $\lambda_{\text{ex.}} = 325 \text{ nm}$  or  $\lambda_{\text{ex.}} = 365 \text{ nm}$ , depending on the absorption maxima of the dyes. While all three organic chromophores exhibit very strong luminescence in solution,<sup>19</sup> the solid state spectra reveal quite a different behaviour of the hybrid materials. Comparatively intense emissions were found only for the  $2\text{e@ZrO}_2$ ,  $2\text{e@Al}_2\text{O}_3$  and  $3\text{e@ZrO}_2$  samples (Fig. 7), whereas all  $\text{TiO}_2$  surfaces completely suppressed any fluorescence emission. This emission quenching is most likely



**Fig. 7** Solid state emission of  $2\text{e}$  grafted on three different ceramic surfaces ( $\lambda_{\text{ex.}} = 325 \text{ nm}$ , solid curves). The dotted curve represents the emission spectrum of  $3\text{e@ZrO}_2$ , excited at  $\lambda_{\text{ex.}} = 365 \text{ nm}$ . The most intense emission of  $3\text{e}$  is thus not represented in the spectrum due to the background signal of the light source. Due to the weak emission intensity of  $1\text{e@ZrO}_2$ , the spectrum is not shown in the diagram. The light emission of the above-mentioned samples did not fade away even after extensive washing with solvents of different polarity, so we effectively ruled out physisorbed species to be responsible for the given results, which are discussed above.

caused by the electronic properties of the titania particles. As  $\text{TiO}_2$  is an efficient photoactive catalyst and semiconductor, non radiative relaxation of the excited organic species may be favourable when in close contact with this surface, as it has equally been reported for gold nanoparticles.<sup>36</sup> Remarkably, there is also a significant difference in the luminescence intensities of  $2\text{e@Al}_2\text{O}_3$  and  $2\text{e@ZrO}_2$ , which can hardly be explained with the slightly different loading of the chromophore on the two samples. Since it is known that the polarity of the environment surrounding a surface bound dye molecule may influence its emission properties,<sup>37</sup> we must take into account similar effects originating from the different nature of the zirconia and alumina surfaces.  $1\text{e}$  and  $2\text{e}$ , on the other hand, differ from each other only by the presence of two methyl groups, but featured completely different luminescence intensities. The efficiency of the light absorption and re-emission therefore again depends on the structural properties of these otherwise rather simple aromatic compounds. Taking into account that any given ideal surface may expose about  $5 \times 10^{14}$  binding sites per square centimetre in the case of a closely packed monolayer,<sup>38</sup> we were able to estimate the overall coverage of the nanoparticles surface with our fluorescent phosphonates from the BET and CHNS data of the hybrid materials. Assuming a mean available surface area of roughly  $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , we calculated the number of available binding sites to be in the range of  $5 \times 10^{20}$  and the loading to be in the range of  $1.8$  to  $7.2 \times 10^{19}$  molecules per gram of coated nanoparticles. This indicates that, even though neither the surface nor the organic layer on top of it may be considered ideal, a very thin coating of the metal oxide particles was achieved. As the number of the available surface binding sites exceeds the one of the grafted chromophores at least by a

factor of ten, the intermolecular distances between the chromophores on the surface should clearly be in the range of nanometres rather than the 4.4 Å observed for, e.g., self-assembled monolayers of alkyl silanes.<sup>39</sup> Nevertheless, aggregation of the dye molecules *via e.g.*  $\pi$ -bonding interactions cannot be ruled out completely. The fluorescence emissions of the coated particles, which have qualitatively been observed to be weaker than those of the neat chromophores in solution,<sup>19</sup> may therefore be influenced not only by the surface polarity and the chromophore structure but also by concentration-dependent effects inside the organic thin film. It will be of future interest to evaluate the correlation between different grafting conditions, the amount of heterogenised organic material, and the luminescence intensities of the hybrid compounds.

#### 4. Conclusions

We have presented an easy and largely applicable route towards fluorescent phosphonates for surface modification of transition and main group metal oxides. Due to their binding properties, these phosphonates are especially suitable for grafting on ZrO<sub>2</sub> under very mild conditions. It has been demonstrated how the photoluminescence of the organic species could be used to evaluate the interaction with the ceramic substrate using solid state emission spectroscopy. The xylene derived phosphonate **2e** and, to a certain extent, the triphenylamino bridged phosphonate **3e** have proven to be useful in the fluorescence labelling of bulk zirconia and alumina surfaces. We may point out that, in order to select a photoluminescent marker for a given ceramic surface, one has to take into account the polarity and partial charge of the surface as much as the structure of the fluorophore, which all may strongly affect the performance in analytical and sensing applications. The reproducibly high yields in the synthesis of the new phosphonates and their facile heterogenisation will enable us to use them for a variety of applications, including tracing of enzyme separation using core-shell nanoparticles. With respect to our UV/Vis studies on thiophene substituted aryls, we are currently making efforts to make similar phosphonates available, which may carry a variety of functional groups suitable for analytic purposes. Moreover, it will be our goal to increase the loading of the ceramic particles by using more strongly binding free phosphonic acids. Once we achieve a reproducible grafting of the acids as well, we will further investigate concentration-dependent emission properties and surface-related quenching effects in order to tailor our coatings and thus improve their performance in defined applications.

#### Notes and references

- 1 R. Hofer, M. Textor and N. D. Spencer, *Langmuir*, 2001, **17**, 4014.
- 2 W. Gao, L. Dickinson, C. Grozinger, F. G. Morin and L. Reven, *Langmuir*, 1996, **12**, 6429.
- 3 J. G. van Alsten, *Langmuir*, 1999, **15**, 7605.
- 4 E. S. Gawalt, M. J. Avaltroni, N. Koch and J. Schwartz, *Langmuir*, 2001, **17**, 5736.
- 5 P. H. Mutin, G. Guerrero and A. Vioux, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 3761.
- 6 G. Guerrero, H. P. Mutin and A. Vioux, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 4367.
- 7 A. Vioux, J. Le Bideau, P. H. Mutin and D. Leclercq, *New Aspects in Phosphorus Chemistry IV*, Springer, 2004.
- 8 A. M. Massari, R. W. Gurney, M. D. Wightman, C.-H. K. Huang, S. B. T. Nguyen and J. T. Hupp, *Polyhedron*, 2003, **22**, 3065.
- 9 M. Hemgesberg, S. Schütz, C. Müller, M. Schlörholz, H. Latzel, Y. Sun, C. Ziegler and W. R. Thiel, *Appl. Surf. Sci.*, 2012, **259**, 406.
- 10 J. Randon and R. Paterson, *J. Membr. Sci.*, 1997, **134**, 219.
- 11 J. Caro, M. Noack and P. Kölsch, *Microporous Mesoporous Mater.*, 1998, **22**, 321.
- 12 S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, F. P. Rotzinger, R. Humphry-Baker, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, V. Shklover and T. Haibach, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 5937.
- 13 P. Bonhôte, J. E. Moser, R. Humphry-Baker, N. Vlachopoulos, S. M. Zakeeruddin, L. Walder and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 1324.
- 14 E. Laiti and L.-O. Öhman, *J. Colloid Interface Sci.*, 1996, **183**, 441.
- 15 E. Laiti, L.-O. Öhman, J. Nordin and S. Sjöberg, *J. Colloid Interface Sci.*, 1995, **175**, 230.
- 16 E. Laiti, P. Persson and L.-O. Öhman, *Langmuir*, 1996, **12**, 2969.
- 17 D. M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor and P. Thomsen, *Titanium in Medicine*, Springer, 2001.
- 18 Y. Sahoo, H. Pizem, T. Fried, D. Golodnitsky, L. Burstein, C. N. Sukeik and G. Markovich, *Langmuir*, 2001, **17**, 7907.
- 19 M. Hemgesberg, D. M. Ohlmann, Y. Schmitt, M. R. Wolfe, M. K. Müller, B. Erb, Y. Sun, L. J. Gooßen, M. Gerhards and W. R. Thiel, *Eur. J. Org. Chem.*, 2012, 2142.
- 20 J. A. Riddick, W. B. Bunger and T. K. Sakano, *Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification*, Wiley, 4th edn, 1986.
- 21 A. Schoenberg, I. Bartoletti and R. F. Heck, *J. Org. Chem.*, 1974, **39**, 3318.
- 22 R. V. J. Chari and J. W. Kozarich, *J. Org. Chem.*, 1982, **47**, 2355.
- 23 J. Magano and J. R. Dunetz, *Org. Process Res. Dev.*, 2012, **16**, 1156.
- 24 A. F. Mironov, V. D. Rumyantseva and O. N. Ponamoreva, *Mendeleev Commun.*, 1998, **8**, 187.
- 25 B. H. Lipshutz, S. K. Kim, P. Mollard, P. A. Blomgren and K. L. Stevens, *Tetrahedron*, 1998, **54**, 6999.
- 26 P. J. Daughenbaugh and J. B. Allison, *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 3665.

- 27 J. E. Collins, J. J. Lamba, J. C. Love, J. E. McAlvin, C. Ng, B. P. Peters, X. Wu and C. L. Fraser, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 2020.
- 28 A. Serieys, C. Botuha, F. Chemla, F. Ferreira and A. Pérez-Luna, *Tetrahedron Lett.*, 2008, **49**, 5322.
- 29 B. Lunelli, *Tetrahedron Lett.*, 2007, **48**, 3595.
- 30 S. D. Taylor, C. C. Kotoris, A. N. Dinaut and M.-J. Chen, *Tetrahedron*, 1998, **54**, 1691.
- 31 C. M. Mikulski, N. M. Karayannis, M. J. Strocko, L. L. Pytlewski and M. M. Labes, *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 2053.
- 32 S. Pawsey, K. Yach and L. Reven, *Langmuir*, 2002, **18**, 5205.
- 33 M. J. Duer, *Introduction to Solid-State NMR Spectroscopy*, Wiley, 2004.
- 34 K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemieniowska, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley, 2008.
- 35 S. J. Gilliam, S. J. Kirkby, C. N. Merrow, D. Zeroka, A. Banerjee and J. O. Jensen, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 2892.
- 36 E. Dulkeith, A. C. Morteani, T. Niedereichholz, T. A. Klar and J. Feldmann, *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **89**, 203002.
- 37 S. Spange, E. Vilsmaier and Y. Zimmermann, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 6417.
- 38 G. L. Gaines, *J. Colloid Sci.*, 1960, **15**, 321.
- 39 A. Ulman, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 1533.





## Quellenangaben

- [1] W. Lin, Q. Cai, W. Pang, Y. Yue, *Chem. Commun.* **1998**, (22), 2473–2474.
- [2] S. Fukuzumi, K. Ohkubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124(35), 10270–10271.
- [3] S. Shirai, Y. Goto, N. Mizoshita, M. Ohashi, T. Tani, T. Shimada, S.-I. Hyodo, S. Inagaki, *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114(19), 6047–6054.
- [4] D. Zhao, *Science* **1998**, 279(5350), 548–552.
- [5] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120(24), 6024–6036.
- [6] D. Zhao, J. Sun, Q. Li, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **2000**, 12(2), 275–279.
- [7] M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1961–1968.
- [8] Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1147–1160.
- [9] Y. Liang, E. S. Erichsen, M. Hanzlik, R. Anwender, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 1451–1458.
- [10] P. Van Der Voort, M. Mathieu, F. Mees, E. F. Vansant, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 8847–8851.
- [11] M. MacLachlan, G. Ozin, *Chem. Commun.* **1999**, (24), 2539–2540.
- [12] Y. Liang, M. Hanzlik, R. Anwender, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15(35-36), 3919–3928.
- [13] L. Zhao, G. Zhu, D. Zhang, Y. Di, Y. Chen, O. Terasaki, S. Qiu, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109(2), 764–768.
- [14] M. Mandal, M. Kruk, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114(47), 20091–20099.
- [15] Z. Jin, W. X., X. Cui, *Coll. Surf. A: Physicochem. Engin. Asp.* **2008**, 316, 27–36.
- [16] S. Qiao, C. Yu, Q. Hu, Y. Jin, X. Zhou, X. Zhao, G. Lu, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, 91(1-3), 59–69.
- [17] L. Cao, T. Man, M. Kruk, *Chem. Mater.* **2009**, 21(6), 1144–1153.
- [18] Y. Liang, M. Hanzlik, R. Anwender, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16(13), 1238–1253.
- [19] M. C. Burleigh, M. A. Markowitz, M. S. Spector, B. P. Gaber, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105(41), 9935–9942.
- [20] E.-B. Cho, D. Kim, M. Jaroniec, *Langmuir* **2007**, 23, 11844–11849.
- [21] G. Cerveau, R. J. Corriu, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178, 1051–1071.

- [22] R. Weidner, W. Blümel, Verfahren zur Herstellung von Alkoxysilanen, DE 196 29 760, **1998**.
- [23] R. Zieba, C. Desroches, F. Chaput, M. Carlsson, B. Eliasson, C. Lopes, M. Lindgren, S. Parola, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*(2), 235–241.
- [24] A. Parvathy Rao, A. Venkateswara Rao, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2003**, *4*(2), 121–129.
- [25] T. R. Bryans, V. L. Brawner, E. L. Quitevis, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2000**, *17*(3), 211–217.
- [26] B. Boury, P. Chevalier, R. J. P. Corriu, P. Delord, J. J. E. Moreau, M. W. Chiman, *Chem. Mater.* **1999**, *11*(2), 281–291.
- [27] H. W. Oviatt Jr, K. J. Shea, J. H. Small, *Chem. Mater.* **1993**, *5*(7), 943–950.
- [28] D. W. Schaefer, G. Beaucage, D. A. Loy, K. J. Shea, J. S. Lin, *Chem. Mater.* **2004**, *16*(8), 1402–1410.
- [29] A. Seifert, S. Spange, H. Müller, S. Hesse, C. Jäger, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, *26*(1-3), 77–81.
- [30] S. Spange, A. Seifert, H. Müller, S. Hesse, C. Jäger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*(10), 1729–1732.
- [31] A. Karout, A. C. Pierre, *J. Non-Cryst. Solids* **2007**, *353*(30-31), 2900–2909.
- [32] G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, B. van Duffel, R. A. Schoonheydt, *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, *51*(2), 91–138.
- [33] Y. Han, J. Lin, H. Zhang, *Mater. Lett.* **2002**, *54*(5), 389–396.
- [34] K. Matsui, F. Momose, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2588–2591.
- [35] M. M. Collinson, *Microchim. Acta* **1998**, *129*(3-4), 149–165.
- [36] A. M. M. Rawashdeh, *Abhath Al-Yarmouk* **2005**, *14*, 195–208.
- [37] P. C. Dwivedi, K. G. Rao, S. N. Bhat, C. N. R. Rao, *Spectrochimica Acta* **1975**, *31*, 129–135.
- [38] M. Lapkowski, S. Plewa, A. Stolarczyk, J. Doskocz, J. Soloducho, J. Cabaj, M. Bartoszek, W. W. Sulkowski, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*(5), 2545–2552.
- [39] A. Nowakowska-Oleksy, J. Soloducho, J. Cabaj, *J. Fluoresc.* **2010**, *21*(1), 169–178.
- [40] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*(2), 877–910.

- [41] F. López Rupérez, J. C. Conesa, J. Soria, *Spectrochim. Acta* **1984**, 11-12, 1021–1024.
- [42] F. López Rupérez, J. C. Conesa, V. Espino, J. Soria, *Spectrochim. Acta* **1988**, 44, 823–827.
- [43] D. K. Lee, Y. S. Kang, L. Kevan, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101(4), 519–523.
- [44] Y. Soo Kang, J. A. Jung, L. Kevan, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, 94(21), 3247–3250.
- [45] Z. Zhou, A. Franz, S. Bay, B. Sarkar, A. Seifert, P. Yang, A. Wagener, S. Ernst, M. Pagels, T. J. J. Müller, W. R. Thiel, *Chem. Asian J.* **2010**, 5(9), 2001–2015.
- [46] B. K. Bandlish, H. J. Shine, *J. Org. Chem.* **1977**, 42(3), 561–563.
- [47] J. P. Thielemann, F. Girgsdies, R. Schlögl, C. Hess, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2011**, 2, 110–118.
- [48] A. Katiyar, S. Yadav, P. G. Smirniotis, N. G. Pinto, *J. Chromatogr. A* **2006**, 1122(1-2), 13–20.
- [49] P. Schmidt-Winkel, P. Yang, D. I. Margolese, C. B. F., S. G. D., *Adv. Mater.* **1999**, 11, 303–307.
- [50] S.-Y. Chen, S. Cheng, *Chem. Mater.* **2007**, 19(12), 3041–3051.
- [51] J. M. Rosenholm, J. Zhang, W. Sun, H. Gu, *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, 145(1-3), 14–20.
- [52] A. Schoenberg, I. Bartoletti, R. F. Heck, *J. Org. Chem.* **1974**, 39(23), 3318–3326.

## 5 Zusammenfassung und Forschungsperspektiven

### Zusammenfassung

---

Das Ziel, neue periodisch strukturierte Organokieselgele aus komplex funktionalisierten Arylenen darzustellen, konnte bisher nicht verwirklicht werden. Zwar wurden weitreichende Erfolge bei der Darstellung der jeweiligen Sol-Gel-Vorstufen erzielt, jedoch erwiesen diese sich für die folgenden Sol-Gel-Schritte als ungeeignet. Gründe hierfür sind unter anderem die geringe Wasserlöslichkeit und die Aggregationsneigung der arylenverbrückten Siloxane sowie deren Größe und nicht vollständig lineare Struktur. Bei alkalischem pH-Wert trat zudem eine nahezu quantitative Protodesilylierung der Thiopheneinheiten auf. Im sauren Medium wurde eine Auswahl an mikro- und mesoporösen Hybridmaterialien erhalten. Hierzu zählen neben der schwach hexagonal geordneten Phase PTSBA10, einem SBA-15-Derivat mit bis zu 20 Gewichts-% organischem Anteil, vor allem die amorphen Fluorogele, die durch ihre in weiten Grenzen veränderbaren Emissionseigenschaften bestechen. Während die Fluoreszenz der Xerogele durch Kombination verschiedener Chromophore beeinflusst wird, kann das im PTSBA10 fixierte Phenothiazinchromophor durch ethanolische  $\text{NOBF}_4$ -Lösung teilreversibel oxidiert und mittels Ascorbinsäure re-reduziert werden. Die Zu- und Abnahme paramagnetischer Phenothiaziniumradikale im Material wurde *via* ESR- und Festkörperfluoreszenzmessungen bestätigt. Für die sauer katalysierten Sol-Gel-Synthesen wurde das amphiphile Block-Copolymer Pluronic P123® als Templat verwendet. Es stellte sich heraus, dass im Farbstoff vorhandene Peptidbindungen während der Materialsynthese zwar teilweise hydrolysiert werden, eine vergleichbare Synthese bei  $\text{pH} = 7$  schlug jedoch gänzlich fehl. Die von einem acridonhaltigen Monosiloxan ausgehende Darstellung des MCM-41-Analogons MCM-ACR im Alkalischen wurde hingegen in Gegenwart von  $\text{C}_{18}\text{TAB}$  erfolgreich und reproduzierbar durchgeführt. Die Fluoreszenz des Acridons lässt sich durch Komplexbildung mit stark Lewis-aziden Metallkationen irreversibel bathochrom verschieben und eröffnet so eine Perspektive für die instrumentelle Spurenanalytik. Gleiches gilt auch für die sich von den thienylsubstituierten Aromaten ableitenden Phosphonate und Carboxylate, die sich zur Modifizierung von Oberflächen oder für die Darstellung noch unbekannter MOFs eignen könnten. Die bislang noch unvollständig charakterisierten, thienylierten Phenothiazine besitzen ersten Untersuchungen zufolge zwar Potential als Chromophore in UV-Solarzellen, zeigen jedoch nur ein teilreversibles Redoxverhalten. Weitere synthetische Anpassungen sind notwendig, um die Lebensdauer der Chromophore bei Bestrahlung zu verbessern. Insgesamt betrachtet bleiben die hierin präsentierten Verbindungen trotz ihrer beschränkten Anwendbarkeit in der Sol-Gel-Chemie vielversprechende Kandidaten für die weitere Grundlagenforschung.

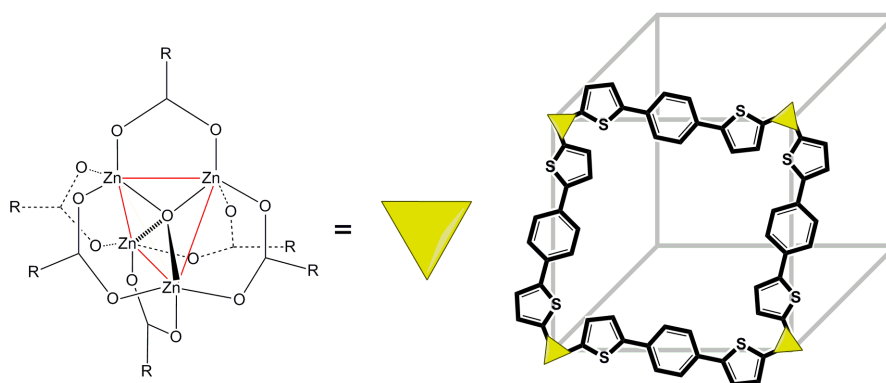
## 5.1 Überblick über bisherige Ergebnisse

IN den vorangegangenen Kapiteln wurde aufgezeigt, auf welche Weise und innerhalb welcher Grenzen organische Chromphore als Ausgangsstoffe für die Darstellung hybrider Materialien dienen können. Über eine einfache Abfolge chemischer Reaktionen lassen sich aus mehrkernigen aromatischen bzw. heteroaromatischen Molekülen zum einen photolumineszierende Sol-Gel-Vorstufen erhalten. Die Synthese dieser leuchtstarken Organosiloxane mit Hilfe Pd-vermittelter Kupplungsreaktionen wurde im Rahmen dieser Arbeit optimiert und in der in 3 vorgestellten Publikation detailliert beschrieben. Durch die sehr milden Reaktionsbedingungen war es möglich, eine große Bandbreite an Vertretern mit jeweils unterschiedlichen funktionellen Gruppen darzustellen. Es wurde zudem aufgezeigt, dass die katalytische Knüpfung von C-Si-Bindungen, welche den zentralen Schritt bei der Erzeugung der Sol-Gel-Vorstufen markiert, in Bezug auf Umsatz und Selektivität sehr stark von der Wahl eines geeigneten Katalysatorsystems und der jeweiligen Ausgangsverbindungen abhängt. So erfolgt die Konversion bromierter Thiophene in die korrespondierenden Trimethoxysilylderivate nur in Gegenwart eines sich vom Fu-Katalysator ableitenden Pd(I)-Dimers  $[\text{BrPd}(\text{PtBu})_3]_2$ , während 2-Iodo-5-arylthiophene bereits mit Hilfe sterisch aufwändiger BUCHWALD-Phosphane, insbesondere JohnPhos, sehr effizient und quantitativ gekoppelt werden können. Die Steuerung der Selektivität der metatheseartigen Reaktion weg vom hydrodehalogenierten Nebenprodukt hin zum gewünschten Siloxan erwies sich als sehr substratspezifisch. Weder iodierte noch bromierte Phenyle konnten auf dem hier beschriebenen Weg umgesetzt werden, so dass derzeit eine Beschränkung der Reaktion auf thiophenhaltige Systeme gegeben ist.

Versuche, die hydrolyselabilen Siloxane über eine Kokondensation in mesoporöse Organokieselgele mit einer geordneten, ggf. kristallinen Struktur einzubetten, erwiesen sich als kaum erfolgreich. Auch die Hydrothermalsynthese von PMOs verlief trotz Variation der Reaktionsbedingungen und des verwendeten Templats erfolglos. Gründe hierfür sind unter anderem die geringe Löslichkeit der Verbindungen in polaren Lösungsmitteln und insbesondere in wässrigen Mischphasen, die Aggregationsneigung annelierter aromatischer Systeme und möglicherweise die großen Abstände zwischen den verbrückenden Si-Einheiten, die ein hohes Maß an molekularer Unordnung ermöglichen. Eine Umesterung der Trimethoxysilylgruppen in überschüssigem Triethylglykolmonomethylether zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit verlief erfolgreich, erbrachte jedoch keine Verbesserung im Hinblick auf die Synthese nanoskalig strukturierter Materialien. Über eine wahlweise stark bzw. schwach sauer katalysierte Eintopfsynthese wurden in Gegenwart einer Matrix aus TEOS allerdings amorphe, fluoreszierende Xerogele mit Oberflächen von bis zu  $360 \text{ m}^2/\text{g}$  erhalten. Diese mikroporö-

sen Gläser entstehen durch isotrope, langsame Trocknung der sich zunächst bildenden Gelkörper über einen längeren Zeitraum. Eine geeignete Mischung von Chromophoren mit unterschiedlicher Emissionswellenlänge liefert Xerogele oder nicht-poröse Fluorogel-Pulver mit z. T. sehr guter Weißlichtabstrahlung. In die SiO<sub>x</sub>-Matrix kovalent eingebettetes Dithienylquinoxalin erwies sich als eingenständiger Weißlichtemitter mit einer Farbtemperatur von ca. 5,500 K (CIE-Koordinaten:  $x = y = 0.32$ ).

Ausgehend von den geschilderten halogenierten Di- und Trithienylarenen wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Ezgi Keceli sowohl ausgewählte MOF-Linker als auch oberflächenaktive Phosphonate dargestellt und charakterisiert. Bei den Versuchen zur MOF-Synthese mit den carbonxylathaltigen Brückenliganden konnten bislang keine kristallinen Koordinationsverbindungen, wie etwa das in Abb. 5.1 skizzierte IRMOF-Derivat, erhalten werden. Als bislang größtes Hindernis bei der Darstellung metallorganischer Koordinationsnetzwerke hat sich erwiesen, dass die hierin vorgestellten arylverbrückten Thiophencarboxylate unter den Bedingungen der IRMOF-Synthese zu Zersetzungsreaktionen neigen. Die Kristallisation von Zinkformiat ist hierfür ein deutliches Indiz. Darüber hinaus ist es denkbar, dass die nicht vollständige Linearität der dargestellten Thienylarene die Bildung hochgeordneter Strukturen beeinträchtigt. Dem entgegen steht jedoch die erfolgreiche Synthese metallorganischer Netzwerke mit nicht komplett linearen Brückenliganden, wie etwa die von YAGHI *et al.* und von KASKEL *et al.* Naphthalindicarboxylat-MOFs vom Typ MOF-69.<sup>[1,2]</sup>



**Abb. 5.1** Bisher noch nicht dargestelltes IRMOF-Derivat basierend auf 1,4-Bis(carboxythienyl)benzoleinheiten (Grafik: M. Hemgesberg).

Die Phosphonate, die im Vergleich zu den MOF-Liganden eine zusätzliche Methylengruppe aufweisen, konnten von Dr. Keceli erfolgreich auf Alumina-, Titania- und Zirkonia-Nanopartikeln fixiert werden. Ein Nachweis gelang sowohl mit Hilfe von <sup>31</sup>P-NMR -MAS-NMR-Messungen als auch, in bestimmten Fällen, über Festkörperfluoreszenzmessungen. Die Ergebnisse der Untersuchungen legen nahe, dass die Affinität der Phosphonate nicht nur von der Beschaffenheit der keramischen Substrate, sondern

auch von der Struktur der oberflächenaktiven Spezies bestimmt wird. Die Anzahl der im Molekül vorhandenen Phosphonateinheiten stimmt nicht in allen Fällen mit den tatsächlich oberflächengebundenen Ankergruppen überein. Die gilt nachweislich für das sperrige, vom Tris(*p*-thien-2-ylphenyl)amin abgeleitete Phosphonat, bei dem nur zwei von drei funktionellen Gruppen für die kovalente Bindung zur Oberfläche der Nanopartikel sorgen. Zirkonia erweist sich dabei wie erwartet unter allen untersuchten Oberflächen als das Substrat mit der höchsten Adsorptionskapazität für die organischen Phosphonate. Es wird künftig von Interesse sein, neben den in Kapitel 4 vorgestellten, kurzweilig emittierenden Phosphonaten auch Oberflächenmarker mit anderem Emissionsverhalten und einer größeren Affinität zu anderen oxidischen oder nitridischen Oberflächen zu testen. Zwar sind derartige Beschichtungen keine Alternative zu vergleichsweise stark lumineszierenden Systemen, wie etwa Kieselgel-verkapselten Quantum Dots;<sup>[3]</sup> sie könnten sich jedoch in vielen Fällen auf Grund ihrer guten Verfügbarkeit und ihrer chemischen Stabilität als kostengünstige Alternative, z. B. beim Fluoreszenzmikroskopischen Nachweis dünner Schichten, erweisen.

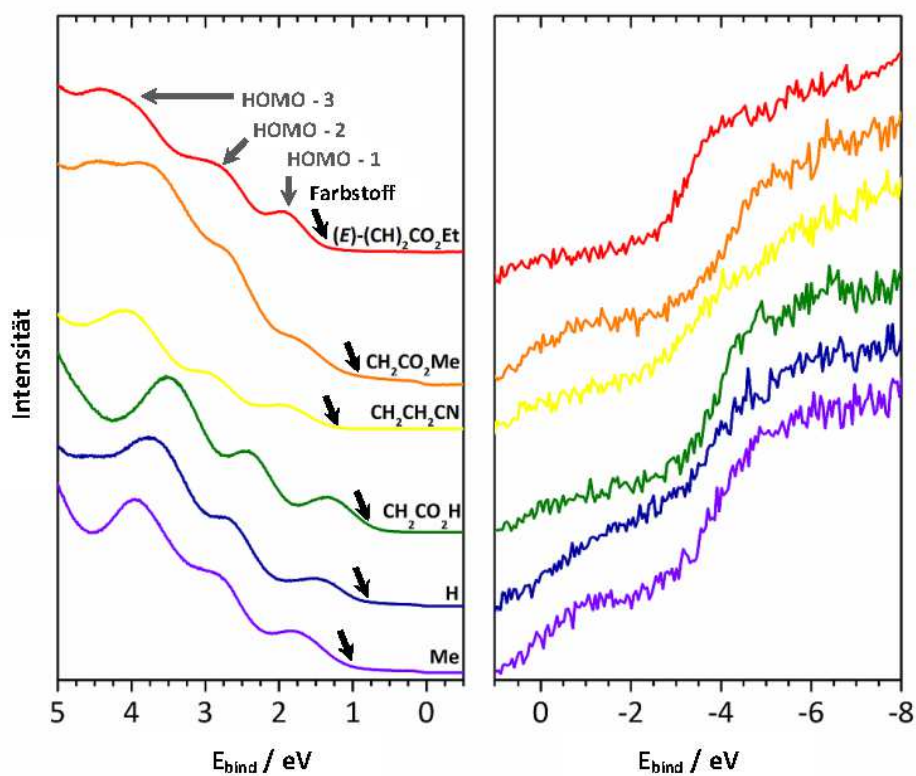
Erfolgreicher als die Darstellung von PMOs und anderen funktionellen Kieselgelen unter Verwendung der arylenverbrückten Thienylsiloxane erwiesen sich die Sol-Gel-Synthesen eines acridonhaltigen MCM-41-Analogons (MCM-ACR) und einer, wenn auch strukturell recht instabilen, SBA-15-Variante mit kovalent fixiertem Dithienylphenothiazin (PT09SBA). Beide Materialien zeigen unter UV-Bestrahlung intensive Lumineszenz, sind jedoch aufgrund der unterschiedlichen chemischen Eigenschaften der jeweiligen Chromophore für unterschiedliche Anwendungen interessant. Metallkationen binden z. T. irreversibel an die Carbonylgruppe des Acridon-Chromophors. Die hierdurch hervorgerufene bathochrome Verschiebung der Fluoreszenz ist optisch wie auch spektroskopisch gut detektierbar und ermöglicht prinzipiell einen einfachen Nachweis der entsprechenden Substanzen. Der Effekt wurde insbesondere für die stark Lewis-aziden Spezies Bi(OTf)<sub>3</sub>, Y(OTf)<sub>3</sub> und Sc(OTf)<sub>3</sub> beobachtet und legt nahe, dass mit Hilfe des hierin vorgestellten Organokieselgels eine Bestimmung der Lewis-Azidität derartiger Verbindungen möglich ist.<sup>[4]</sup> Das heterogenisierte Phenothiazin wird in Gegenwart ethanolischer NOBF<sub>4</sub>-Lösungen binnen kurzer Zeit zum korrespondierenden Radikal-Kation oxidiert, wie ESR-Messungen eindeutig belegen. Die vermutlich aufgrund der hohen Reaktivität der Thienylreste nur teilreversibel ablaufende Oxidation führt zu einem sofortigen Farbumschlag von gelb nach tief rot bzw. braun und zum Erlöschen der Fluoreszenz des Materials. Somit eignet sich das funktionalisierte Kieselgel für den Nachweis oxidierender Agentien *via* leicht durchführbarer Fluoreszenzmessungen. Die Kokondensation der phenothiazinhaltigen Sol-Gel-Vorstufe unter den stark sauren Bedingungen einer SBA-15-Synthese erwies sich als nachteilig für die Stabilität der im Molekül enthaltenen Amidfunktion, so dass gemäß

CHNS-Daten nur ca. 40 % der Vorstufe intakt in der  $\text{SiO}_x$ -Matrix verankert werden konnten. Der organische Gesamtanteil in PT09SBA betrug dennoch ca. 24 Gewichts-% und war somit vergleichbar mit dem Acridongehalt des ebenfalls hexagonal strukturierten MCM-ACR. Während bei der basenkatalysierten Darstellung von MCM-ACR keine Additive Verwendung fanden, erwies sich der Einsatz geringer Mengen an  $\text{NH}_4\text{F}$  in Verbindung mit einer Präformationszeit von zwei Stunden als ebenso notwendig für die Darstellung von PTSBA10 wie der niedrige pH-Wert während der Reaktion. Ein Syntheseversuch bei neutralem pH in Gegenwart von NaCl erbrachte lediglich einen ungeordneten, nicht porösen Feststoff. Die Ergebnisse der Laborversuche illustrieren, wie empfindlich die Synthese von ORMOSILen auf die Veränderung einzelner experimenteller Parameter reagiert.

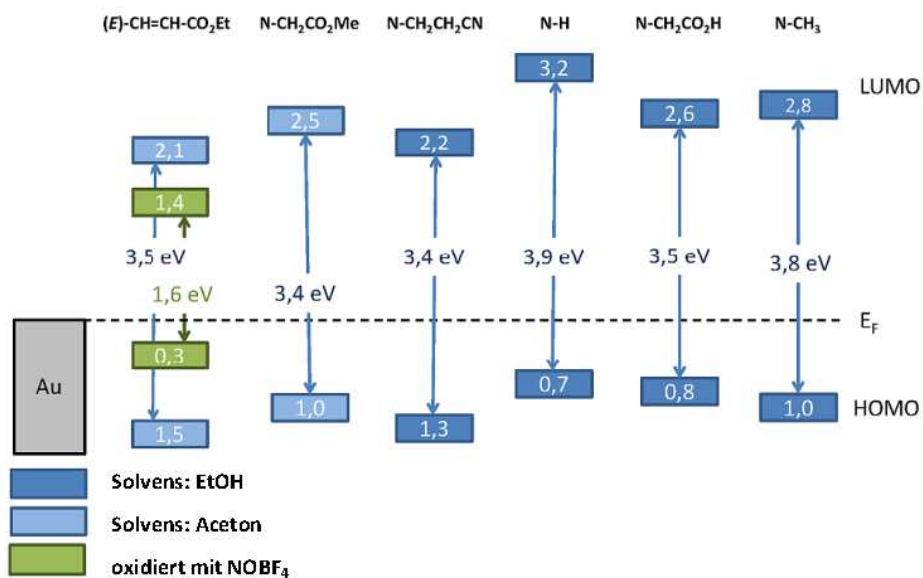
Die in [Schema 3.2](#) zusammengefassten redoxaktiven Phenothiazin-Chromophore sind neben ihrer Verwendung als organische Komponente in anorganisch-organischen Hybridmaterialien z. T. als Photosensitizer für metallfreie, organische UV-Solarzellen (UV-DSCs) interessant. Daher widmete sich ein Teil der Experimente auch der Elektrochemie und den elektronischen Eigenheiten dieser Moleküle. Mit Hilfe von Cyclovoltammetrie, UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS bzw. IPES) sowie UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektroskopie sollte letztlich das Potential der Verbindungen als redoxaktive Solarzellfarbstoffe abgeschätzt werden. Die hierzu notwendigen Experimente werden in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Christiane Ziegler (TU Kaiserslautern, FB Physik) untersucht und sind Gegenstand laufender Experimente, weshalb an dieser Stelle eine erste Übersicht über bisherigen Resultate gegeben sei.

- Für alle vermessenen Dithienylphenothiazine konnte durch kombinierte UPS/IPES-Messungen an auf CVD-abgeschiedenen Goldoberflächen aufgetragenen Dünnschichten die Bandlücke im Festkörper bestimmt werden. [Abb. 5.2](#) verdeutlicht die energetische Lage der entsprechenden HOMOs und LUMOs in Relation zum Vakuumniveau.  $E_F$  bezeichnet das Fermi-Niveau.





### Bandlücken



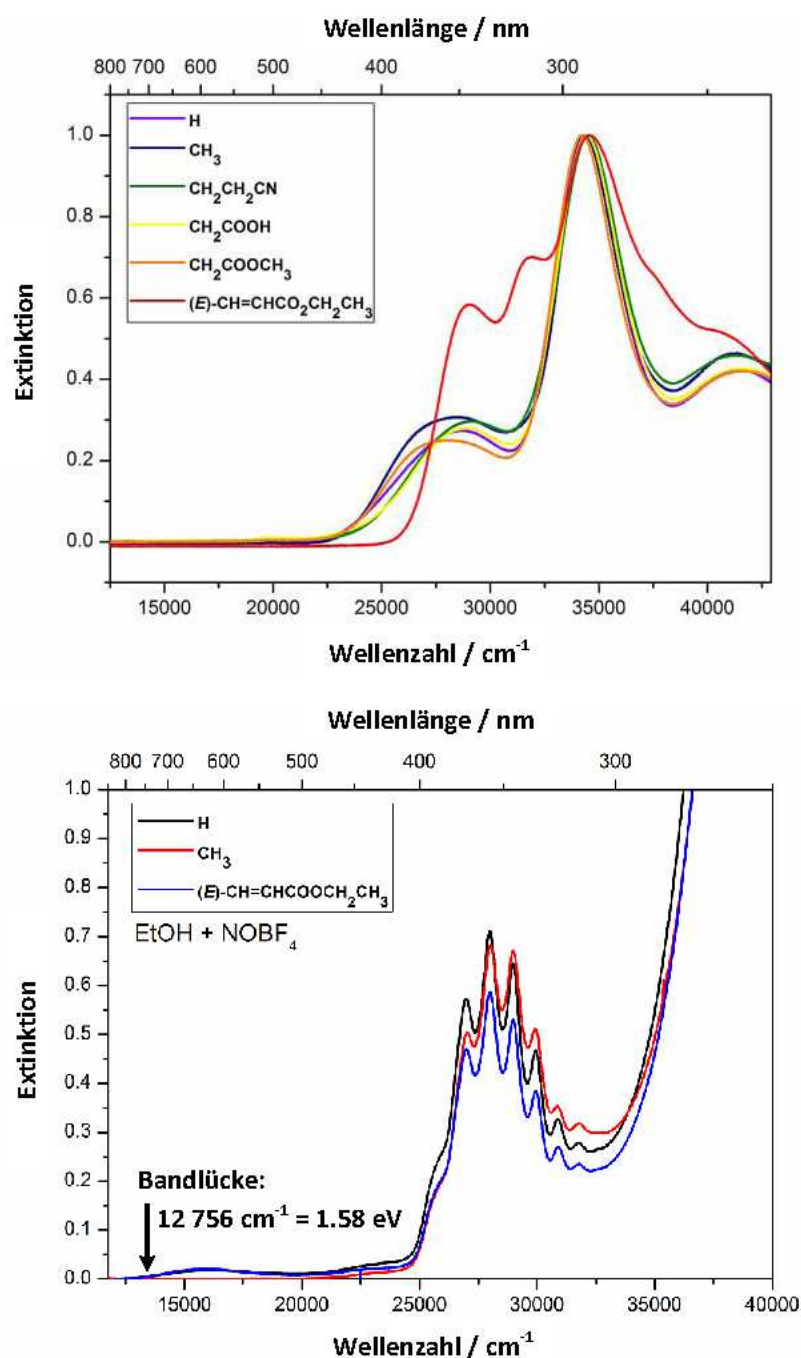
**Abb. 5.2** Übersicht über die UPS- (oben links) und IPES-Spektren (oben rechts) sowie die Bandlücken verschiedener *N*-substituierter Dithienylphenothiazine (Grafik: M. Hemgesberg / M. Fingerle).

- Erwartungsgemäß ergeben sich große Bandlücken im Bereich von 3.5 eV bis 3.9 eV. Dieses Ergebnis deckt sich ebenfalls mit den Ergebnissen der anfänglich durchgeführten DFT-Rechnungen (vgl. Tab. 5.1).

**Tab. 5.1** Bandlücken dithienylierter Phenothiazine: Vergleich zwischen experimentell bestimmten Werten und DFT-Rechnungen. Für das Cyanopropyl-Derivat liegen zum gegenwärtigen Zeitpunkt keine DFT-Ergebnisse vor.

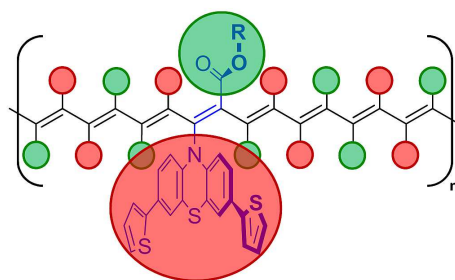
N-Substituent	Bandlücken [eV]	
	UPS-IPES	DFT (B3LYP)
-H	3.9	3.6
-Me	3.8	3.7
-CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Me	3.4	3.7
-CO <sub>2</sub> H	3.5	4.0
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	3.4	–
-(E)-CH=CH-CO <sub>2</sub> Et (red.)	3.5	3.8
-(E)-CH=CH-CO <sub>2</sub> Et (ox.)	1.6	3.7

- Obwohl die DFT-Rechnungen nur für die Gasphase gelten und derzeit lediglich als grobe Richtlinie verstanden werden können, liefern sie einen ersten Vergleich zwischen Experiment und Theorie. Bemerkenswerterweise lässt sich durch die zuvor erwähnte Einelektronenoxidation des mit Phenothiazin modifizierten Acrylesters dessen HOMO-LUMO-Abstand nahezu halbieren, was sich nicht mit Hilfe der DFT-Rechnung abbilden lässt. Das stark veränderte chemische und physikalische Verhalten des oxidierten Phenothiazins zeigt sich auch in einer schwächeren, jedoch deutlich bathochrom verschobenen VIS-Absorption. Darüber hinaus fallen in den in Abb. 5.3 gezeigten Spektren deutliche Unterschiede auf, und zwar zum einen zwischen dem N-vinylierten Phenothiazin und den übrigen Farbstoffen, zum anderen zwischen den neutralen und den oxidierten Spezies. Bemerkenswert sind insbesondere die in den Absorptionsspektren der oxidierten Moleküle auftretenden Intensitätsmaxima, die dem Spektrum eines isolierten Benzolkerns ähneln. Wegen der noch zu geringen Erfahrung in der Interpretation dieser Spektren bleibt abzuwarten, welche Erkenntnisse sich in Zukunft aus dem fortgesetzten Studium dieser Systeme ergeben werden.
- Erste Messungen an farbstoffbeschichteten Anatas-Proben lassen bei Bestrahlung mit UV-Licht günstige Ladungstransfereigenschaften der beschriebenen Phenothiazine erwarten. Neben einer energetisch günstigen Lage der Grenzor-



**Abb. 5.3** Vergleich der UV-VIS-Absorptionsspektren verschieden *N*-substituierter 3,8-Dithienylphenothiazine. Die Spektren illustrieren die teilweise sehr unterschiedlichen Absorptionscharakteristika von neutralen (oben) und oxidierten Spezies (unten). (Grafik: M. Hemgesberg / D. Imanbaew).

bitale spielen aber auch die Leitungseigenschaften der Phenothiazine im Festkörper eine wichtige Rolle bei der Entwicklung von Festkörper-UV-DSCs. *N*-ethinylsubstituierte Farbstoffe sind dafür bekannt, bei einer geeigneten Ausrichtung ihrer ungesättigten funktionellen Einheiten zu Oligo- bzw. Polyacetylenen zu polymerisieren.<sup>[5]</sup> Die spontane Umsetzung ethinylierter Heterozyklen zu all-*cis*-Polymeren in Gegenwart starker Brønsted-Säuren wurde bereits beschrieben,<sup>[6]</sup> und arylsubstituierte Polyacetylene sind sowohl für ihre flüssigkristallinen Eigenschaften als auch für ihre Photolumineszenz bekannt.<sup>[7]</sup> Der in 3.1.2 vorgestellte Phenothiazinylacrylester eignet sich deshalb als monomolekulare Vorstufe des entsprechenden Polymers gut für weitere Betrachtungen. Es könnte dazu dienen, leitfähige Polymere mit einem sehr hohen Phenothiazingehalt besser zu verstehen. Die in Abb. 5.4 dargestellte Struktur setzte ebenfalls eine definierte Orientierung der Monomere zueinander voraus, so dass bei einer Laborsynthese vermutlich bestenfalls Oligomere entstünden. Dennoch könnte es gelingen, mit Hilfe spektroelektrochemischer Messungen an solchen Verbindungen die Vorgänge bei der schrittweisen Oxidation der Chromophore und damit den Ladungstransfer zwischen den Untereinheiten zu untersuchen. Inagaki *et al.* demonstrierten ähnliche Polymerisationsvorgänge bereits anhand von Acetylen-derivaten, die in mesoporösen Materialien eingebettet waren. Die Präorganisation von Farbstoffmolekülen innerhalb einer anorganischen Matrix erleichtert teilweise auch die photoinduzierte Verknüpfung der Monomere; ein Prozess, der in kristallinen Festkörpern nur in speziellen Fällen abläuft. Daher ist auch weiterhin von Interesse, an derartigen hybriden Materialien zu forschen.



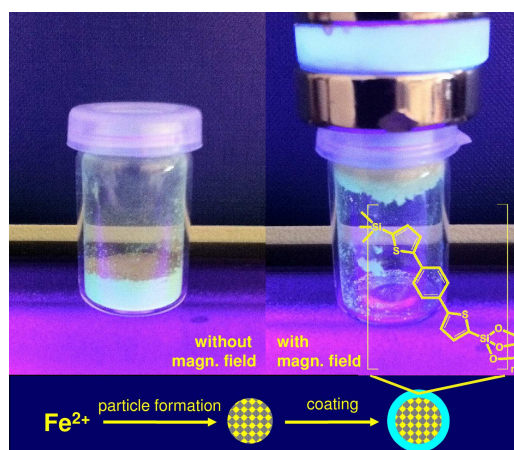
**Abb. 5.4** Schematische Illustration eines Polyacetylen-Derivats mit Phenothiazin-Seitenkette. (Grafik: M. Hemgesberg).

## 5.2 Auswahl künftiger Forschungsprojekte

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten anorganisch-organischen Moleküle und modifizierten porösen Feststoffe liefern nur einen kleinen Ausschnitt aus dem Kosmos der hybriden Funktionsmaterialien. Von den präsentierten Resultaten könnten

in nächster Zeit die folgenden Impulse für die weitere Forschung ausgehen:

- Der Zusammenhang zwischen der Struktur der Vorläufermoleküle und der Ausbildung geordneter Hybridmaterialien wurde bislang nur stichprobenhaft untersucht. Dies gilt sowohl für die Sol-Gel-Synthese der PMO und der übrigen Organokieselgele wie auch der hier nur am Rande behandelten MOFs. Parameter wie Templatkonzentration, pH-Wert, Gesamt-Ionenstärke und Präformationszeit haben einen starken Einfluss auf den Verlauf der entsprechenden Laborexperimente, ihr genaues Wirkprinzip bleibt unklar. Der Erfolg der Hydrothermalsynthesen bleibt somit oft genug auf Einzelfälle beschränkt. Breit gefächerte Syntheserversuche, ggf. unter Anwendung von Hochdurchsatzmethoden, können helfen, hier eine höhere Informationstiefe zu erreichen.
- Auch bei der Modifikation mit Kieselgel beschichteter Nanopartikel (NP), wie sie im AK Thiel bereits in der Vergangenheit synthetisiert wurden,<sup>[8]</sup> zeichnet sich eine Vielzahl möglicher Anwendungen ab. Zwar lassen sich mit den vorgestellten fluoreszierenden Siloxanen keine geordneten Hybridkieselgele aufbauen, jedoch sollte es möglich sein, die Materialien in hoher Verdünnung als amorphe Schicht auf magnetische NP zu übertragen. Durch den hydrophoben Charakter der überwiegend aus aromatischen Kohlenwasserstoffen bestehenden Beschichtungen ließe sich die Oberflächenpolarität von Nanopartikeln gezielt beeinflussen.

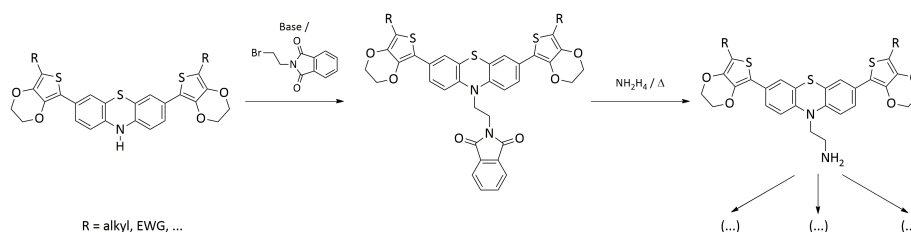


**Abb. 5.5** Probe magnetischer Fe-Nanopartikel, überzogen mit einer fluoreszierenden 1,4-Bis(siloxythienyl)benzol-Beschichtung (Grafik: M. Hemgesberg / W. Thiel).

- Ebenfalls lohnenswert erscheint die Entwicklung dünner, permeabler Kieselgeschichten mit kovalent fixierten Chromophoren. Durch Spin-Coating der in [Abschnitt 4.3](#) diskutierten, langsam hydrolysierenden Sole ließen sich Beschichtungen erhalten, die insbesondere für die Spurenanalytik von Nutzen sein dürf-

ten. So bietet es sich an, komplexbildende Moleküle wie das acridonhaltige Siloxan auf diesem Wege für die Detektion bestimmter Schwermetalle einzusetzen. Anwendungen in der Katalyse sind angesichts der geringen Porosität der Materialien ihrer mit Blick auf den Wasser- und Lösungsmittelgehalt variierenden chemischen Zusammensetzung und dem geringen Ordnungsgrad im allgemeinen auszuschließen. Eine Ausnahme stellen sog. „lab on a chip“-Systeme dar. Hier könnten katalytische Reaktionen innerhalb der Silikamembranen zwar ebenfalls nicht dazu dienen, größere Substanzmengen zu synthetisieren, wohl aber dazu, Edukte und Produkte im Mikromaßstab gezielt nachzuweisen.

- Nur wenige thiophenhaltige MOFs mit stark fluoreszierenden Brückenliganden sind bislang bekannt.<sup>[1,9]</sup> Entsprechende Verbindungen sind nach wie vor ein potentiell lohnendes Feld der Grundlagenforschung, da sich Lumineszenzphänomene leicht für analytische Zwecke nutzen lassen. Schwefelhaltige Spezies besitzen darüber hinaus eine hohe Affinität zu vielen Schwermetallen. Beide Eigenschaften ließen sich z. B. in permeablen Gassensoren und MOF-basierten, regenerierbaren Filtersystemen ausnutzen, um etwa die Adsorptionsrate und die Menge der gebundenen Metallspezies quantitativ zu bestimmen.
- Hinsichtlich der bisher behandelten Phenothiazinfarbstoffe bleibt abzuwarten, inwiefern in Zukunft durch mildere Synthesewege Verbesserungen bei der Darstellung von Sol-Gel-Vorstufen und davon abgeleiteter hybrider Kieselgele möglich sind. So ließe sich durch Modifikation der Thiopheneinheiten am Phenothiazingerüst deren Löslichkeit sowie Oxidationsbeständigkeit verbessern und damit die Reversibilität der am Chromophor ablaufenden Redoxprozesse erhöhen. Auch andere Synthesewege zu bisher nicht oder nur schwer zugänglicher Spezies sollten erwogen werden. **Schema 5.1** illustriert Möglichkeiten für weitere Phenothiazinfarbstoffe anhand einer bislang noch nicht verwirklichten Syntheseroute.



**Schema 5.1** Möglicher Zugang zu besser löslichen und besser funktionalisierbaren Dithienylphenothiazinen.

- Während das durch die C<sub>4</sub>-Kette verbundene Phenothiazin-Dimer für gekoppelte Redoxprozesse und somit ebenfalls für Festkörper-DSCs interessant sein

könnte, ließen sich im Falle des Alkohols mit Hilfe IR-spektroskopischer Messungen in der Gasphase umfangreiche Informationen über die Geometrie des Moleküls und seine elektronischen Eigenschaften gewinnen. Weiterhin könnten auch intermolekulare Wechselwirkungen, wie etwa die Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen den einzelnen funktionellen Gruppen, untersucht werden.

Einige der oben präsentierten Forschungsprojekte sind derzeit von rein akademischem Interesse. Es erscheint angesichts der vielen offenen Fragen bezüglich der dargestellten Farbstoffe und Organosilica jedoch sinnvoll, sich den aufgeworfenen Problemen zu widmen. Letztendlich bildet die Grundlagenforschung den Kern einer jeden wirtschaftlich verwertbaren Innovation. Man darf daher sicherlich auf viele weitere interessante und lohnenswerte Erkenntnisse gespannt sein.

## Quellenangaben

- [1] N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127(5), 1504–1518.
- [2] I. Senkowska, H. F., F. M., J. Getzschmann, W. Böhlmann, S. Kaskel, *Microporous and Mesoporous Mater.* **2009**, 122, 93–98.
- [3] X. Hu, P. Zrazhevskiy, X. Gao, *Ann. Biomed. Eng.* **2009**, 37(10), 1960–1966.
- [4] S. Fukuzumi, K. Ohkubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124(35), 10270–10271.
- [5] P. Berger, D. Wilhelm, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1999**, 82, 326–337.
- [6] S. Subramanyam, A. Blumstein, *Macromolecules* **1992**, 25(16), 4058–4064.
- [7] J. W. Lam, B. Z. Tang, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2003**, 41(17), 2607–2629.
- [8] S. Shylesh, L. Wang, W. R. Thiel, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352(2-3), 425–432.
- [9] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1304–1315.



## 6 Experimenteller Teil – Synthesen

### Allgemeine Angaben

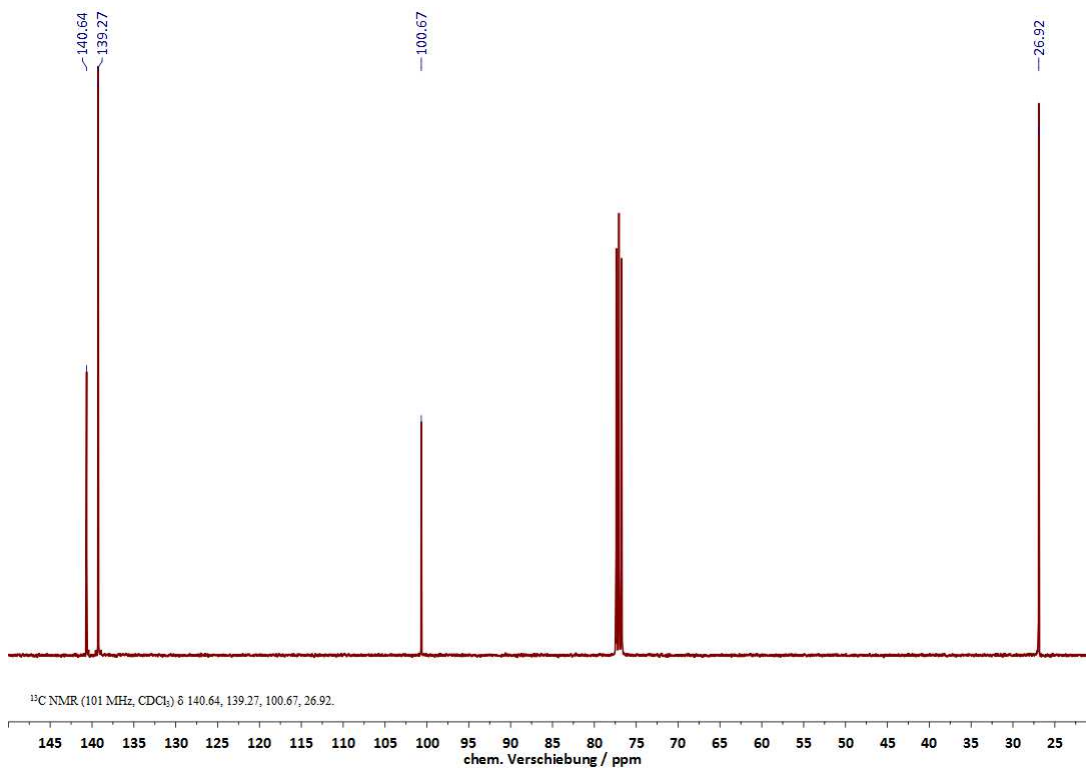
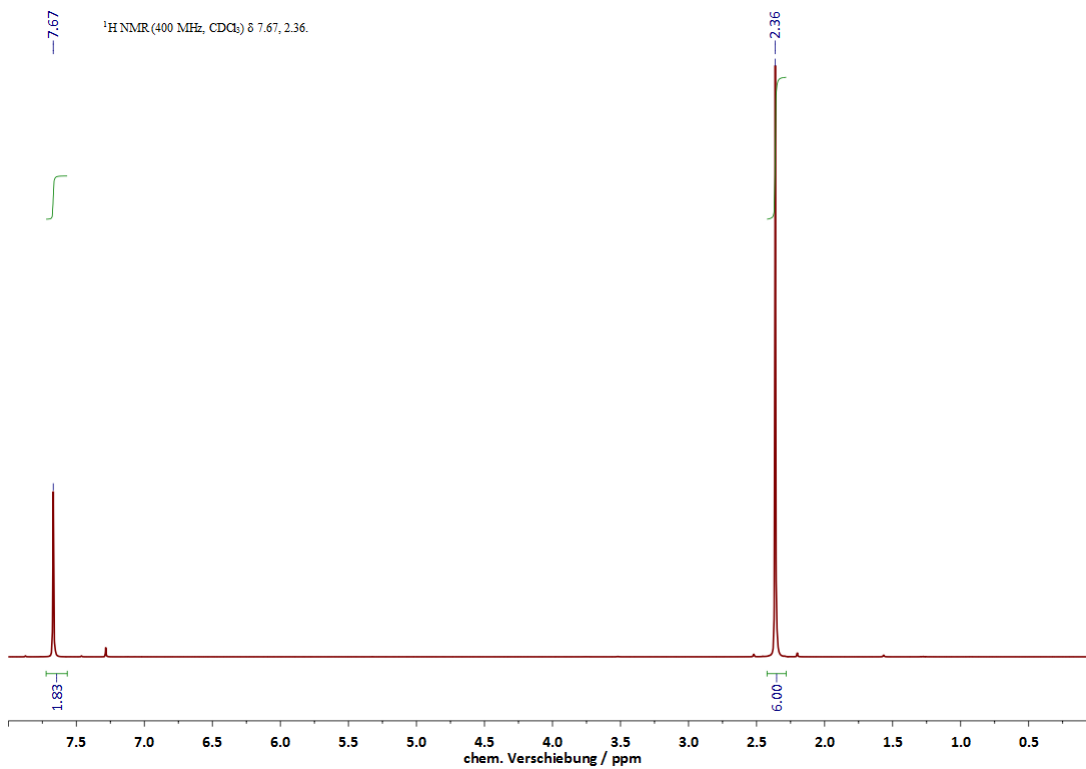
---

Im folgenden Abschnitt werden insbesondere diejenigen organischen Vorstufen beschrieben, die in den bisherigen Kapiteln erwähnt wurden, deren Synthese jedoch meist nicht Bestandteil der zuvor besprochenen Publikationen ist. Für Verbindungen, die in der Literatur bereits beschrieben wurden, sind an dieser Stelle nur die wichtigsten Spektraldaten aufgeführt. Für die vollständige Charakterisierung der neu dargestellten Farbstoffe und Hybridmaterialien sei auf die in den Artikeln enthaltenen experimentellen Daten sowie auf die beigefügten Dokumente verwiesen. Spezielle analytische Verfahren, wie etwa Fluoreszenzspektroskopie und Festkörper-NMR-Spektroskopie, sind dort ebenfalls erläutert. Eine digitale Kopie der Artikel sowie der zugehörigen Anhänge liegt dieser Arbeit bei.

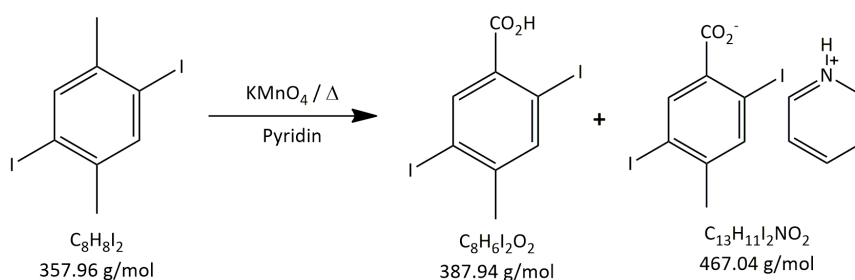
Die für die Experimente eingesetzten Chemikalien und getrockneten Lösungsmittel wurden von ABCR, Acros, AlfaAesar, Maybridge, Merck oder Sigma-Aldrich bezogen, besaßen Synthesequalität und wurden, wenn nicht anderweitig beschrieben, ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. Reaktionsabläufe wurden bei Bedarf mit Hilfe von Dünnschichtchromatographie ( $F_{254}$ -Kieselgelplatten, Merck; Detektion mittels UV-Lampe,  $\lambda = 254,365\text{nm}$ ) überwacht. Die ATR-IR-Spektren wurden an einem Perkin-Elmer ATR-IR 1000 Spektrometer aufgenommen; die Messtoranz betrug  $\pm 4\text{ cm}^{-1}$ ). Die CHSN-Analytik erfolgte mit Hilfe eines Elementar varioMICRO cube. Schmelzpunkte wurden durch Sichtprüfung an einem Stuart melting point SMP3 bestimmt. Die  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren wurden an Geräten der Firma Bruker an der TU Kaiserslautern (Protonenfrequenz 400 MHz: Avance-III, 600 MHz: Avance-II, TopSpin Messprogramm). Falls nicht abweichend angegeben erfolgte die Messung bei Raumtemperatur. Alle NMR-Spektren sind auf TMS ( $\text{SiMe}_4$ ) geeicht. Die chemische Verschiebung in  $\text{ppm}$  wurde mit Hilfe der Protonen- bzw. Kohlenstoffrestsignale der verwendeten Lösungsmittel kalibriert. Alle deuterierten Lösungsmittel wurden von Eurisotop bezogen. Die in den Spektren auftretenden Multiplizitäten werden wie folgt bezeichnet: Singulett, s; Dublett, d; Triplett, t; Quartett, q; Quintett, quint; Multipllett, m; breit, br; aromatisch, arom.; olefinisch, olef.; auch Kombinationen sind möglich. Die Spin-Spin-Kopplungskonstanten  $J$  sind in Hertz (Hz) angegeben.



## NMR-Spektren von 2,5-Diodxylol



## 2,5-Diod-4-methylbenzoesäure



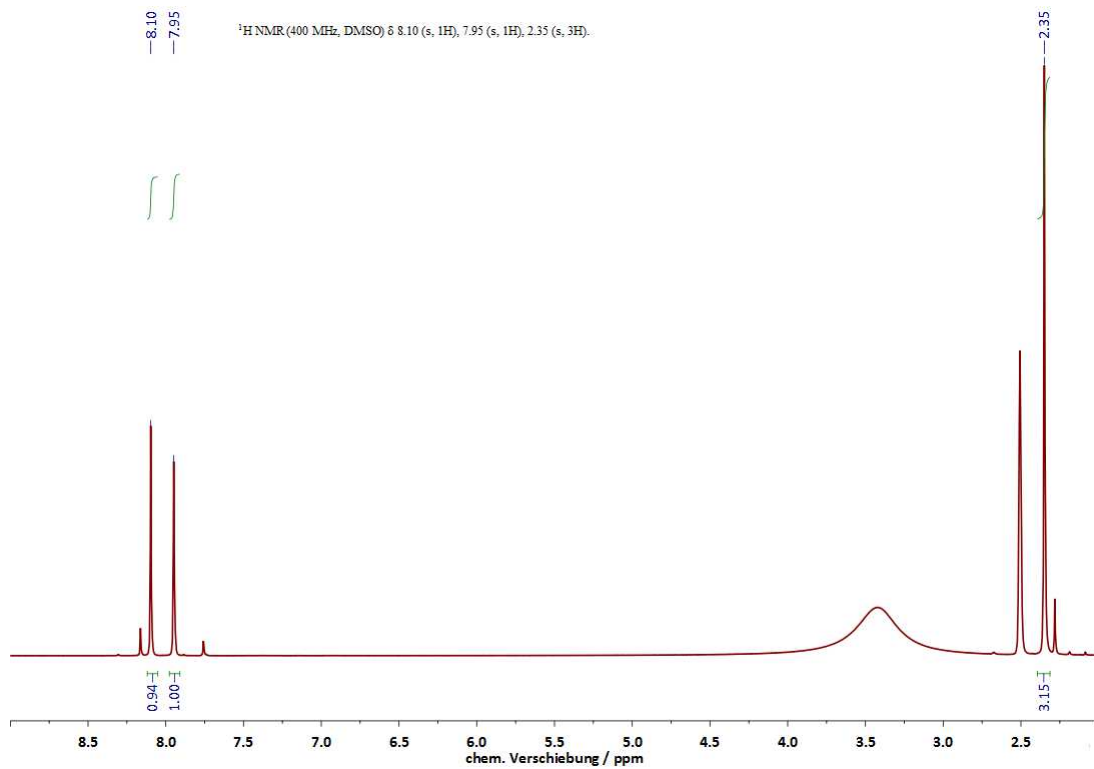
**Darstellung:** Dijodxylo (83.8 mmol, 30.0 g) wird in einer Mischung aus 400 mL Pyridin und 200 mL dest.  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst.  $\text{KMnO}_4$  (506 mmol, 80.0 g) wird unter heftigem Rühren bei 25 °C zugegeben. Die Suspension wird für sechs Stunden bei 110 °C unter Rückfluss erhitzt (**Achtung:** oberhalb von 90 °C erfolgt in den ersten Minuten eine stark exotherme, sehr schnelle Oxidation! Bei zu schwacher Kühlung und nicht passend dimensionierten Glasgeräten erfolgt ein explosions-artiges Aufkochen! Ggf. ist rechtzeitig kaltes Wasser durch den Kühler zuzugeben!). Die zähe braune Masse wird heiß filtriert und mit kochender 5 %-iger KOH (250 mL) gewaschen. Das Gesamtvolumen des Filtrats wird durch Entfernen des Pyridins am Rotationsverdampfer auf ca. 400 mL eingengt. Es wird unter Rühren vorsichtig mit konzentrierter HCl angesäuert, worauf das Rohprodukt ausfällt. Es wird abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Eine Umkristallisation erfolgt ggf. aus  $\text{H}_2\text{O}/\text{Aceton}$  (550 mL, 2 : 1). Für die weitere Synthese wurde das Rohprodukt ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt. **Anmerkung:** Das Produkt wird in manchen Fällen - vermutlich bei zu schwachem Ansäuern in Gegenwart von noch in Lösung befindlichem Pyridin - teilweise als Pyridiniumsalz in Form farbloser Kristallnadeln erhalten. Da das Salz wesentlich besser kristallisiert als die freie Säure, ist eine optische Unterscheidung in diesem Fall gut möglich.

**Ausbeute:** 22.2 g (57.1 mmol, 68.1%, Rohprodukt)

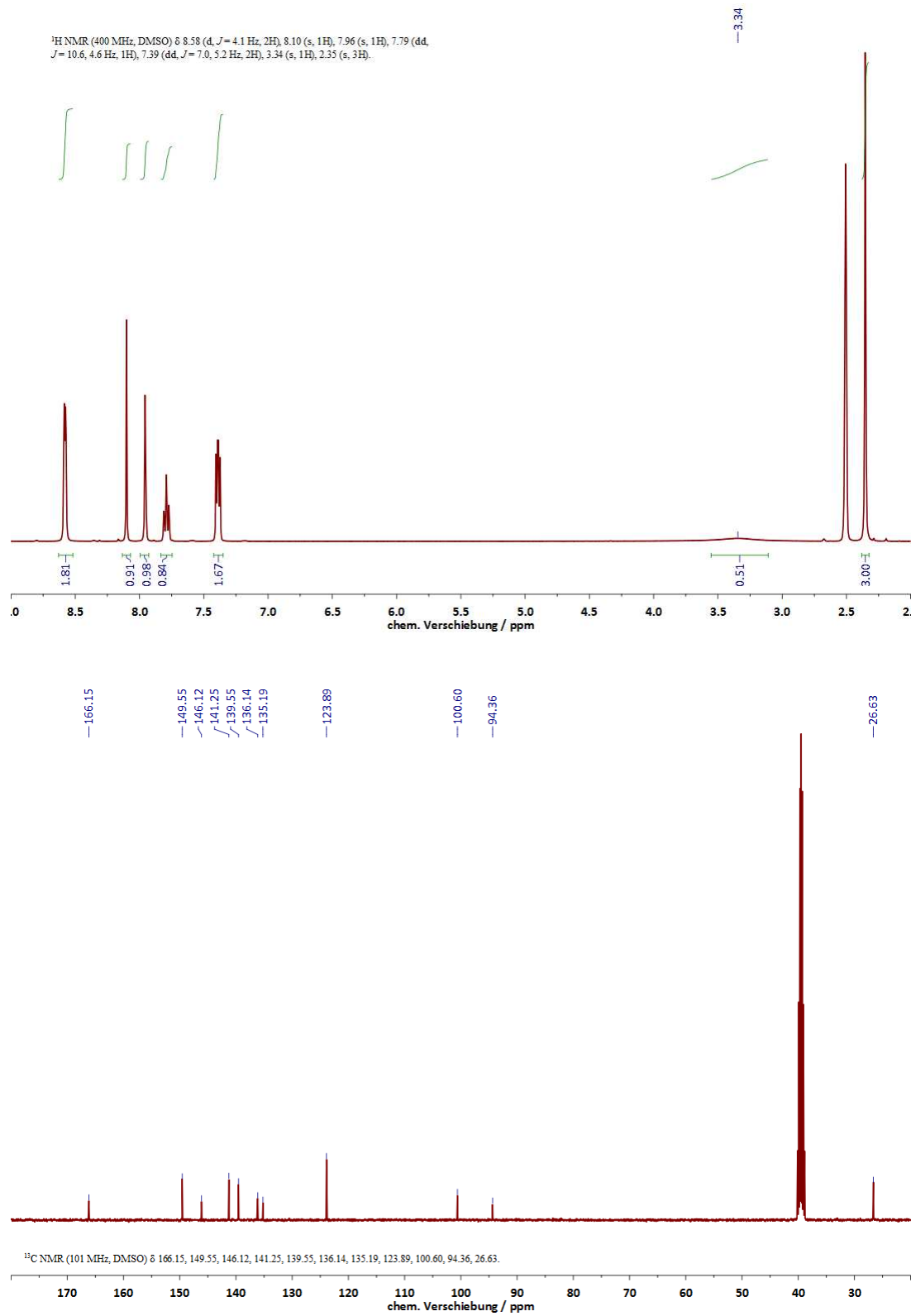
**Form:** farbloser Feststoff

**Löslichkeit:**  $\text{H}_2\text{O}$ , Aceton (mäßig) (freie Säure);  
 $\text{H}_2\text{O}$  (gut) (Pyridiniumsalz)

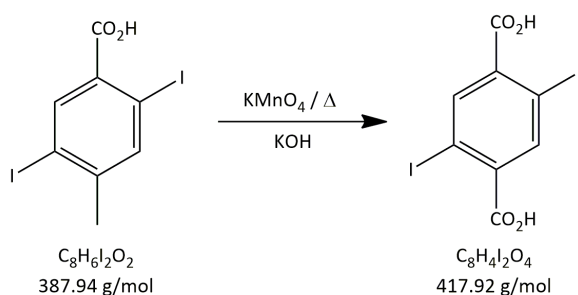
<b><math>^1\text{H-NMR}</math>, ppm:</b> (400 MHz, DMSO- $\text{d}_6$ )	freie Säure 8.10 (s, 1 H, arom., <i>ortho</i> ); 7.95 (s, 1 H, arom., <i>meta</i> ); 2.35 (s, 3 H, $-\text{CH}_3$ )
<b><math>^1\text{H-NMR}</math>, ppm:</b> (400 MHz, DMSO- $\text{d}_6$ )	Pyridiniumsalz 8.58 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.1$ Hz, 2 H, arom., Pyridin <i>ortho</i> ) 8.10 (s, 1 H, arom., <i>ortho</i> ) 7.96 (s, 1 H, arom., <i>meta</i> ) 7.79 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 10.6, 4.6$ Hz, 1 H, arom., Pyridin <i>para</i> ) 7.39 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.0, 5.2$ Hz, 2 H, arom., Pyridin <i>meta</i> ) 3.34 (s, breit, 1 H, $\text{NH}^+$ ) 2.35 (s, 3H, Methyl)
<b><math>^{13}\text{C-NMR}</math>, ppm:</b> (101 MHz, DMSO- $\text{d}_6$ )	Pyridiniumsalz 166.2 ( $-\text{COOH}$ ); 149.6, 146.1, 141.3, 139.6, 136.1, 135.2, 123.9, 100.6 (arom.); 94.4 (C-I); 26.6 ( $-\text{CH}_3$ )
<b>HR-MS:</b>	nicht möglich für Salze bzw. Salzgemische

$^1\text{H-NMR}$  -Spektrum von 2,5-Diod-4-methylbenzoesäure (Rohprodukt)

## NMR-Spektren von Pyridinium-2,5-diiod-4-methylbenzoat



## 2,5-Diiodterephthalsäure



**Darstellung:** Dijodmethylbenzoesäure (57.1 mmol, 22.2 g) wird in einer 10 %-igen KOH (250 mL) gelöst und bei 25 °C mit  $\text{KMnO}_4$  (162 mmol, 25.6 g) versetzt. Die Suspension wird für vier Stunden bei 110 °C unter Rückfluss erhitzt (**Achtung:** oberhalb von 90 °C erfolgt in den ersten Minuten eine stark exotherme, sehr schnelle Oxidation! Bei zu schwacher Kühlung und nicht passend dimensionierten Glasgeräten erfolgt ein explosionsartiges Aufkochen! Ggf. ist rechtzeitig kaltes Wasser durch den Kühler zuzugeben!), heiß filtriert und der Filterkuchen mit kochender 5 %-iger KOH (250 mL) gewaschen. Danach wird das Filtrat im Vakuum auf ca. 200 mL eingengt und mit halbkonzentrierter HCl unter Rühren auf pH = 3 eingestellt. Es bildet sich ein Niederschlag, der abgesaugt und im Vakuum getrocknet wird. Eine Reinheit von 90 % ist für die Umsetzung zum Dimethylester ausreichend, so dass eine verlustreiche Umkristallisation aus  $\text{H}_2\text{O}/\text{Aceton}$  (1 : 1) meist nicht erforderlich ist.

**Ausbeute:** 9.55 g (22.8 mmol, 40.0%, Rohprodukt)

**Form:** farbloser Feststoff

**Löslichkeit:** Aceton,  $\text{H}_2\text{O}$  (mäßig)

**$^1\text{H-NMR}$ , ppm:** 8.16 (s, 2 H, arom.)  
(400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )

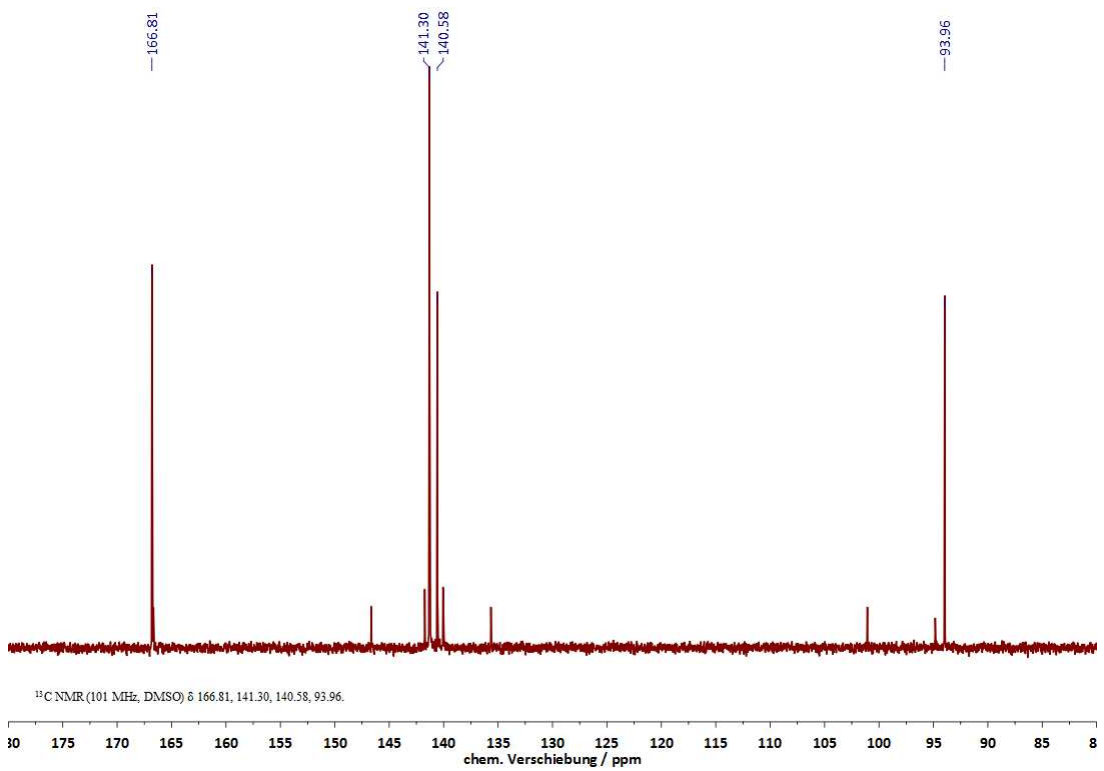
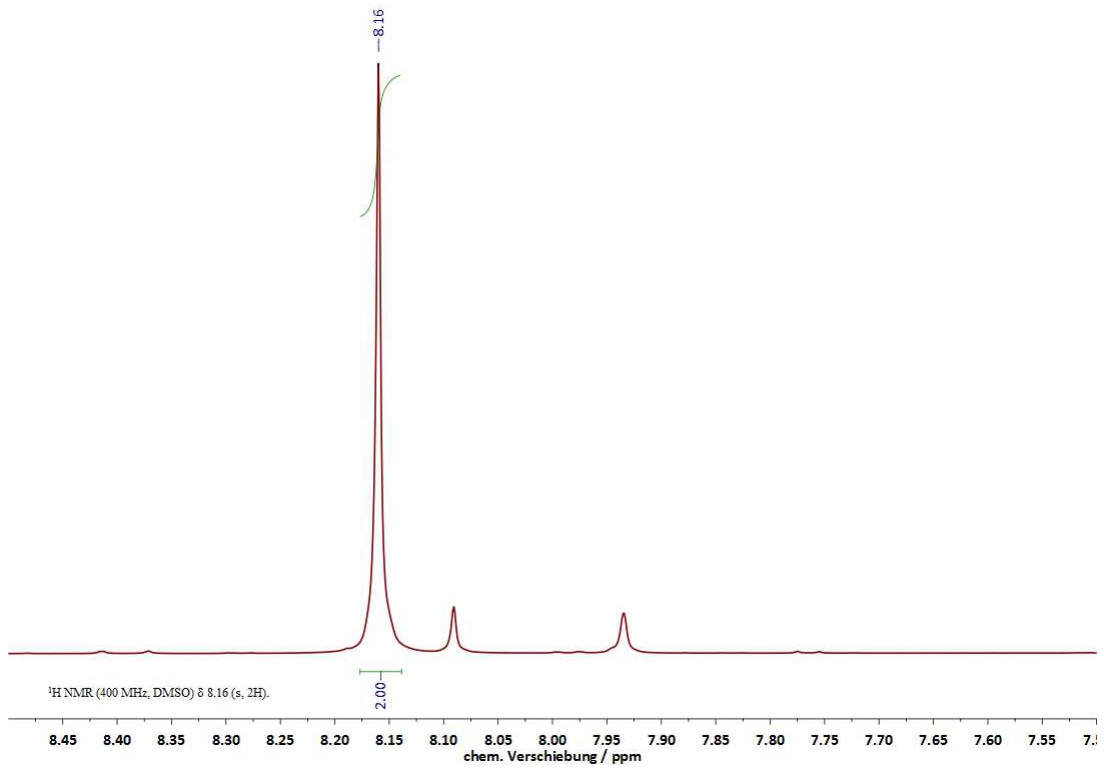
**$^{13}\text{C-NMR}$ , ppm:** 166.8 ( $-\text{CO}_2\text{H}$ ); 141.3 (C- $\text{CO}_2\text{H}$ );  
(101 Mhz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) 140.6 (C-H); 94.0 (C-I)

**HR-MS, gef.:** 417.8199

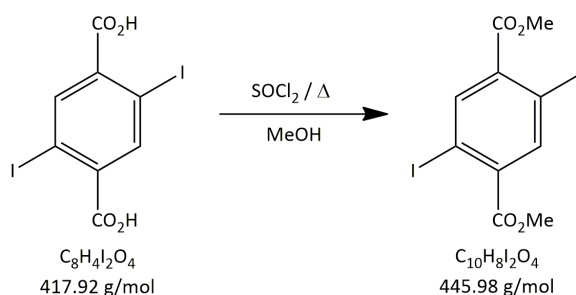
**ber.:** 417.8205



## NMR-Spektren von 2,5-Diiodterephthalsäure



## 2,5-Diioddimethylterephthalat



**Darstellung:**  $\text{SOCl}_2$  (25.0 mmol, 2.97 g, 1.81 mL) wird langsam in 100 mL MeOH eingetropft und die Lösung bei 25 °C für 2 h gerührt. Anschließend wird Dijodterephthalsäure (11.0 mmol, 4.60 g) zugesetzt und die Suspension für acht Stunden bei 70 °C unter Rückfluss erhitzt. Der gebildete Niederschlag wird bei -18 °C abfiltriert und aus MeOH/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 : 1) umkristallisiert.

**Ausbeute:** 2.80 g (6.30 mmol, 57.1%)

**Form:** farblose Kristalle

**Löslichkeit:** DCM,  $\text{CHCl}_3$  (gut);  
MeOH (schlecht)

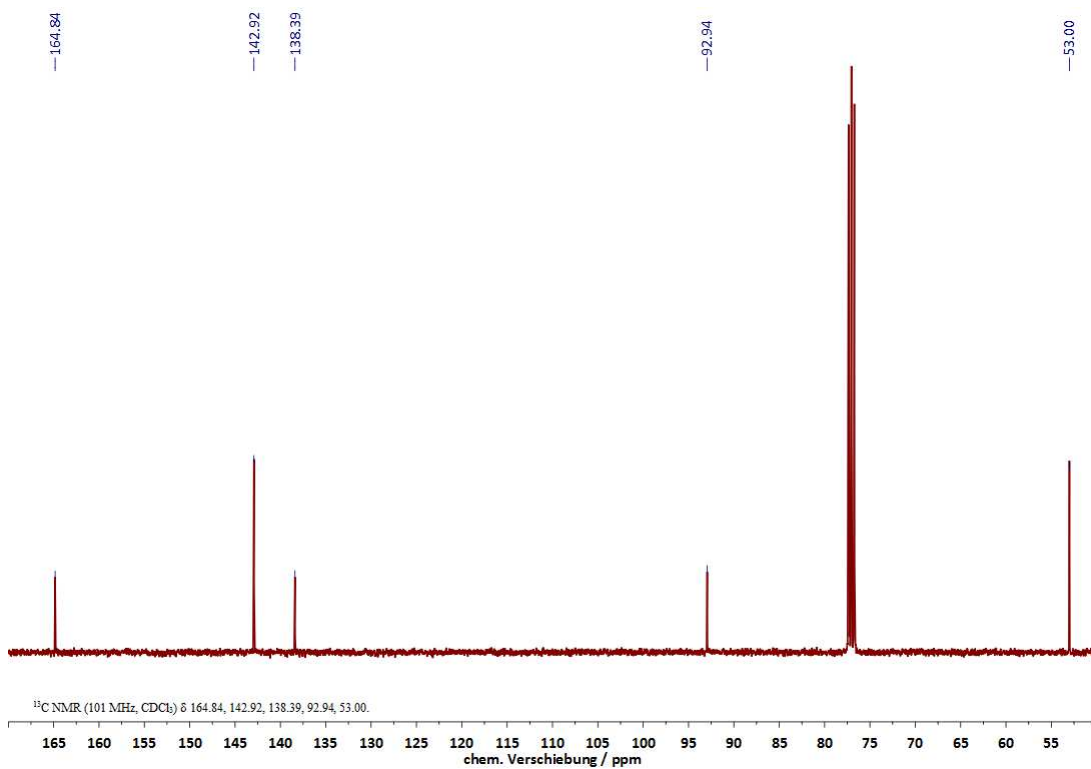
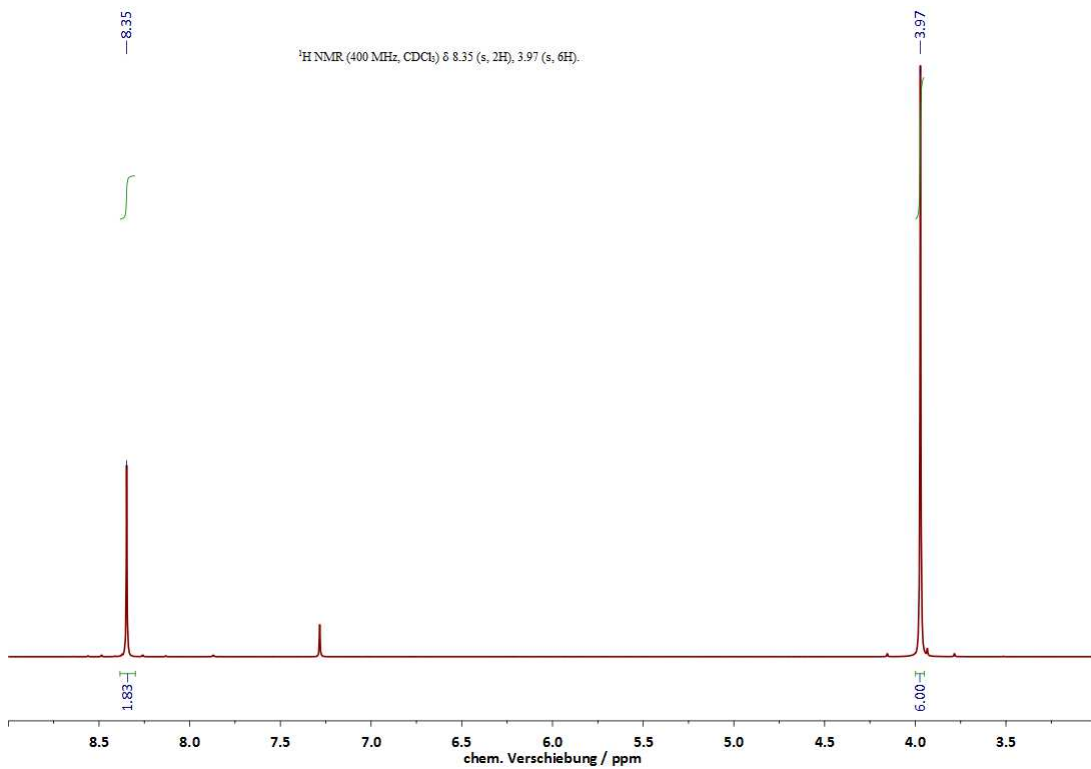
**$^1\text{H-NMR}$ , ppm:** 8.35 (s, 2 H, arom.);  
(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 3.97 (s, 6 H,  $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ )

**$^{13}\text{C-NMR}$ , ppm:** 164.8 ( $-\text{CO}_2\text{H}$ ); 142.9 (C- $\text{CO}_2\text{H}$ );  
(101 Mhz,  $\text{CDCl}_3$ ) 138.4 (C-H); 92.4 (C-I); 53.0 ( $-\text{CH}_3$ )

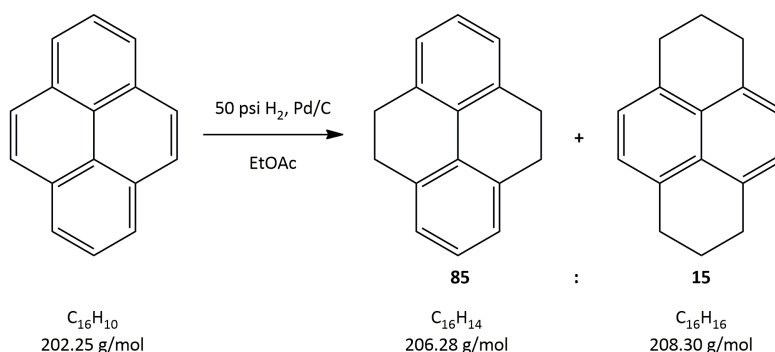
**HR-MS, gef.:** 445.8512

**ber.:** 445.8500

## NMR-Spektren von 2,5-Diioddimethylterephthalat



## 4,5,9,10-Tetrahydropyren und 1,2,3,6,7,8-Hexahydropyren



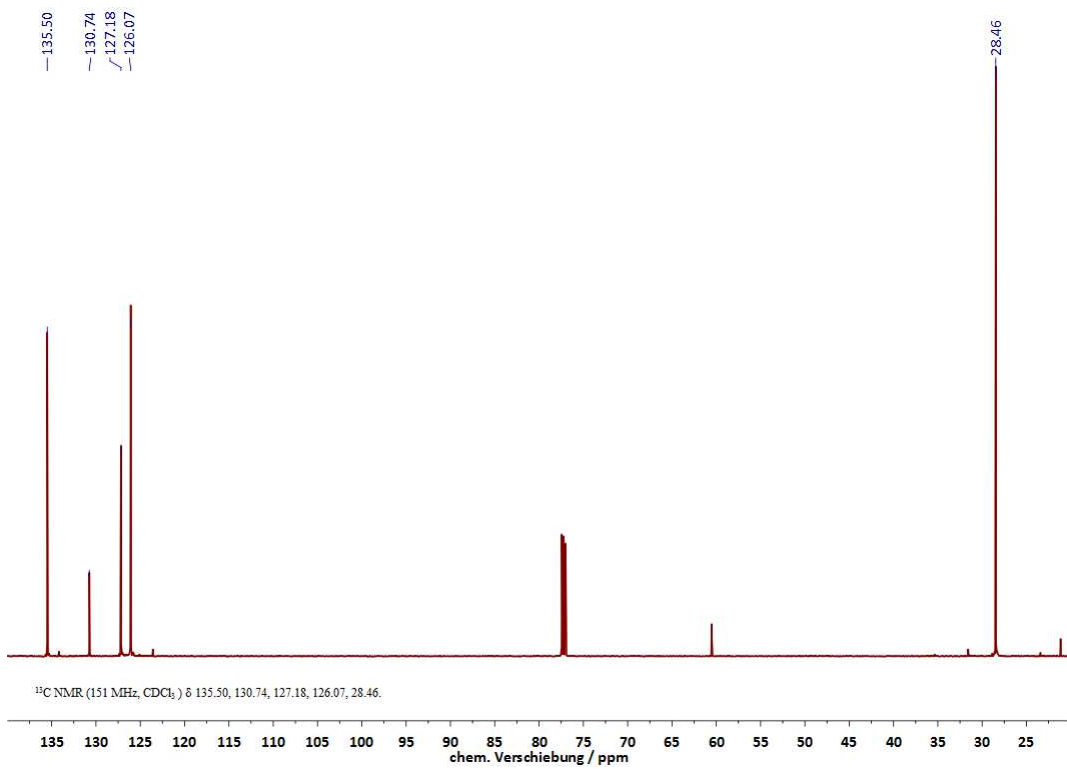
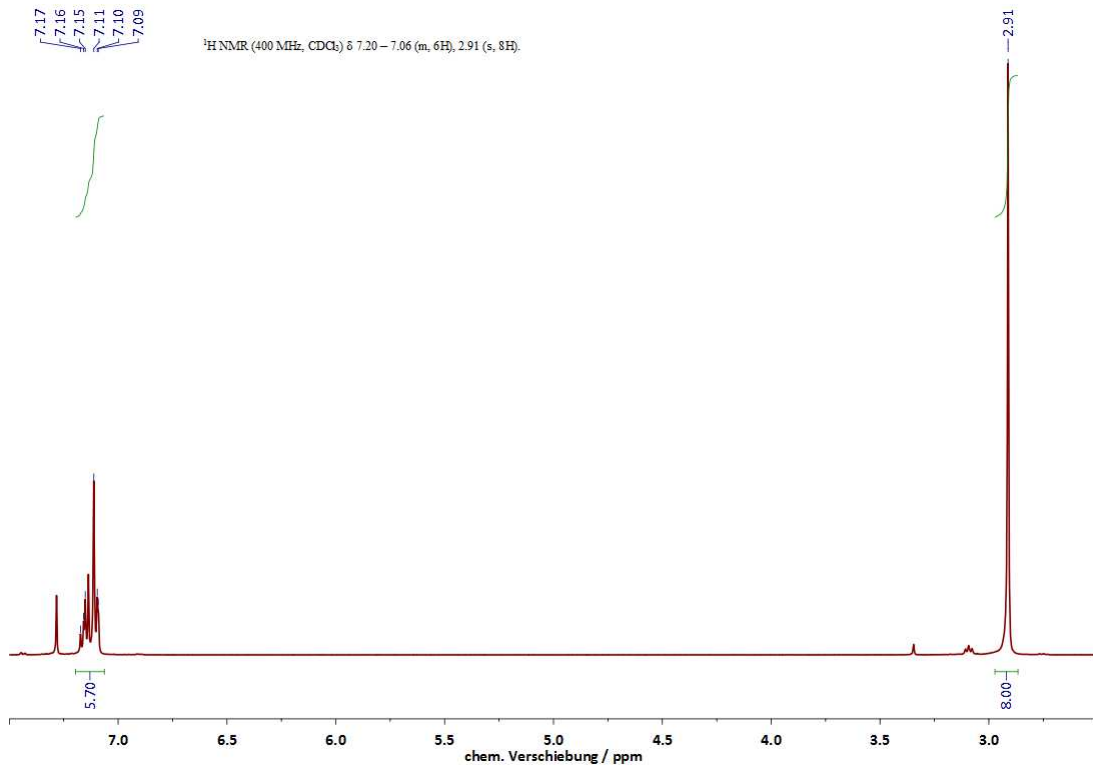
**Darstellung:** 95%iges Pyren (20.2 g, 0.10 mol) wird bei 25 °C unter Rühren in Ethylacetat (250 mL) gelöst. Nach Entschwefelung mittels Raney-Nickel (zwei bis drei Tage, 25 °C, 10 g einer 50%-igen Ni-Suspension in Wasser) wird die „nasse“ filtrierte organische Phase bei 45 bis 50 psi (ca. 3.5 bis 4 bar) H<sub>2</sub>-Druck im Autoklaven hydriert. Die Reaktionszeit beträgt zwischen fünf und sieben Tagen. Als Hydrierkatalysator wird Pd / C (5 mol-%, 10 Gew.-% Pd) verwendet. Es wird ein Gemisch aus Tetra- und Hexahydropyren im durchschnittlichen Verhältnis von 85 : 15 erhalten. Nach Filtrieren der Suspension wird das Lösungsmittel vollständig am Rotationsverdampfer entfernt und der farblose Rückstand durch fraktionierte Kristallisation aus Ethanol aufgetrennt. Während die erste Charge stets reines THP liefert, werden im Folgenden meist THP-HHP-Kokristallisate erhalten, die sich zunächst noch durch Waschen des in langen Nadeln auskristallisierenden HHP mit wenig EtOAc auftrennen lassen. Das in EtOAc leichter lösliche THP kristallisiert in Form schimmernder Blättchen und reichert sich in der Waschphase an. Diese wird mit der ethanolischen Mutterlauge vereint und weiteres Solvens entfernt, bis der Kristallisationsprozess erneut einsetzt. Nach dreimaliger fraktionierter Kristallisation werden meist nicht mehr auftrennbare Kristallisate erhalten. Die Ausbeute jeder Verbindung beträgt durchschnittlich ca. 70 % d. Th. unter Berücksichtigung der Produktverteilung.

**Ausbeute:** 12.3 g (59.5 mmol, 70.0%), Richtwert THP;  
2.19 g (10.5 mmol, 70.0%), Richtwert HHP

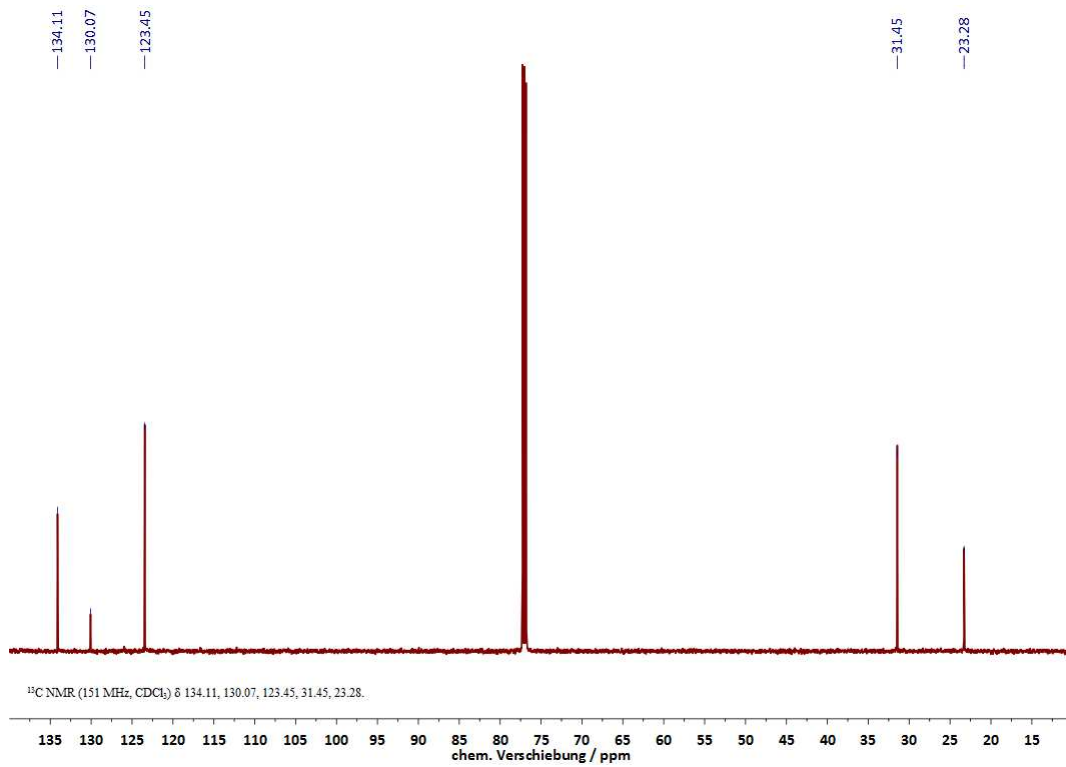
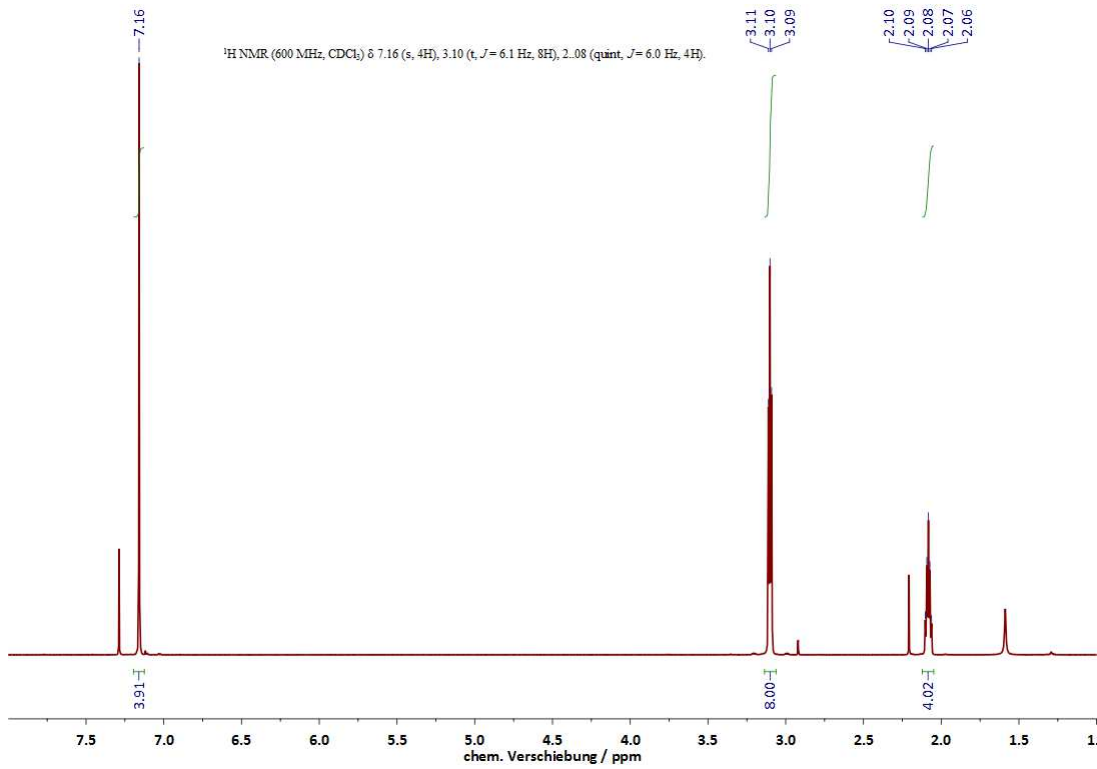
**Form:** farblose Kristalle (THP und HHP)

<b>Löslichkeit:</b>	organische Lösungsmittel (gut)
<b><sup>1</sup>H-NMR, ppm:</b> (600 MHz, CDCl <sub>3</sub> )	THP 7.20-7.06 (m, 6 H, arom.); 2.91 (s, 8 H, benzylich)
<b><sup>1</sup>H-NMR, ppm:</b> (600 MHz, CDCl <sub>3</sub> )	HHP 7.16 (s, 4 H, arom.); 3.10 (t, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.1 Hz, 8 H, benzylich); 2.08 (q, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.0 Hz, 4 H, -CH <sub>2</sub> -)
<b><sup>13</sup>C-NMR, ppm:</b> (151 Mhz, CDCl <sub>3</sub> )	THP 135.5, 130.8, 127.2, 126.1 (arom.); 28.5 (benzylich)
<b><sup>13</sup>C-NMR, ppm:</b> (151 Mhz, CDCl <sub>3</sub> )	HHP 134.1, 130.1, 123.5 (arom.); 31.5 (benzylich); 23.3 (-CH <sub>2</sub> -)
<b>HR-MS, gef.:</b>	206.1096 (THP); 208.1252 (HHP)
<b>ber.:</b>	206.1094 (THP); 208.1246 (HHP)

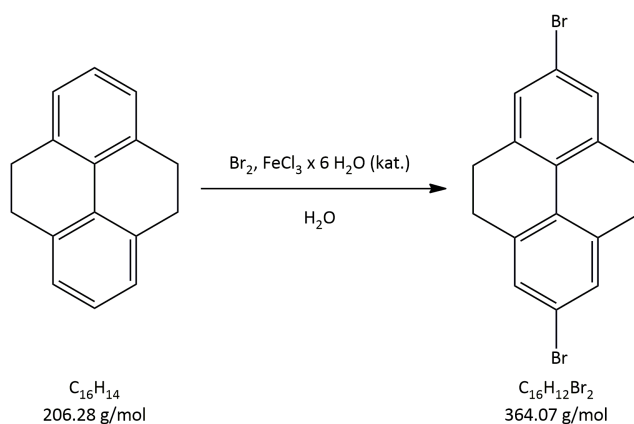
## NMR-Spektren von 4,5,9,10-Tetrahydropyren



## NMR-Spektren von 1,2,3,6,7,8-Hexahydropyren



## 2,7-Dibrom-4,5,9,10-tetrahydropyren



**Darstellung:** Zu einer Suspension aus Tetrahydropyren (16.00 g, 77.4 mmol) dest.  $\text{H}_2\text{O}$  (600 mL) wird  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (268 mg, 1.00 mmol) gegeben. Binnen vier bis sechs Stunden wird anschließend eine Lösung von  $\text{Br}_2$  (10.3 mL, 0.20 mol, 32.2 g) in dest.  $\text{H}_2\text{O}$  (1.25 L) zugetropft. Es wird drei bis fünf Tage bei 25 °C gerührt, so dass sich die zunächst tiefrote Suspension nahezu vollständig entfärbt. Der beigefarbene Niederschlag wird abfiltriert und aus Toluol (ggf. mehrfach) umkristallisiert.

**Ausbeute:** 10.6 g (29.0 mmol, 37.5%)

**Form:** farblose Kristalle

**Löslichkeit:** DCM,  $\text{CHCl}_3$  (gut);  
Toluol (mäßig)

**$^1\text{H-NMR}$ , ppm:**  
(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 7.22(s, 4 H, arom.);  
2.83 (s, 8 H, benzylich)

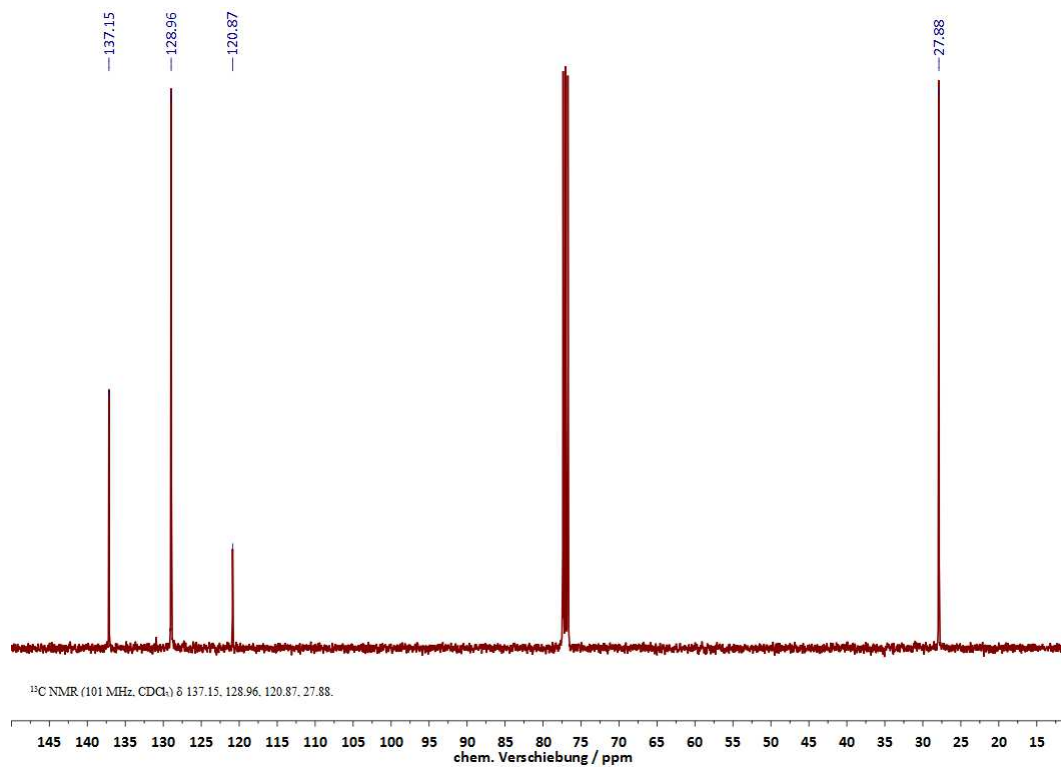
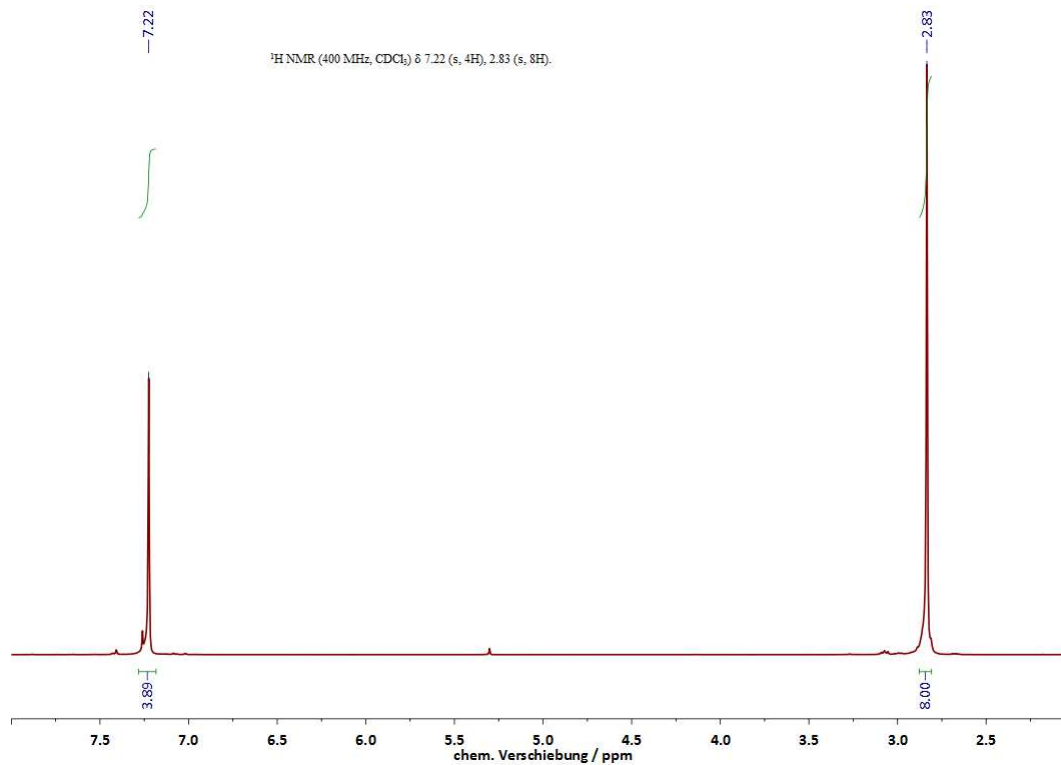
**$^{13}\text{C-NMR}$ , ppm:**  
(101 Mhz,  $\text{CDCl}_3$ ) 137.2, 130.0 (arom.);  
120.9 (C-Br); 27.9 (benzylich)

**HR-MS, gef.:** 363.9286

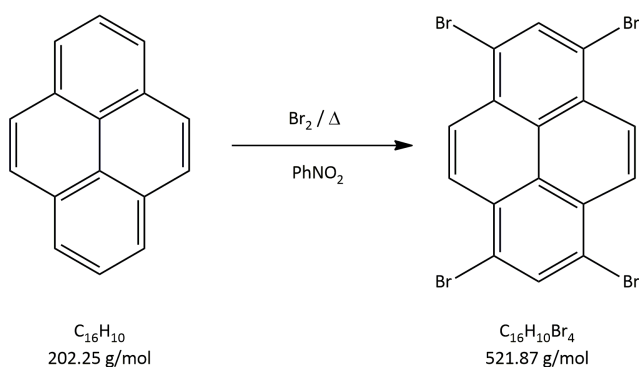
**ber.:** 363.9286



## NMR-Spektren von 2,7-Dibrom-4,5,9,10-tetrahydropyren



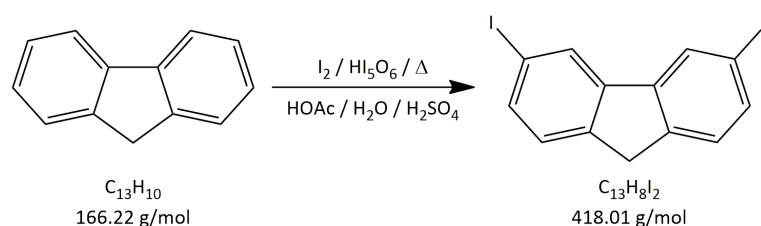
## 1,3,6,8-Tetrabromopyren



**Darstellung:** Pyren (10.1 g, 50.0 mmol) wird unter Rühren in Nitrobenzol (1000 mL) gelöst. Die Lösung wird auf 100 °C erwärmt und tropfenweise mit  $\text{Br}_2$  (200 mmol, 32.0 g, 10.3 mL) versetzt. Bereits während der Zugabe beginnt ein sehr zäher, farbloser Niederschlag auszufallen, weshalb die Reaktion bevorzugt mit einem KPG-Rührer durchgeführt werden sollte. Nach beendeter Zugabe des  $\text{Br}_2$  wird für weitere 3 h auf 150 °C erwärmt und dann auf 25 °C abgekühlt. Das Rohprodukt wird abfiltriert, mit EtOH (3 x 100 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

<b>Ausbeute:</b>	25.2 g (49.0 mmol, 98%)
<b>Form:</b>	farbloser Feststoff
<b>Löslichkeit:</b>	praktisch unlöslich, größte Löslichkeit in heißem $\text{PhNO}_2$
<b><math>^1\text{H-NMR}</math>, ppm: (400 MHz, <math>\text{DMSO-d}_6</math>)</b>	aufgrund der Schwerlöslichkeit des Produkts nicht möglich
<b>HR-MS, gef.:</b>	513.7202
<b>ber.:</b>	513.7189

## 3,6-Diiod-9H-fluoren



**Darstellung:** Fluoren (120 mmol, 20.0 g) wird bei 100 °C in einer Mischung aus Eisessig, dest. H<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (320 mL : 60 mL : 10 mL) gelöst und anschließend unter Rühren I<sub>2</sub> (83.0 mmol, 21.0 g) sowie H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub> (40.0 mmol, 9.20 g) zugegeben. Das Gemisch wird für eine Stunde bei 80 °C gerührt und der beim Abkühlen ausgefallene Niederschlag abgesaugt. Die Mutterlauge wird mit dest. H<sub>2</sub>O (300 mL) versetzt und der entstehende Feststoff ebenfalls abfiltriert. Das gesammelte Rohprodukt wird aus THF / Hexan (1 : 2, 1.60 L) umkristallisiert. Vierfaches Einengen und Abkühlen der abgereicherten organischen Phase ergibt weiteres Produkt. Die vereinten Chargen werden im Vakuum oder an Luft getrocknet.

**Ausbeute:** 28.7 g (68.0 mmol, 57.1%)

**Form:** farblose Kristalle

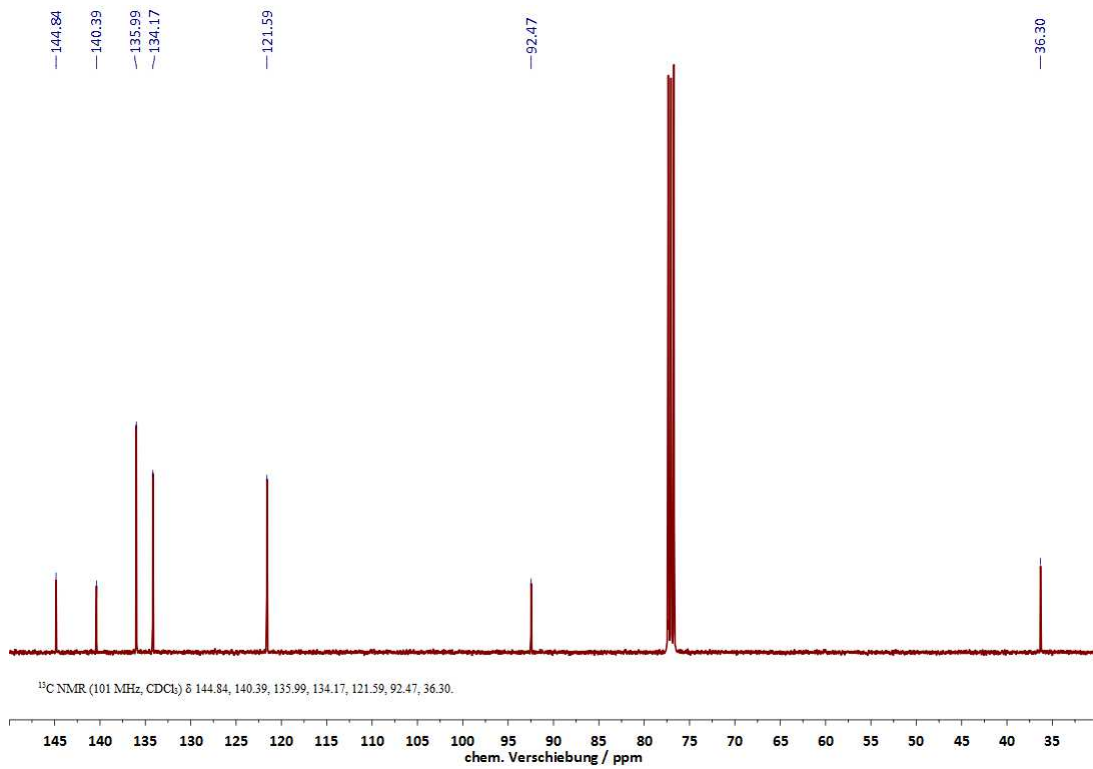
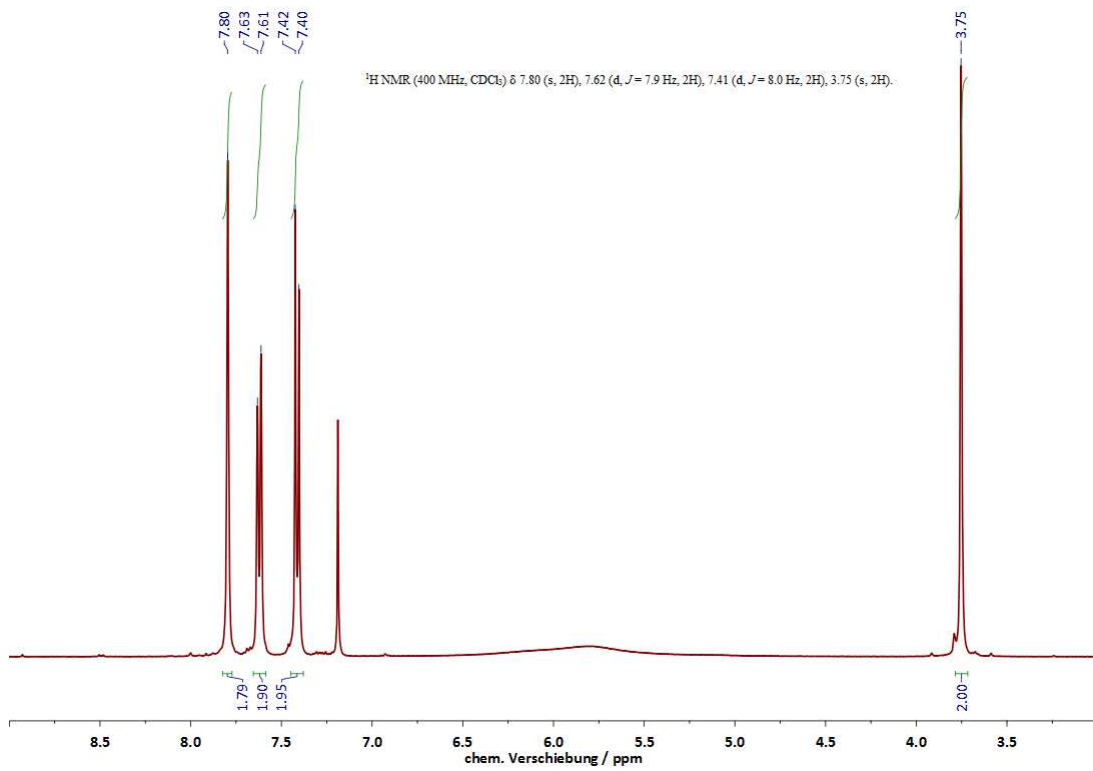
**Löslichkeit:** CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, THF (gut);  
*n*-Pentan, *n*-Hexan (schlecht)

**<sup>1</sup>H-NMR, ppm:** 7.80 (s, 2 H, arom.), 7.62 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 2 H, arom.),  
(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 7.41 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 2 H, arom.);  
3.75 (s, 2 H, -CH<sub>2</sub>-)

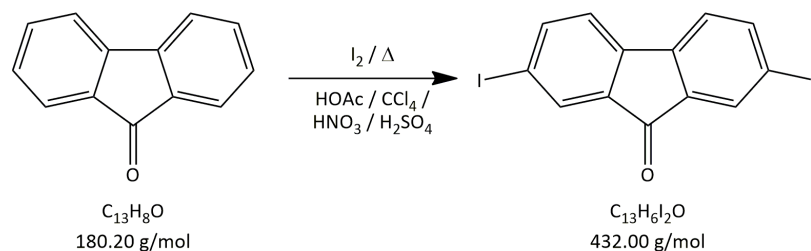
**<sup>13</sup>C-NMR, ppm:** 144.8, 140.4, 136.0,  
(101 Mhz, CDCl<sub>3</sub>) 134.2, 121.6 (arom.); 92.5 (C-I);  
36.3 (benzylisch)

**HR-MS, gef.:** 417.8716  
**ber.:** 417.8707

## NMR-Spektren von 3,6-Diod-9H-fluoren



## 2,7-Diiod-9H-fluoren



**Darstellung:** Fluorenon (100 mmol, 18.0 g) wird in einer Mischung aus Eisessig,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (200 mL : 12 mL : 8 mL : 4 mL) gelöst. Anschließend wird unter Rühren  $\text{I}_2$  (100 mmol, 25.4 g) zugegeben. Das Gemisch wird für vier Stunden bei 140 °C unter Rückfluss erhitzt und dann langsam auf 25 °C abgekühlt. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt, die Mutterlauge mit dest.  $\text{H}_2\text{O}$  (500 mL) versetzt und der entstehende Feststoff ebenfalls abfiltriert. Das gesammelte Rohprodukt wird aus Toluol / HOAc (1 : 1, 700 mL) umkristallisiert. Die entstehenden Kristalle werden abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 29.4 g (68.1 mmol, 68.1%)

**Form:** orangefarbene Kristalle

**Löslichkeit:**  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  (gut);  
Toluol (mäßig); HOAc (schlecht)

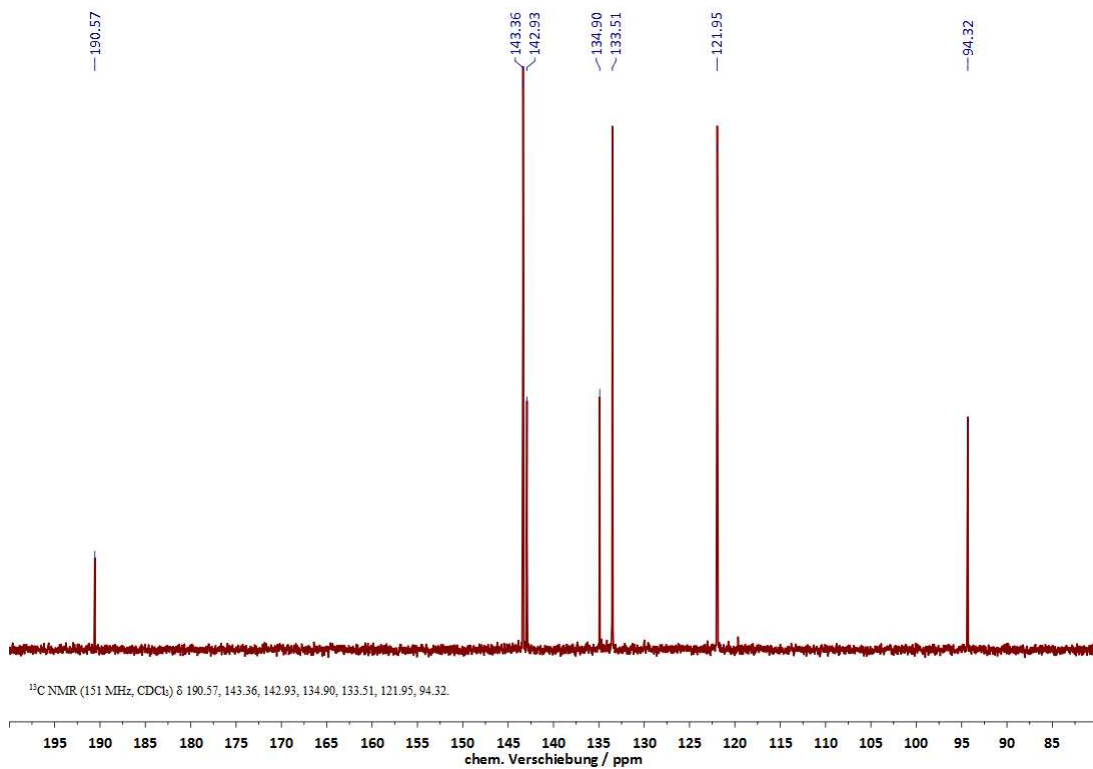
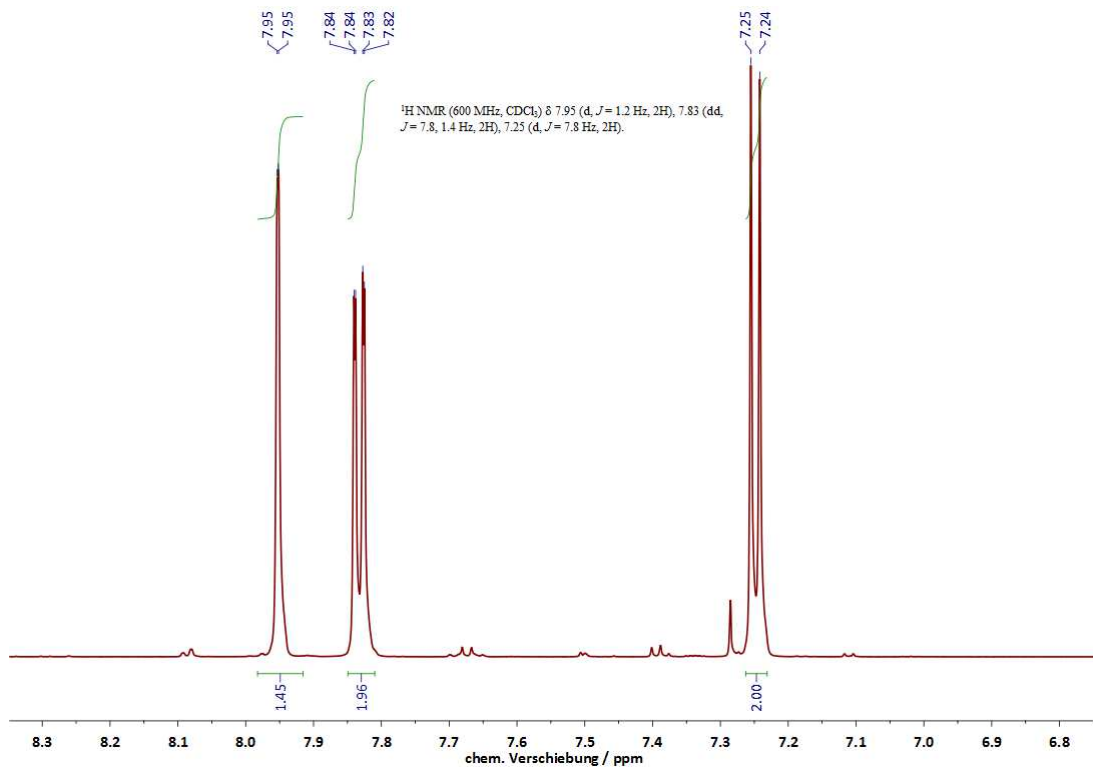
**$^1\text{H-NMR}$ , ppm:** 7.95 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz, 2 H, arom.);  
(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 7.83 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8, 1.4$  Hz, 2 H, arom.);  
7.25 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 2 H, arom.)

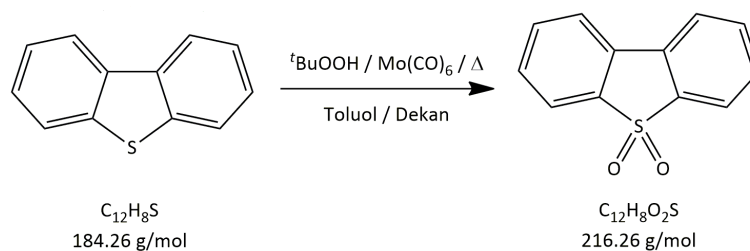
**$^{13}\text{C-NMR}$ , ppm:** 190.6, 143.4, 142.9,  
(101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 134.9, 133.5, 122.0 (arom.);  
94.32 (C-I)

**HR-MS, gef.:** 431.8508

**ber.:** 431.8488

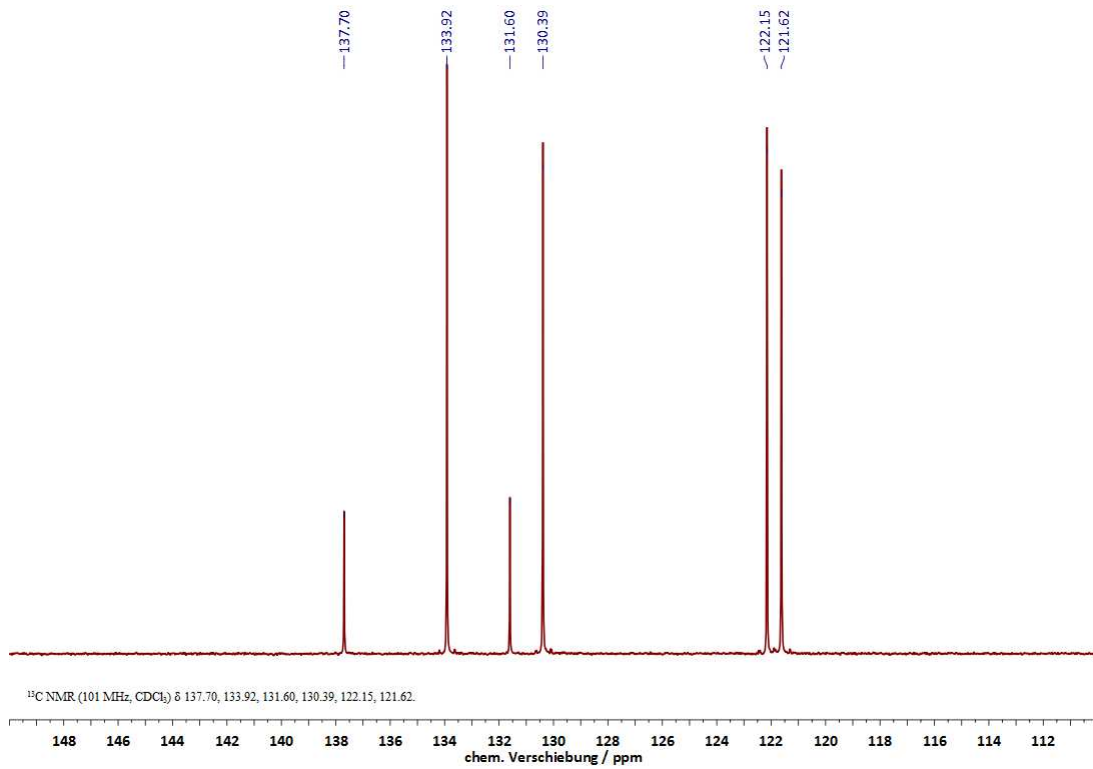
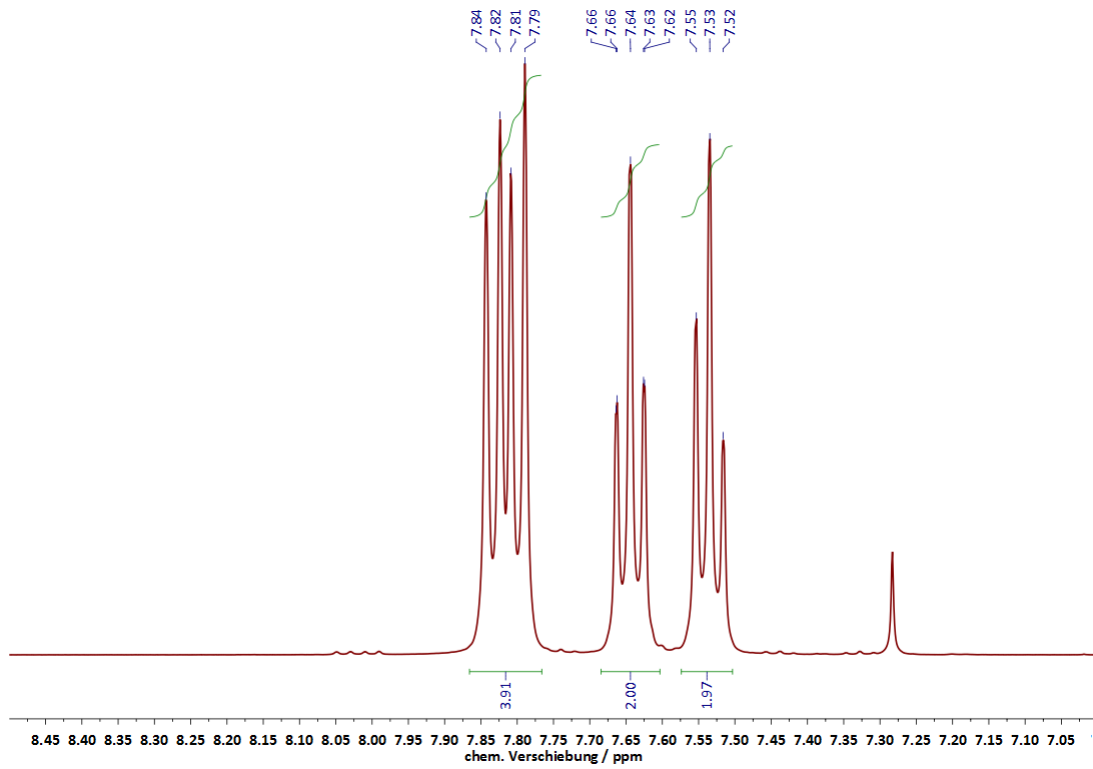
## NMR-Spektren von 3,6-Diod-9H-fluoren



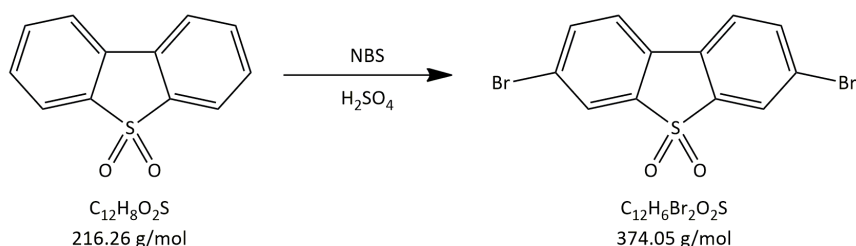
Dibenzo[*b,d*]thiophen-5,5-dioxid

**Darstellung:** Dibenzothiophen (110 mmol, 20.2 g) wird in trockenem Toluol (100 mL) unter Schutzgasatmosphäre unter Rühren mit *t*BuOOH (220 mmol, 44.0 mL einer 5 - 6 M Lösung in *n*-Dekan) sowie Mo(CO)<sub>6</sub> (0.2 mmol, 50.0 mg) versetzt. Es wird für 6 h unter Rückfluss auf 90 °C erwärmt, wobei bereits nach kurzer Zeit ein Niederschlag entsteht. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf -18 °C wird das Produkt abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

<b>Ausbeute:</b>	23.8 g (110 mmol, quant.)
<b>Form:</b>	farblose Kristalle
<b>Löslichkeit:</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CHCl <sub>3</sub> (gut); Toluol, <i>n</i> -Hexan (schlecht)
<b><sup>1</sup>H-NMR, ppm:</b> (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> )	7.82 (dd, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 13.7, 7.7 Hz, 4 H, arom.); 7.68-7.61 (m, 2 H, arom.); 7.53 (t, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 2 H, arom.)
<b><sup>13</sup>C-NMR, ppm:</b> (101 Mhz, CDCl <sub>3</sub> )	137.7, 133.9, 131.6, 130.39, 122.15, 121.62 (arom.)
<b>HR-MS, gef.:</b>	216.0245
<b>ber.:</b>	216.0247

NMR-Spektren von Dibenzo[*b,d*]thiophen-5,5-dioxid



2,8-Dibromdibenzo[*b,d*]thiophen-5,5-dioxid

**Darstellung:** Dibenzothiophendioxid (96.2 mmol, 20.8 g) wird in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (750 mL) gelöst und unter heftigem Rühren (KPG)  $\text{Br}_2$  (48.1 mmol, 17.2 g) NBS eingetragen. Nach einer Stunde bei 25 °C wird die gleiche Menge NBS erneut zugesetzt und für weitere 24 h bei 25 °C gerührt. Es bildet sich nach Zugabe des Bromierungsagens eine sehr viskose, farblose Suspension. Das Rohprodukt wird vorsichtig portionsweise in Wasser eingetragen, gerührt und nach ausreichender Verdünnung der Schwefelsäure abfiltriert. Anschließend wird mit dest.  $\text{H}_2\text{O}$  (300 mL) aufgeschlämmt, gerührt und erneut abfiltriert. Das an Luft oder im Vakuum getrocknete Rohprodukt wird aus Chlorbenzol umkristallisiert.

**Ausbeute:** 29.5 g (78.8 mmol, 71.6 %)

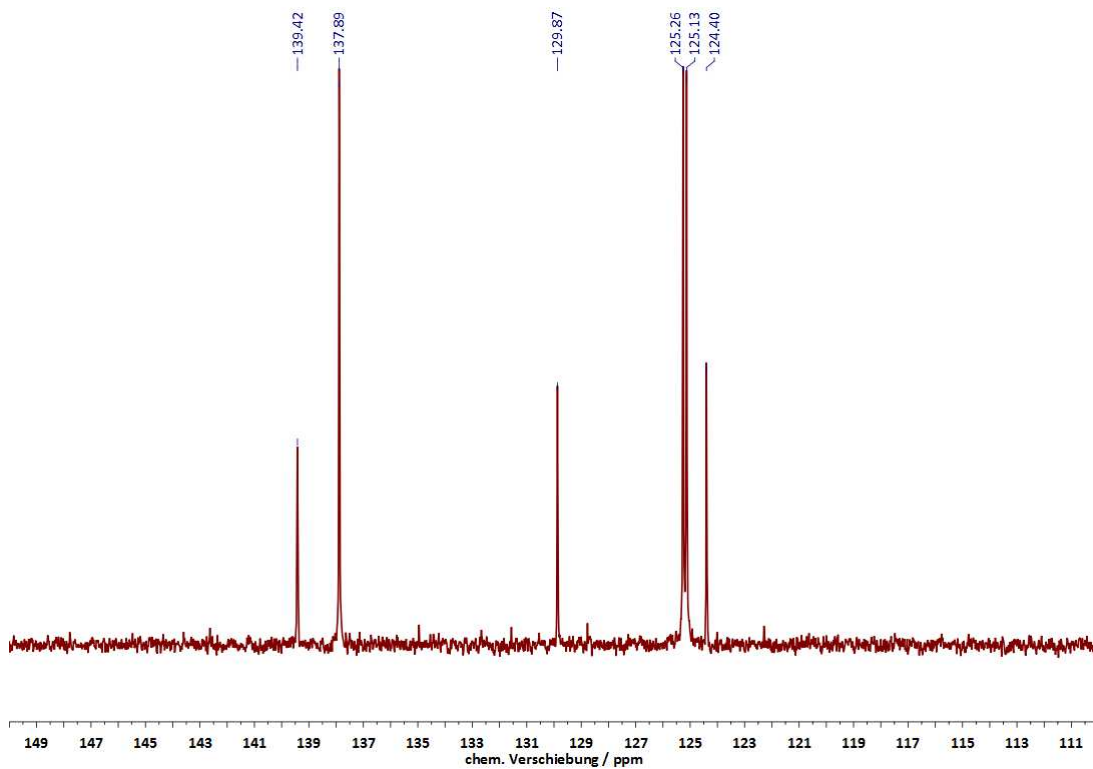
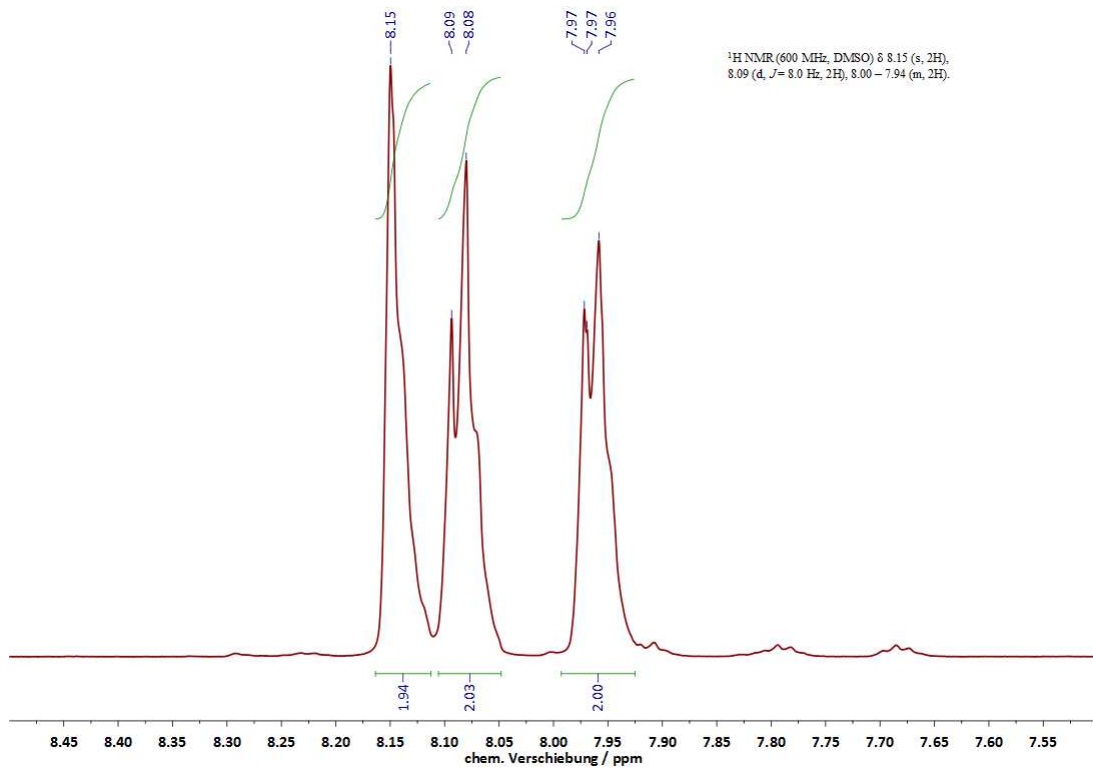
**Form:** farblose Kristalle

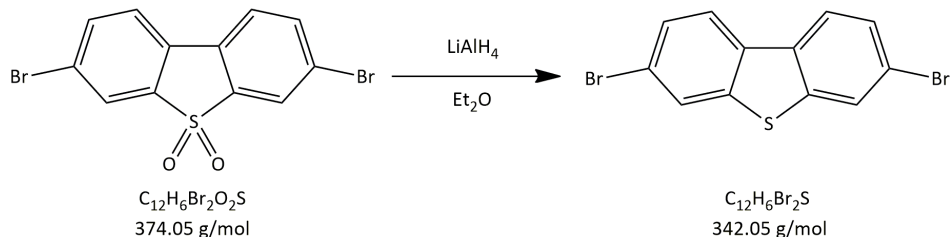
**Löslichkeit:** DMSO, Chlorbenzol (mäßig)

**$^1\text{H-NMR}$ , ppm:**  
 (600 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) 8.15 (s, 2 H, arom.);  
 8.09 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 2 H, arom.);  
 8.00-7.94 (m, 2H, arom.)

**$^{13}\text{C-NMR}$ , ppm:**  
 (151 Mhz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) 139.4, 137.9, 129.9,  
 125.3, 125.1, 124.4 (arom.)

**HR-MS, gef.:** 371.8455  
**ber.:** 371.8456

NMR-Spektren von 2,8-Dibromdibenzo[*b,d*]thiophen-5,5-dioxid

2,8-Dibromdibenzo[*b,d*]thiophen

**Darstellung:** Dibromdibenzothiophendioxid (33.7 mmol, 12.6 g) wird unter Schutzgasatmosphäre in trockenem Et<sub>2</sub>O (250 mL) suspendiert und unter Rühren vorsichtig portionsweise LiAlH<sub>4</sub> (168 mmol, 6.39 g) zugesetzt. Anschließend wird für zwei Stunden bei 45 °C unter Rückfluss erhitzt. Die abgekühlte Reaktionslösung wird zunächst vorsichtig mit dest. H<sub>2</sub>O (70 mL), anschließend mit konz. HCl 35 mL versetzt und der Ether am Rotationsverdampfer entfernt. Die zurückbleibende Suspension wird filtriert und der Rückstand in heißem CHCl<sub>3</sub> (400 mL) aufgenommen. Bestandteile, die sich bei längerem Sieden nicht lösen, werden ggf. abfiltriert und die organische Lösung am Rotationsverdampfer bis zur Kristallisation eingengt. Das Produkt wird bei -18 °C abfiltriert, mit wenigen mL kaltem EtOH gewaschen und im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 3.95 g (11.6 mmol, 34.3 %)

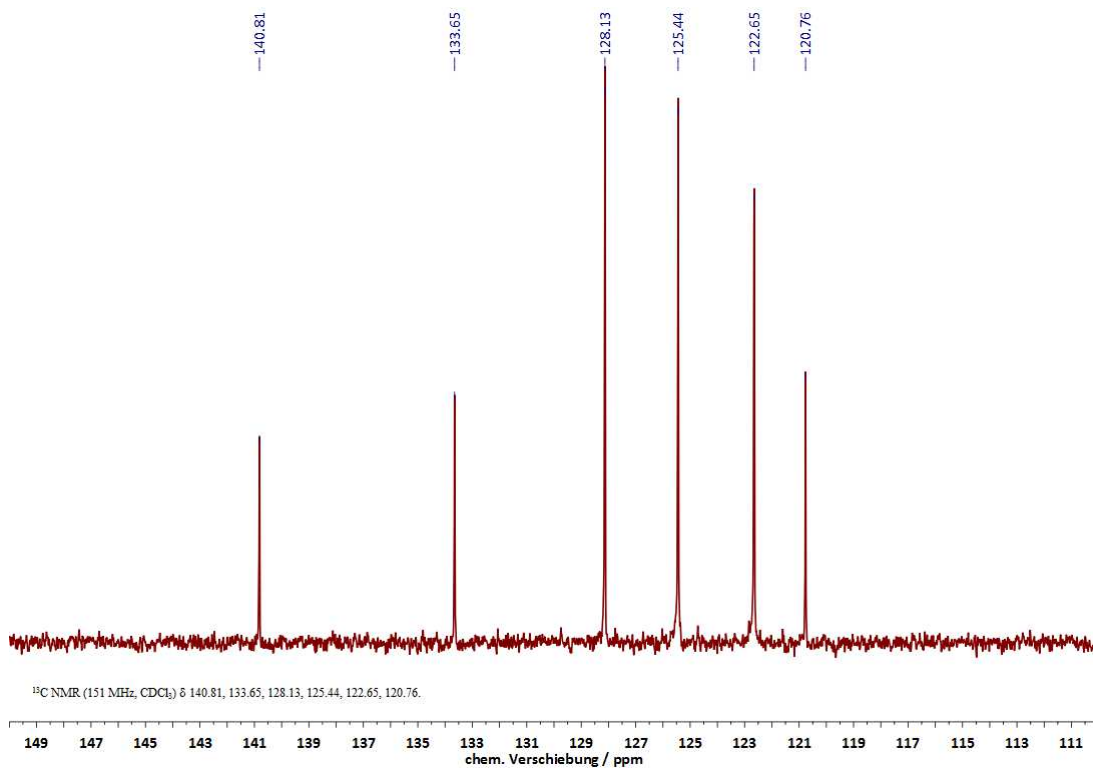
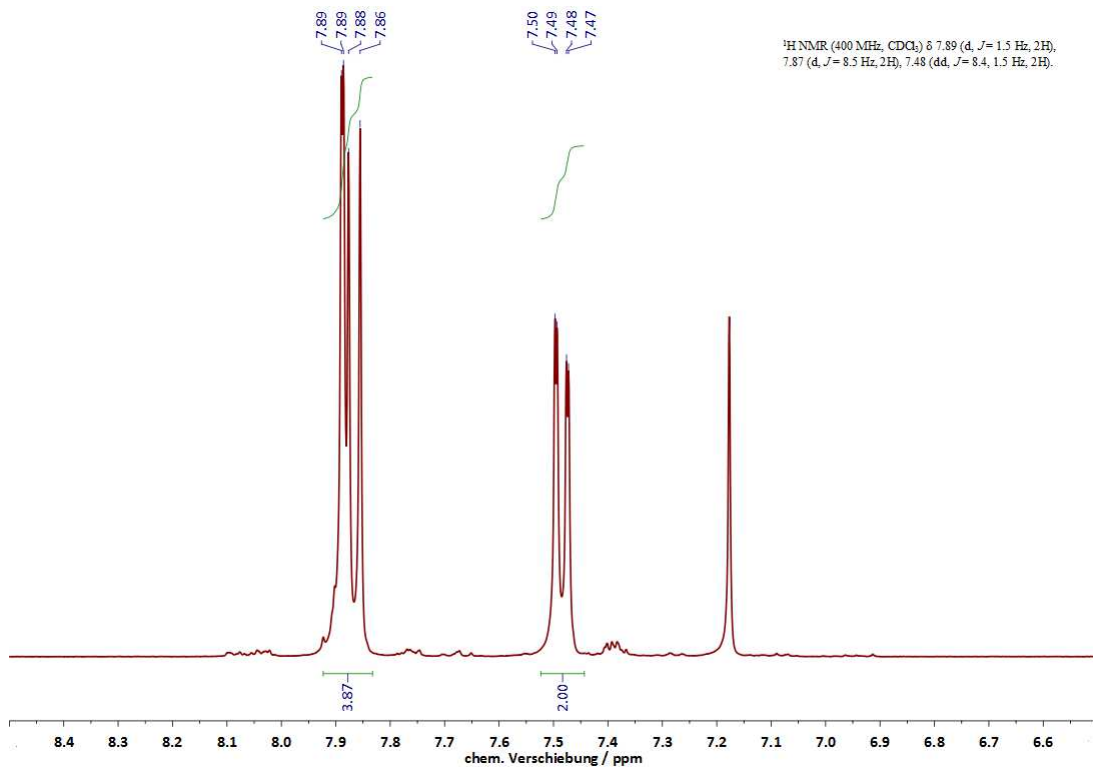
**Form:** farbloser Feststoff

**Löslichkeit:** CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, Et<sub>2</sub>O (gut);  
EtOH schlecht

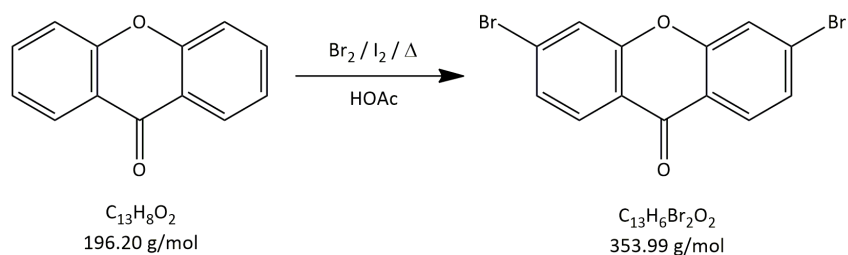
**<sup>1</sup>H-NMR, ppm:**  
(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  
7.89 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, 2 H, arom.);  
7.87 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.5 Hz, 2 H, arom.);  
7.48 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4, 1.5 Hz, 2 H, arom.)

**<sup>13</sup>C-NMR, ppm:**  
(101 Mhz, CDCl<sub>3</sub>)  
140.8, 133.7, 128.1,  
125.4, 122.7, 120.76 (arom.)

**HR-MS, gef.:** 341.8536  
**ber.:** 341.8557

NMR-Spektren von 2,8-Dibromdibenzo[*b,d*]thiophen

## 3,6-Dibrom-9H-xanthen-9-on



**Darstellung:** Xanthon (5.00 g, 25.5 mmol) wird in Eisessig (50 mL) suspendiert und unter heftigem Rühren wird  $\text{Br}_2$  (200 mmol, 32.0 g, 10.2 mL) sowie  $\text{I}_2$  (1.00 mmol, 254 mg) zugegeben. Die Mischung wird für 12 h auf 110 °C erwärmt und der beim Abkühlen gebildete, nadelige Niederschlag abfiltriert. Das Rohprodukt wird aus Toluol / EtOH (3 : 1) (Menge kann variieren) umkristallisiert. Die Mutterlauge wird noch einmal aufgearbeitet, indem eingengt und auf -18 °C gekühlt wird. Der gesammelte Feststoff wird im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 3.66 g (10.4 mmol, 41.6%)

**Form:** farblose Kristalle

**Löslichkeit:**  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ , Toluol (gut);  
EtOH (schlecht)

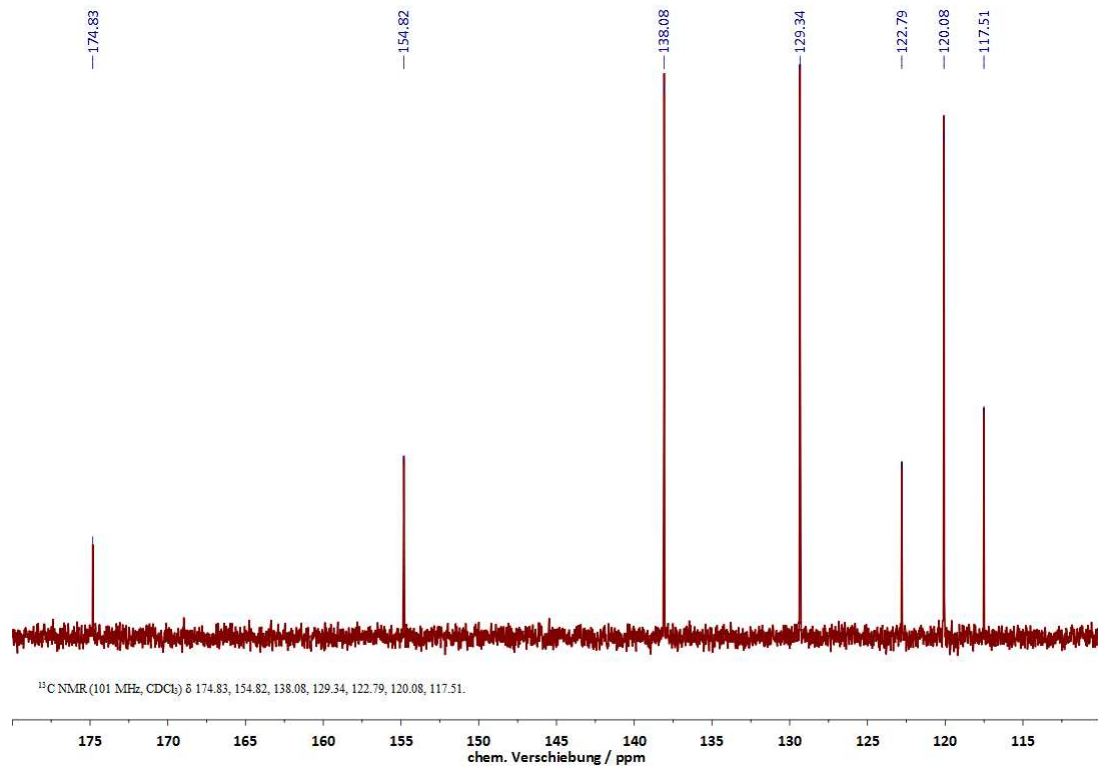
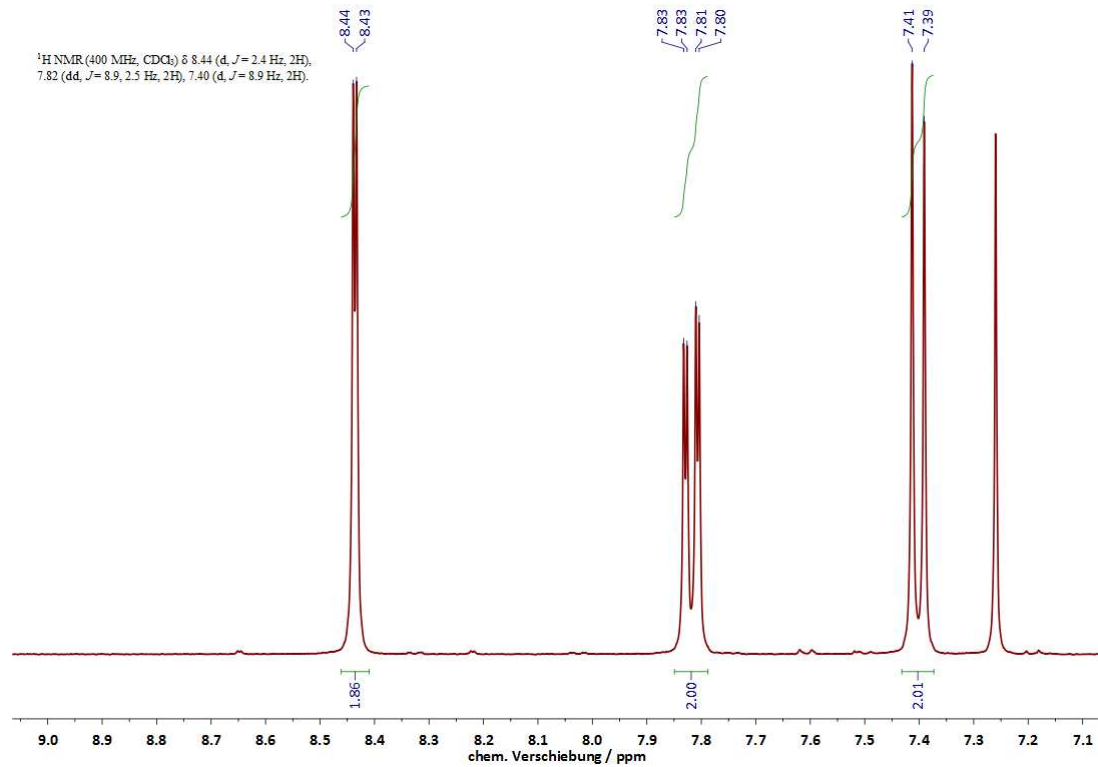
**$^1\text{H-NMR}$ , ppm:** 8.44 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 2.4$  Hz, 2 H, arom.);  
(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 7.82 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.9$ , 2.5 Hz, 2 H, arom.);  
7.40 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.9$  Hz, 2 H, arom.)

**$^{13}\text{C-NMR}$ , ppm:** 174.8 (C=O); 154.8, 138.1, 129.3,  
(101 Mhz,  $\text{CDCl}_3$ ) 122.8, 120.1, 117.5 (arom.)

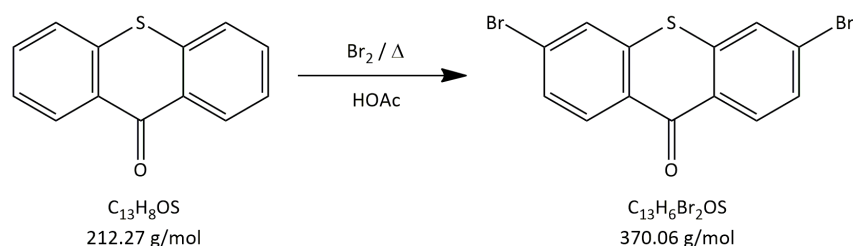
**HR-MS, gef.:** 351.8735

**ber.:** 351.8737

## NMR-Spektren von 3,6-Dibrom-9H-xanthen-9-on



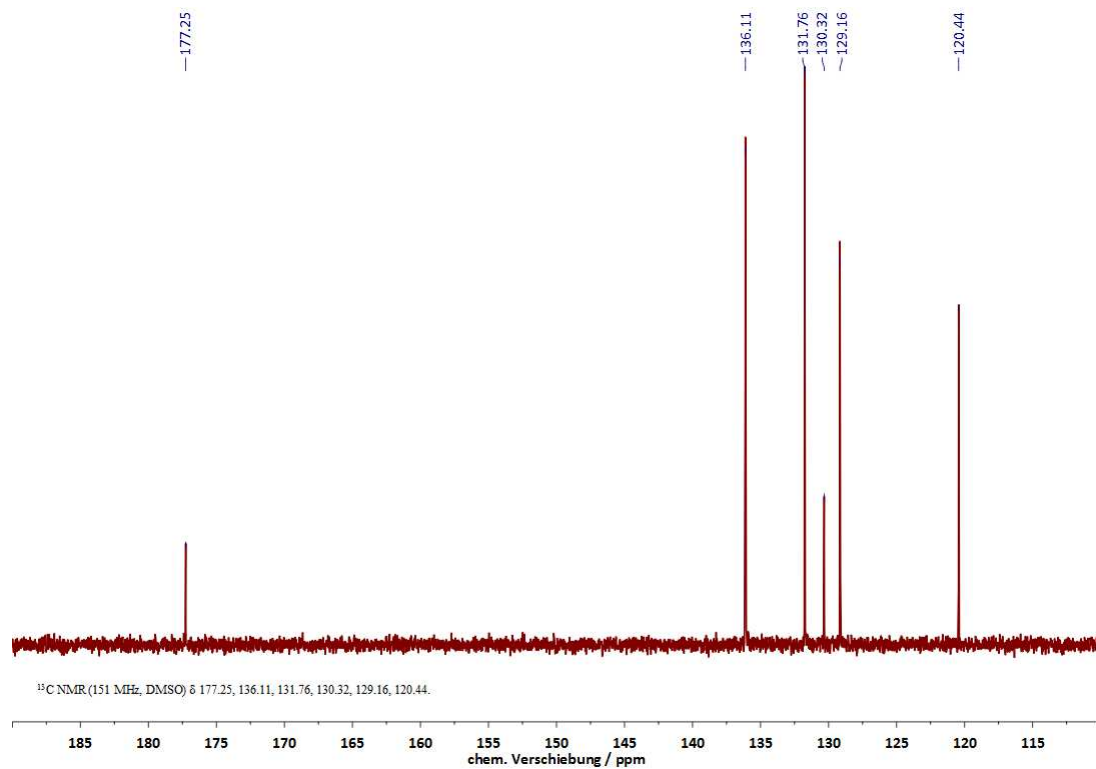
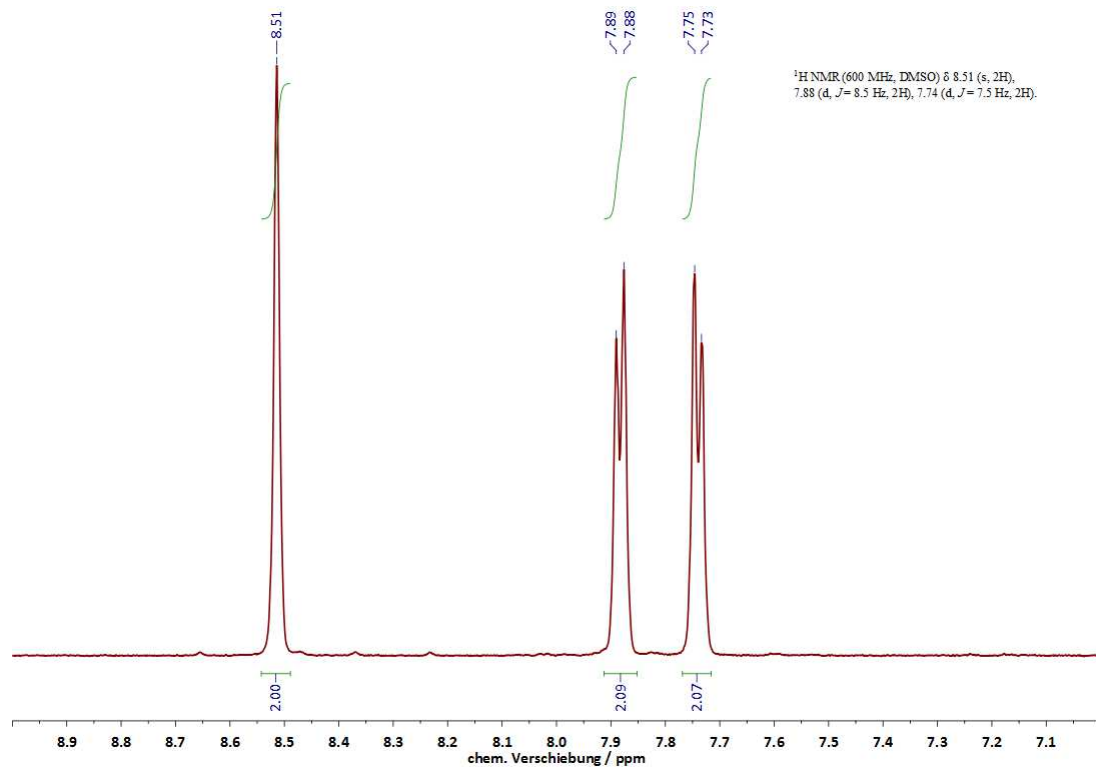
## 3,6-Dibrom-9H-thioxanthen-9-on



**Darstellung:** Thioxanthon (23.6 mmol, 5.00 g) wird in Eisessig (50 mL) suspendiert. Unter heftigem Rühren wird mit  $\text{Br}_2$  (195 mmol, 31.2 g, 10.0 mL) versetzt. Die Mischung wird für 20 h unter Rückfluss auf 120 °C erhitzt, wobei sich ein voluminöser gelber Niederschlag bildet. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wird filtriert und der zunächst im Vakuum getrocknete Feststoff aus Toluol umkristallisiert.

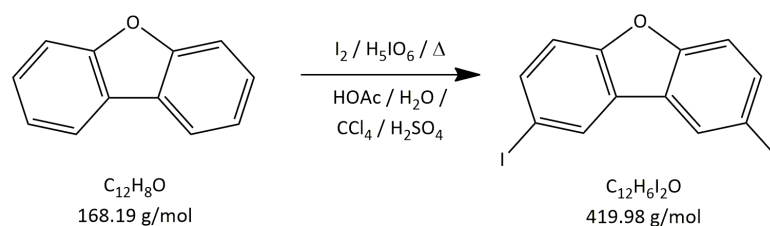
<b>Ausbeute:</b>	5.21 g (14.1 mmol, 59.8%)
<b>Form:</b>	gelbe Kristalle
<b>Löslichkeit:</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , $\text{CHCl}_3$ (gut); Toluol (mäßig)
<b><math>^1\text{H-NMR}</math>, ppm: (400 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>)</b>	8.51 (s, 2 H, arom.); 7.88 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, 2 H, arom.); 7.74 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2 H, arom.)
<b><math>^{13}\text{C-NMR}</math>, ppm: (101 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>)</b>	177.3 (C=O); 136.11, 131.76, 130.32, 129.16, 120.44 (arom.)
<b>HR-MS, gef.:</b>	367.8506
<b>ber.:</b>	367.8511

## NMR-Spektren von 3,6-Dibrom-9H-thioxanthen-9-on





## 2,8-Dijoddibenzo[b,d]furan



**Darstellung:** Dibenzofuran (90.1 mmol, 16.8 g) wird in einer Mischung aus Eisessig, dest.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CCl}_4$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (200 mL : 15 mL : 10 mL : 2 mL) gelöst und unter starkem Rühren mit  $\text{I}_2$  (80.0 mmol, 19.7 g) sowie  $\text{HI}_5\text{O}_6$  (44.0 mmol, 10.0 g) versetzt. Die Mischung wird für 24 h auf 70 °C erwärmt, wobei sich spätestens beim Abkühlen der Lösung ein klumpiger Niederschlag abscheidet. Dieser wird aus einem Methanol-Toluol-Gemisch variabler Zusammensetzung umkristallisiert, abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 14.5 g (34.6 mmol, 38.4%)

**Form:** farblose Kristalle

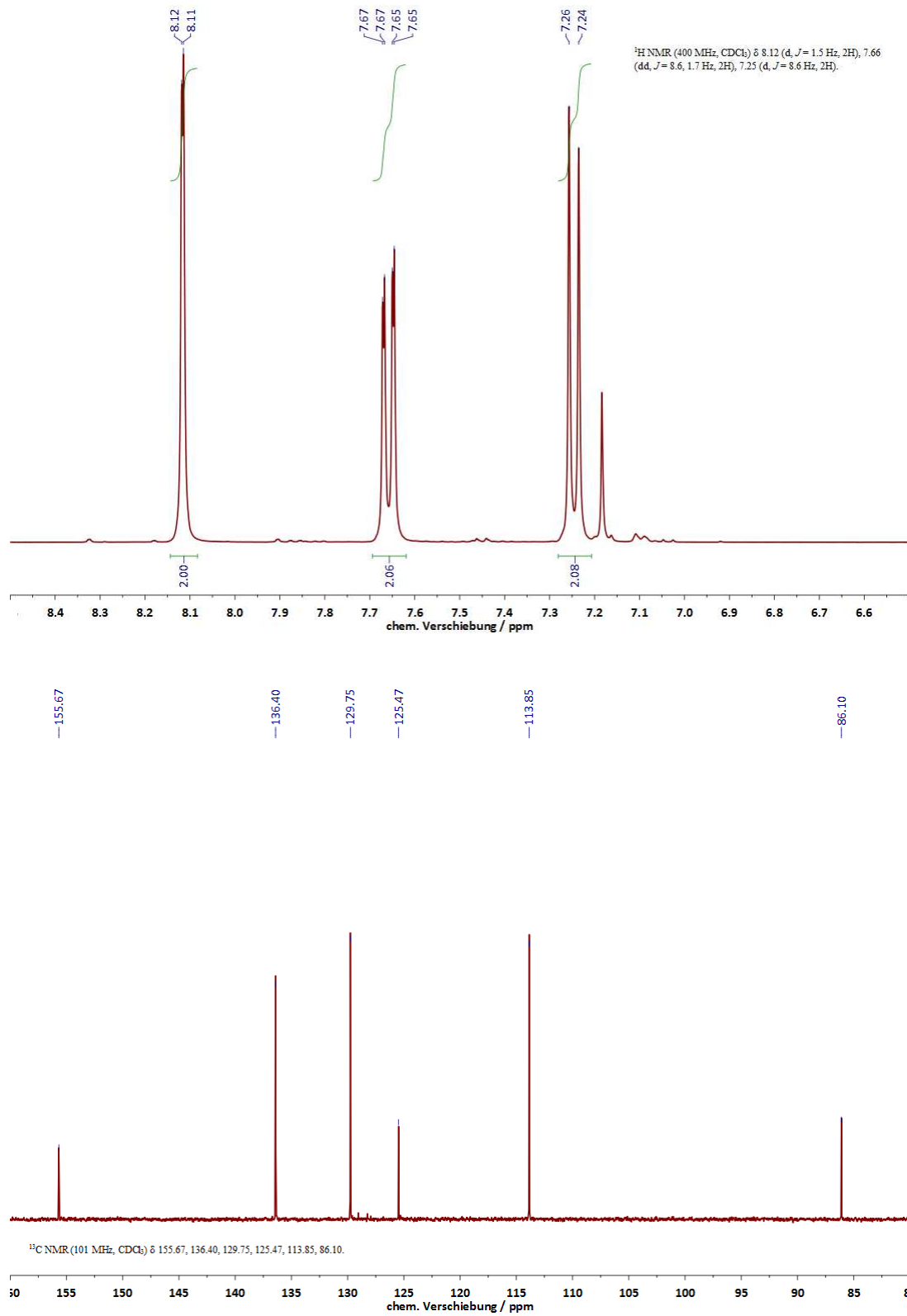
**Löslichkeit:**  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ , Toluol (gut);  
MeOH (schlecht)

**$^1\text{H-NMR}$ , ppm:**  
(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  
8.12 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, 2 H, arom.);  
7.66 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6, 1.7$  Hz, 2 H, arom.);  
7.25 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz, 2 H, arom.)

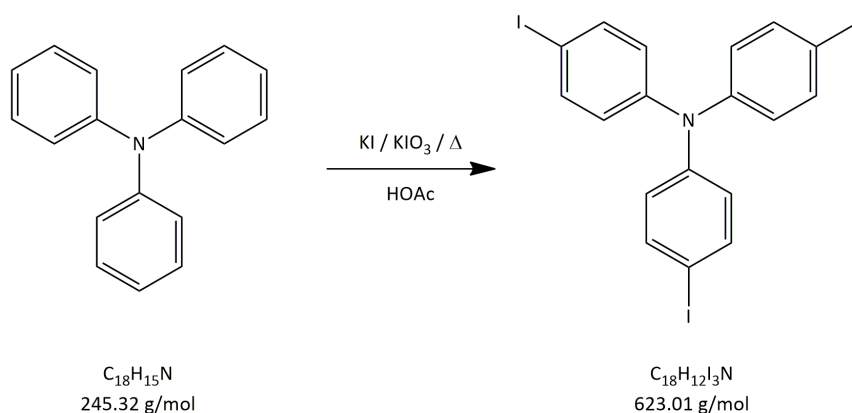
**$^{13}\text{C-NMR}$ , ppm:**  
(101 Mhz,  $\text{CDCl}_3$ )  
155.7, 136.4, 129.8,  
125.5, 113.9 (arom.); 86.1 (C-I)

**HR-MS, gef.:** 419.8508

**ber.:** 419.8550

NMR-Spektren von 2,8-Dijoddibenzo[*b,d*]furan

## Tri(4-jodphenyl)amin



**Darstellung:** Triphenylamin (40.0 mmol, 9.80 g) wird in Eisessig (150 mL) gelöst und unter Rühren mit KI (80.0 mmol, 13.3 g) sowie  $\text{KIO}_3$  (40.0 mmol, 8.56 g) versetzt. Die dunkle Suspension wird für 5h bei 85 °C gerührt und der gebildete Feststoff nach dem Abkühlen abfiltriert. Die Mutterlauge wird mit dest.  $\text{H}_2\text{O}$  (200 mL) versetzt und der ggf. entstehende Niederschlag erneut abfiltriert. Beide Chargen des Feststoffs werden vereint, im Vakuum getrocknet und aus Toluol / *n*-Hexan (1 : 2) umkristallisiert.

**Ausbeute:** 12.6 g (20.2 mmol, 50.7%)

**Form:** farblose Kristalle

**Löslichkeit:** Toluol, *n*-Hexan (mäßig);  
HOAc (schlecht)

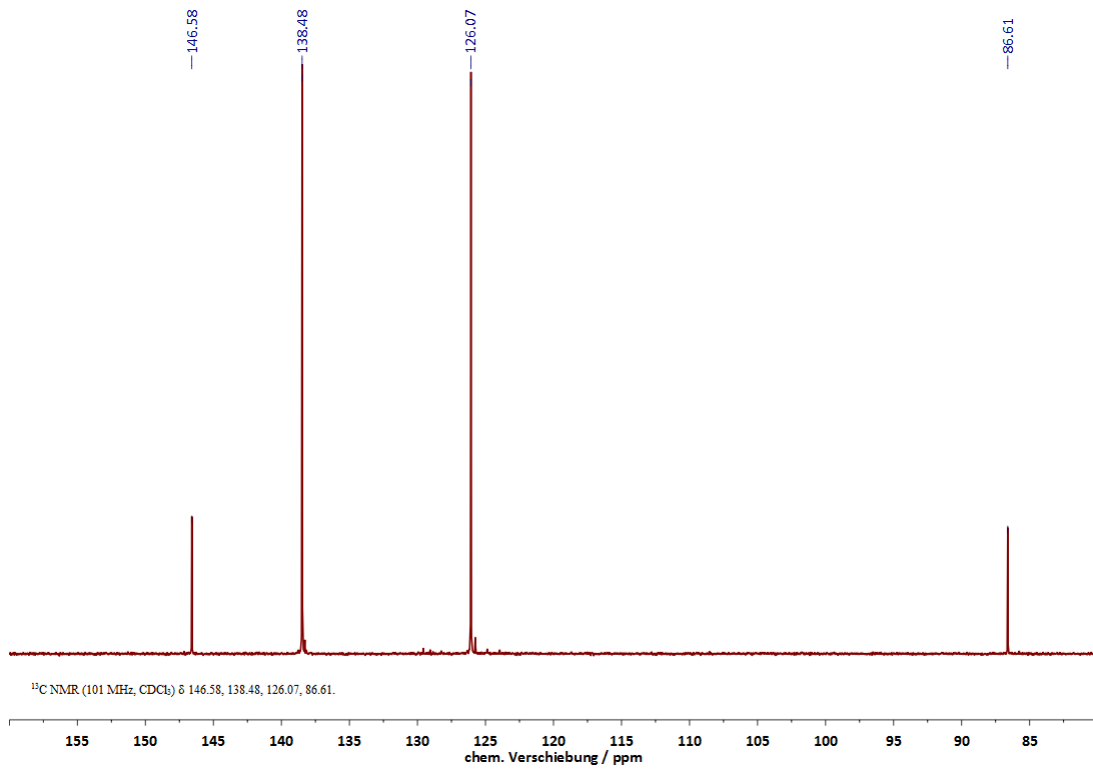
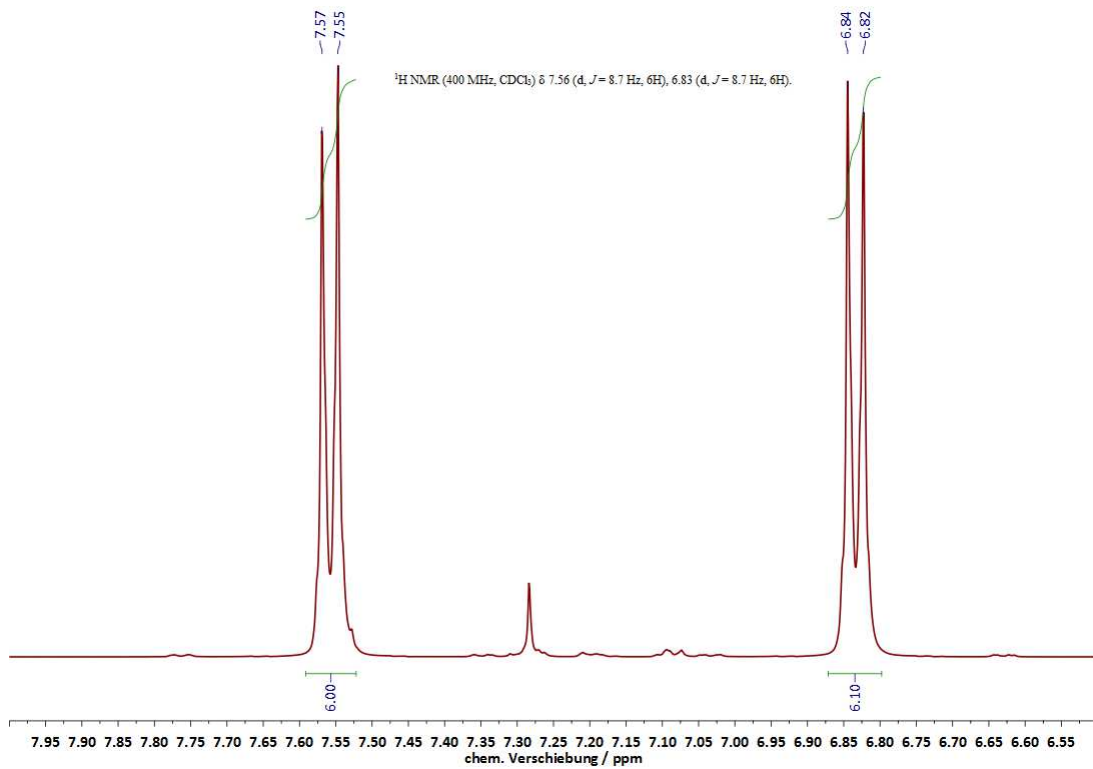
**$^1\text{H-NMR}$ , ppm:** 7.56 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$  Hz, 6 H, arom.);  
(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 6.83 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$  Hz, 6 H, arom.)

**$^{13}\text{C-NMR}$ , ppm:** 146.6, 138.5, 126.1 (arom.);  
(101 Mhz,  $\text{CDCl}_3$ ) 86.6 (C-I)

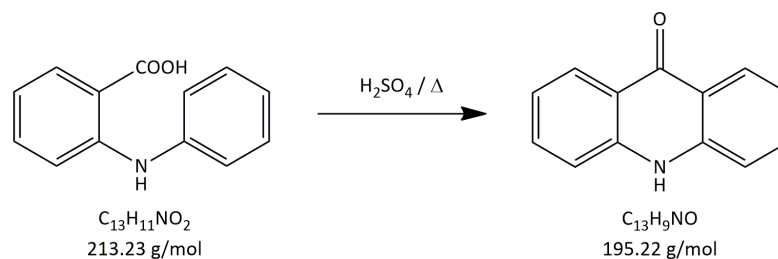
**HR-MS, gef.:** 622.8104

**ber.:** 622.8079

## NMR-Spektren von Tri(4-jodphenyl)amin



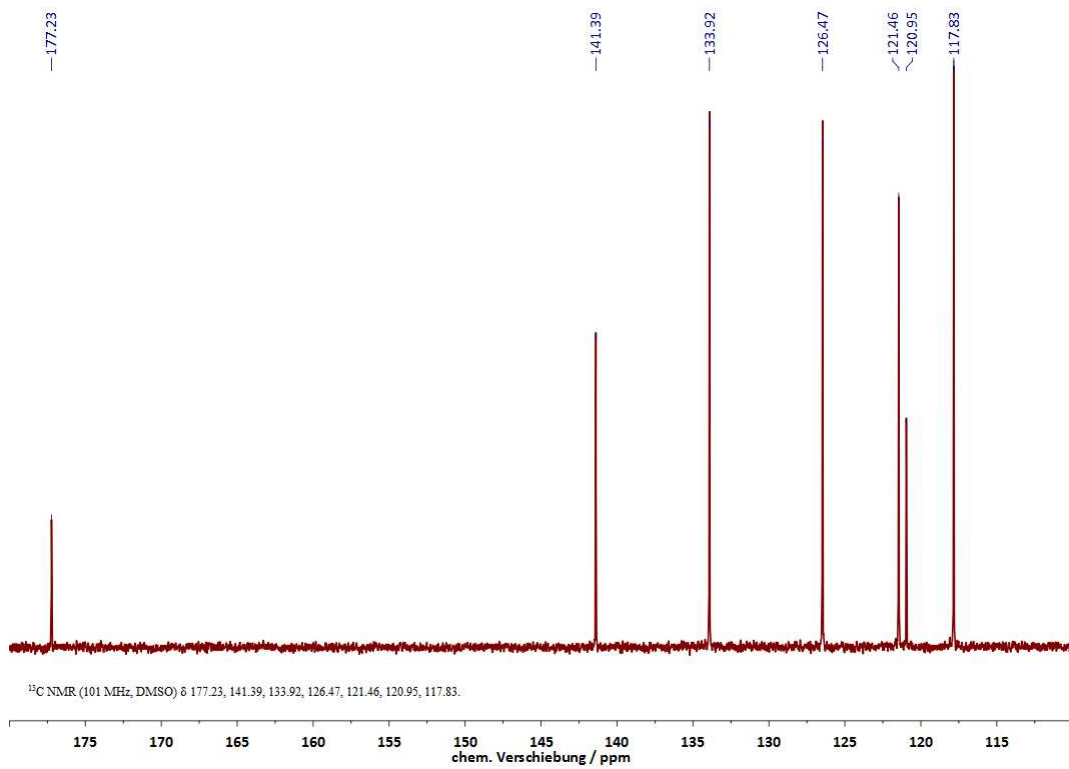
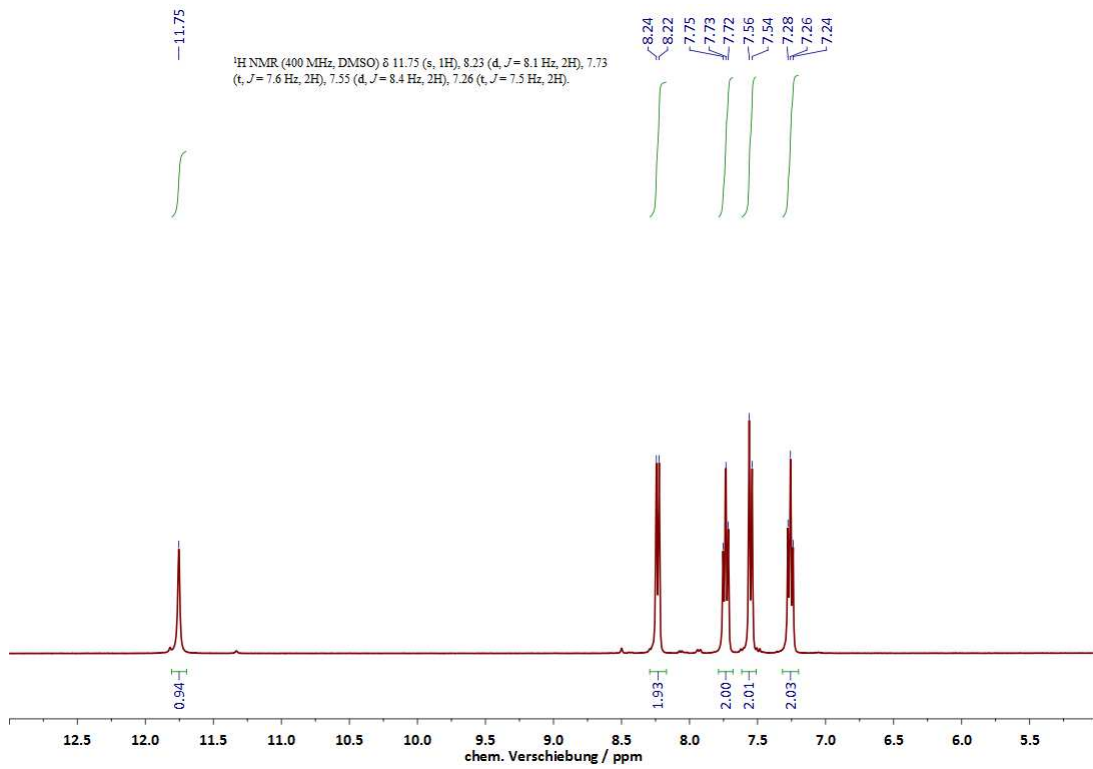
## Acridin-9(10H)-on



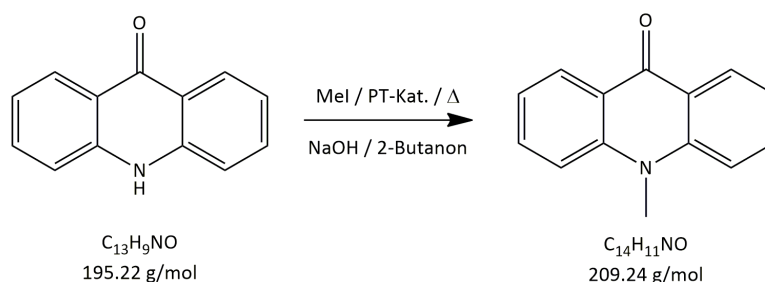
**Darstellung:** N-Phenylanthranilsäure (101.4 mmol, 21.60 g) wird in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (60 mL) gelöst und für 4 h bei 100 °C gerührt. Die abgekühlte Lösung wird vorsichtig und unter Rühren in kochendes dest.  $\text{H}_2\text{O}$  (500 mL) eingetragen und der daraufhin ausfallende Feststoff nach fünf Minuten abfiltriert. Das Rohprodukt wird anschließend in einer 10 gew.-%igen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung (aq., 200 mL) aufgeköcht, erneut filtriert und im Vakuum getrocknet.

<b>Ausbeute:</b>	17.1 g (87.7 mmol, 86.5%)
<b>Form:</b>	hellgelber Feststoff
<b>Löslichkeit:</b>	DMSO, DMF (gut) $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , $\text{CHCl}_3$ , Aceton (schlecht)
<b><math>^1\text{H-NMR}</math>, ppm:</b> (400 MHz, $\text{DMSO-d}_6$ )	11.75 (s, 1 H, NH); 8.23 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 2 H, arom.); 7.73 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2 H, arom.); 7.55 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 2 H, arom.); 7.26 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2 H, arom.)
<b><math>^{13}\text{C-NMR}</math>, ppm:</b> (101 MHz, $\text{DMSO-d}_6$ )	177.2 (C=O); 141.4, 133.9, 126.5, 121.5, 121.0, 117.8 (arom.)
<b>HR-MS, gef.:</b>	195.0684
<b>ber.:</b>	195.0692

## NMR-Spektren von Acridin-9(10H)-on



## 10-Methylacridin-9(10H)-on



**Darstellung:** Acridinon (83.7 mmol, 16.3 g), Methyljodid (126 mmol, 17.9 g, 7.9 mL) und  $\text{N}^+\text{Et}_3\text{BzCl}^-$  (2.51 mmol, 570 mg) werden unter Rühren in 2-Butanon (160 mL) gegeben. Danach wird 50 gew.-%ige NaOH (aq., 80 mL) zugesetzt und das erhaltene Zweiphasengemisch unter kräftigem Rühren für 3 h unter Rückfluss auf 80 °C erwärmt. Die Reaktionslösung in heißes dest.  $\text{H}_2\text{O}$  (500 mL) gegeben und noch für 16 h bei 25 °C gerührt. Das Produkt wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Eine Umkristallisation aus EtOH ist meist nicht nötig.

**Ausbeute:** 13.7 g (65.5 mmol, 78.3%)

**Form:** hellgelber Feststoff

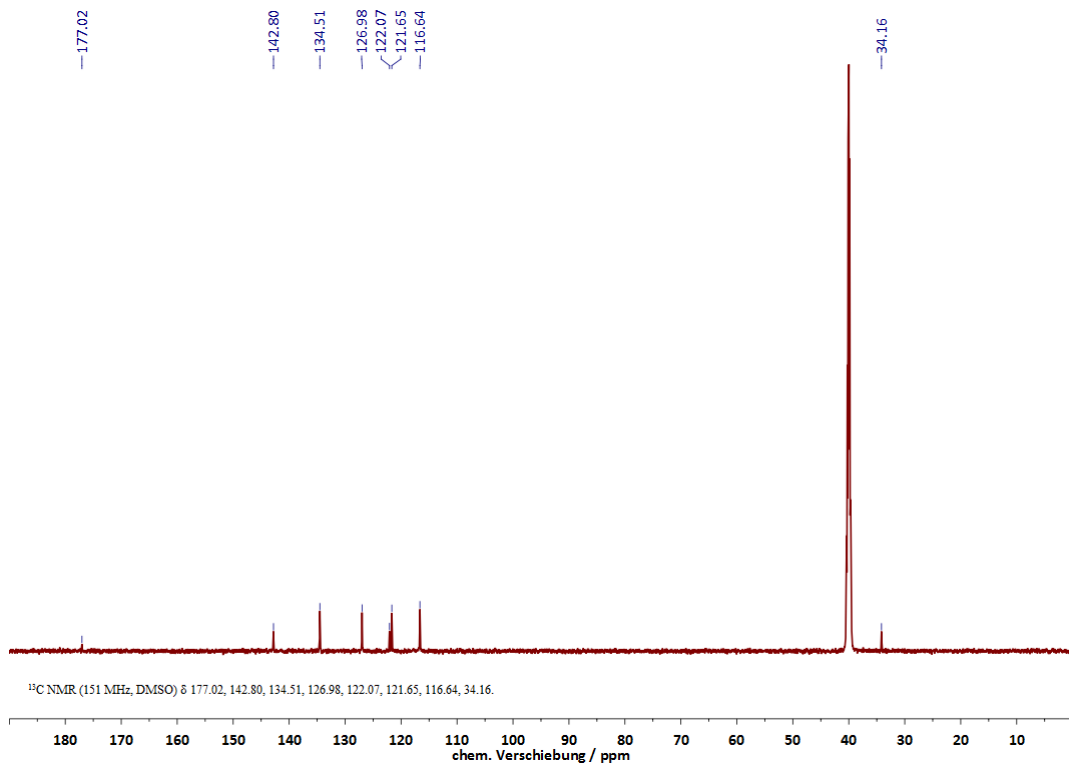
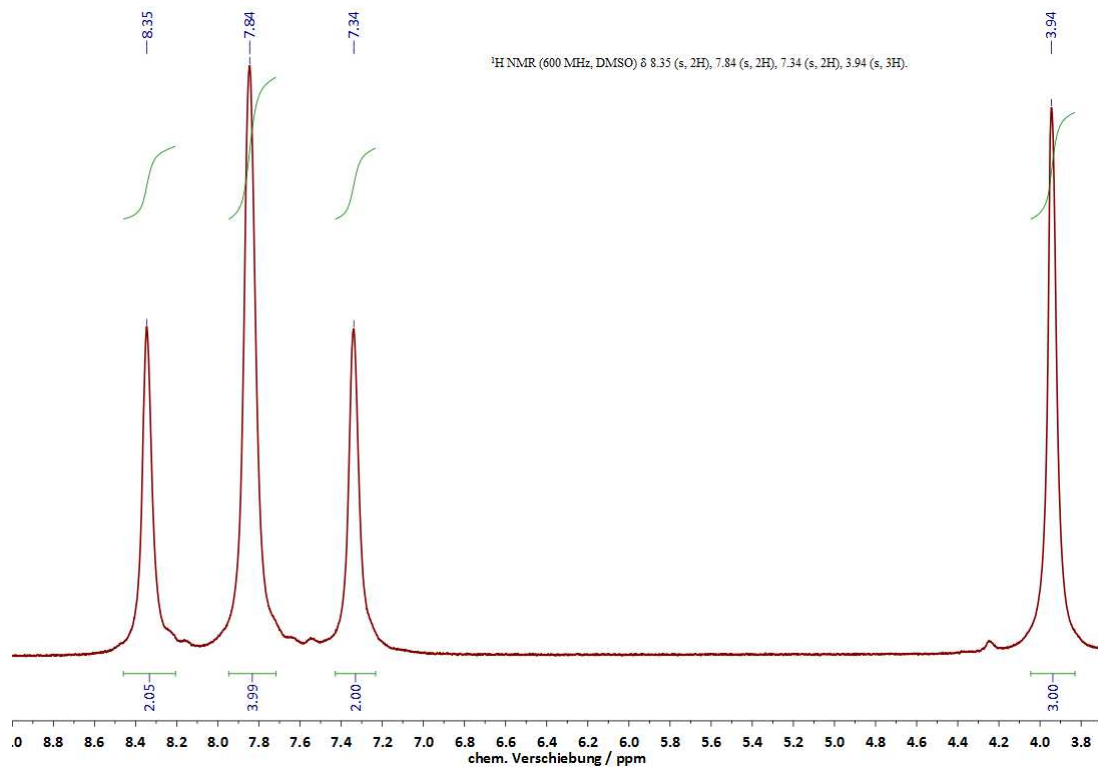
**Löslichkeit:** DMSO, DMF (mäßig)  
 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ , Aceton (schlecht)

**$^1\text{H-NMR}$ , ppm:**  
 (600 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) 8.35 (s, 2 H, arom.);  
 7.84 (s, 2 H, arom.);  
 7.34 (s, 2 H, arom.);  
 3.94 (s, 3 H,  $-\text{CH}_3$ )

**$^{13}\text{C-NMR}$ , ppm:**  
 (151 Mhz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) 177.0 (C=O); 142.8, 134.5, 127.0,  
 122.1, 121.7, 116.6 (arom.);  
 34.2 ( $-\text{CH}_3$ )

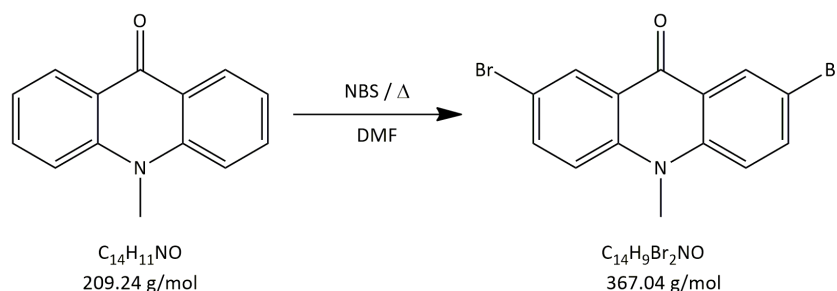
**HR-MS, gef.:** 209.0841

**ber.:** 209.0837

NMR-Spektren von 2,7-Dibrom-10-Methylacridin-9(10*H*)-on



## 2,7-Dibrom-10-methylacridin-9(10H)-on



**Darstellung:** N-Methylacridon (48.8 mmol, 10.2 g) wird bei 0 °C in DMF (300 mL) gelöst und durch zügiges Zutropfen unter Rühren mit einer Lösung von NBS (103 mmol, 18.4 g) in DMF (140 mL) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird für 16 h auf 80 °C erwärmt und schließlich auf ein Viertel des Volumens eingeeengt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, die Mutterlauge mit dest. H<sub>2</sub>O versetzt und ggf. ausfallendes Rohprodukt ebenfalls abfiltriert. Wenn nötig, können die vereinigten Produktchargen durch Rühren in warmem CHCl<sub>3</sub> und erneutes Filtrieren gereinigt werden. Das erhaltene Produkt wird im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 14.7 g (40.1 mmol, 82.2%)

**Form:** orangefarbener Feststoff

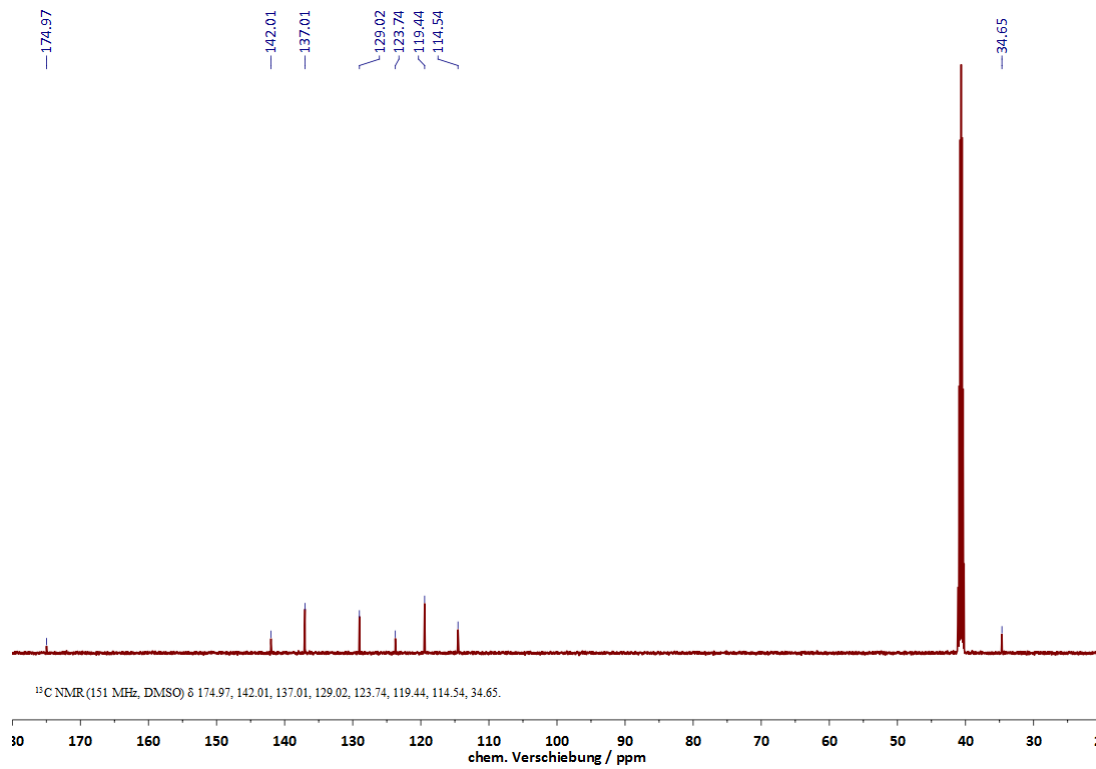
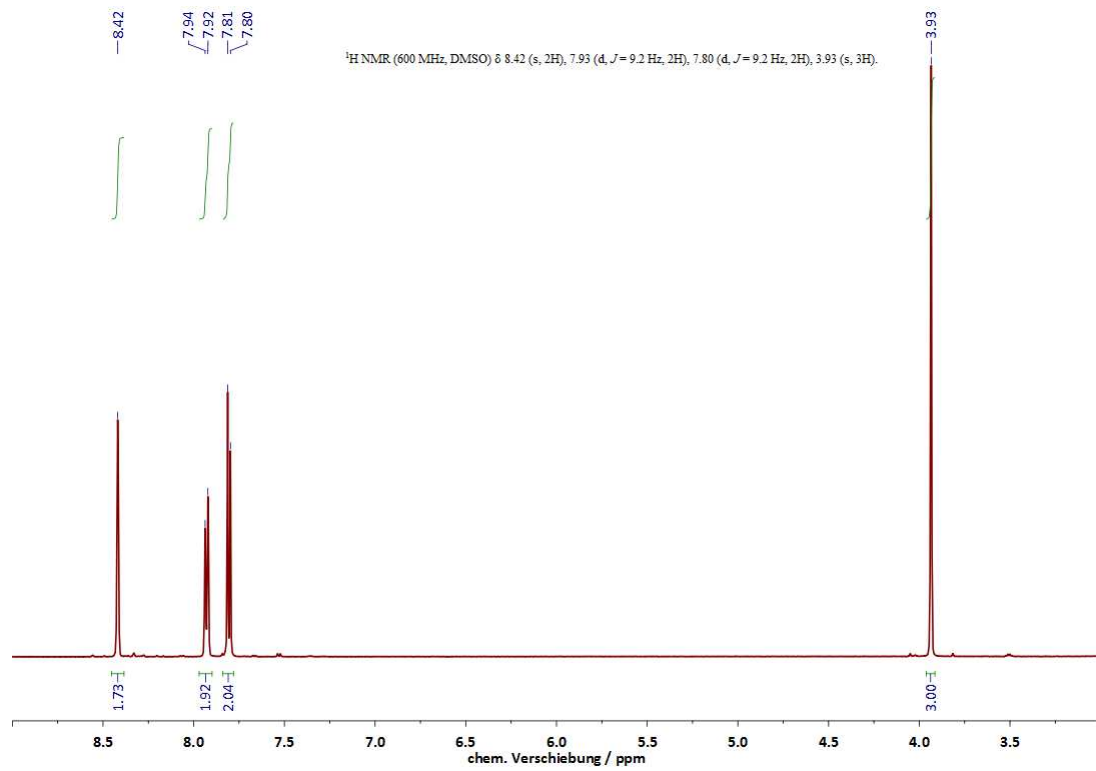
**Löslichkeit:** DMSO (mäßig);  
DMF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub> (schlecht)

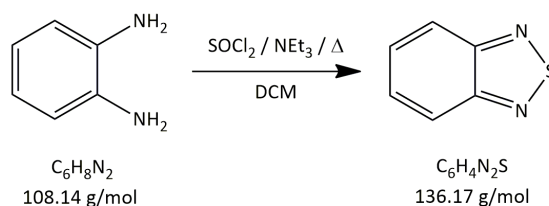
**<sup>1</sup>H-NMR, ppm:**  
(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 8.42 (s, 2 H, arom.);  
7.93 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.2 Hz, 2 H, arom.);  
7.80 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.2 Hz, 2 H, arom.);  
3.93 (s, 3 H, -CH<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR, ppm:**  
(101 Mhz, CDCl<sub>3</sub>) 175.0 (C=O); 142.0, 137.0, 129.0,  
123.7, 119.4, 114.5 (arom.);  
34.7 (-CH<sub>3</sub>)

**HR-MS, gef.:** 364.9051  
**ber.:** 364.9049

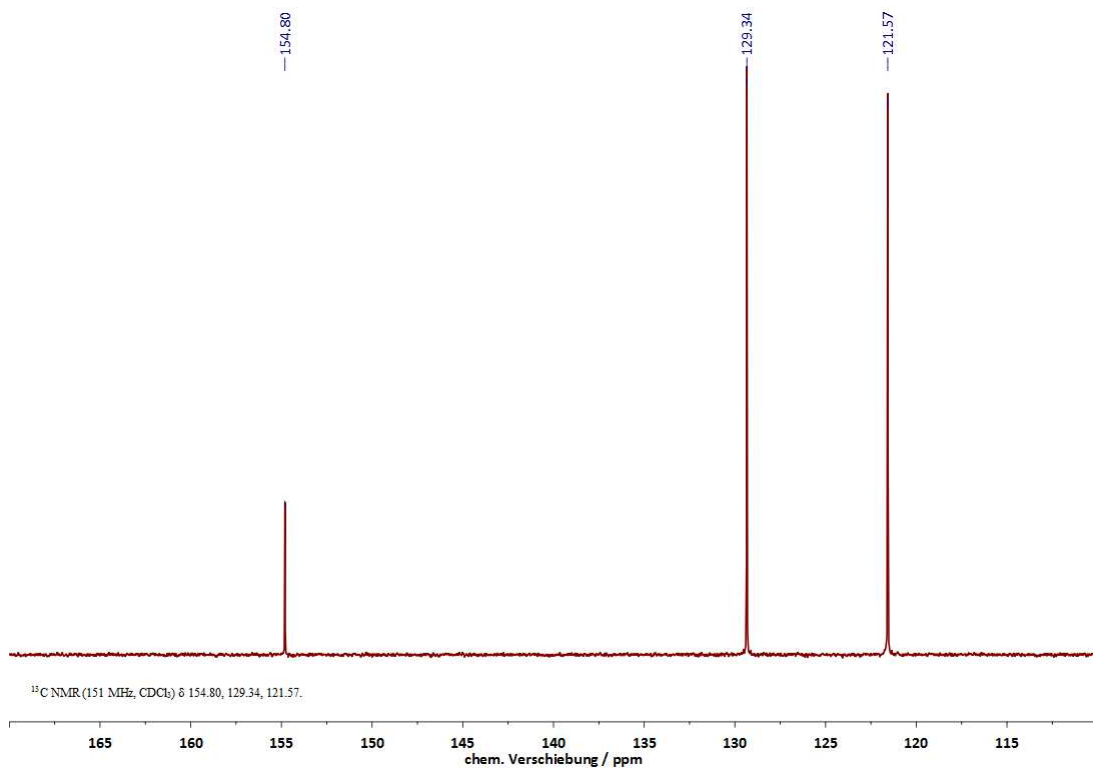
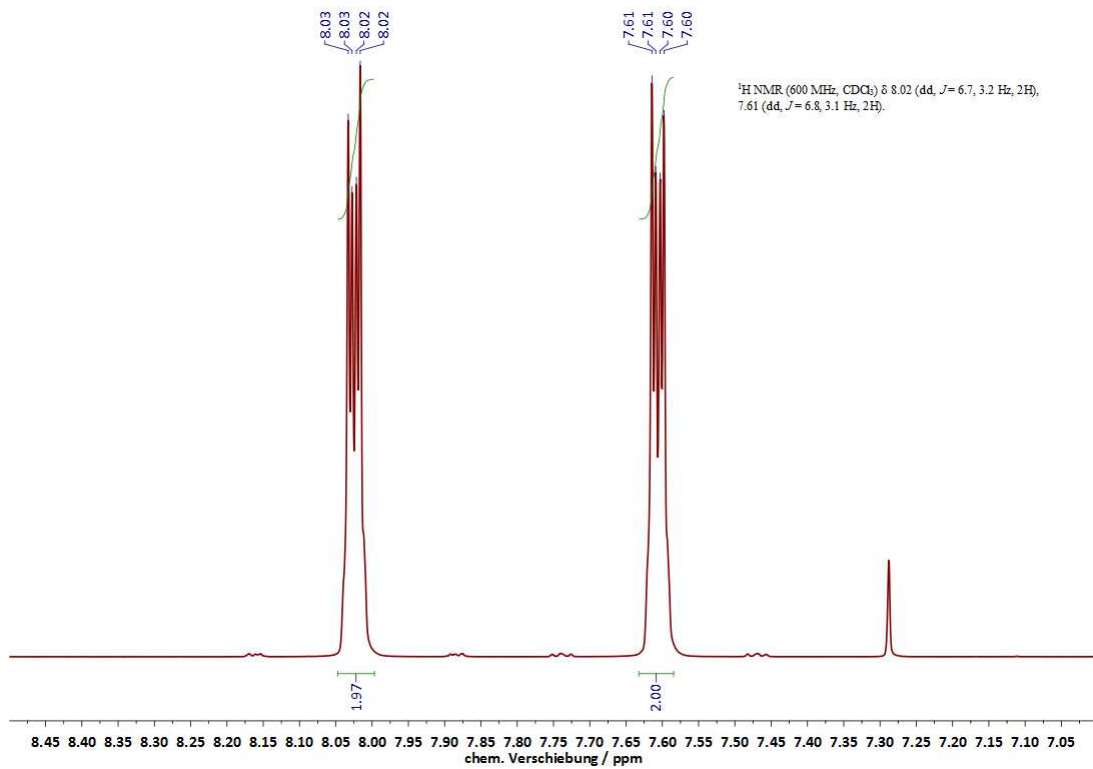
## NMR-Spektren von 2,7-Dibrom-10-methylacridin-9(10H)-on



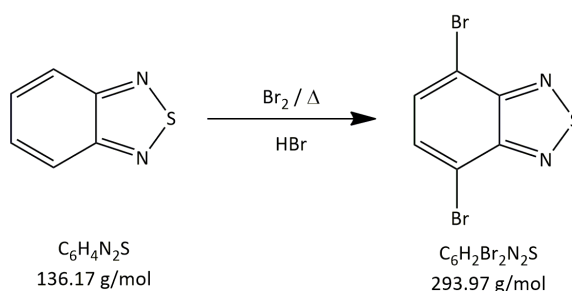
Benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol

**Darstellung:** *o*-Phenyldiamin (320 mmol, 34.6 g) wird in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (650 mL) gelöst und mit  $\text{NEt}_3$  (1.28 mol, 130 g, 178 mL) versetzt. Unter Rühren wird  $\text{SOCl}_2$  (640 mmol, 76.1 g, 46.4 mL) binnen 90 min zugetropft (**Achtung:** Rauchbildung!). Aus der entstehenden gelbroten Lösung beginnt nach kurzer Zeit das Hydrochlorid auszufallen. Es wird 5 h unter Rückfluss auf 60 °C erwärmt und dann auf 25 °C abgekühlt. Das Volumen wird anschließend bis auf ca. 250 mL eingengt, die gleiche Menge an Wasser zugegeben und mit konz. HCl auf pH = 1 eingestellt. Die organische Phase wird abgetrennt und mit dest.  $\text{H}_2\text{O}$  (3 x 50 mL) extrahiert. Durch Einengen der organischen Phase auf ein Minimum wird das Produkt kristallin erhalten. Es kann bei Bedarf aus  $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$  (9 : 1, 100 mL) umkristallisiert werden. Dabei erfolgt anfangs Ölen auf Grund des niedrigen Schmelzpunktes.

<b>Ausbeute:</b>	40.0 g (293 mmol, 91.7%)
<b>Form:</b>	farblose Kristalle
<b>Löslichkeit:</b>	organische Lösungsmittel (gut); $\text{H}_2\text{O}$ (schlecht)
<b><math>^1\text{H-NMR}</math>, ppm:</b> (600 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	8.02 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.7, 3.2$ Hz, 2 H, arom.); 7.61 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.8, 3.1$ Hz, 2 H, arom.)
<b><math>^{13}\text{C-NMR}</math>, ppm:</b> (151 Mhz, $\text{CDCl}_3$ )	154.8 (C-N); 129.3, 121.6 (arom.)
<b>HR-MS:</b>	nicht durchgeführt wg. Gerätedefekt

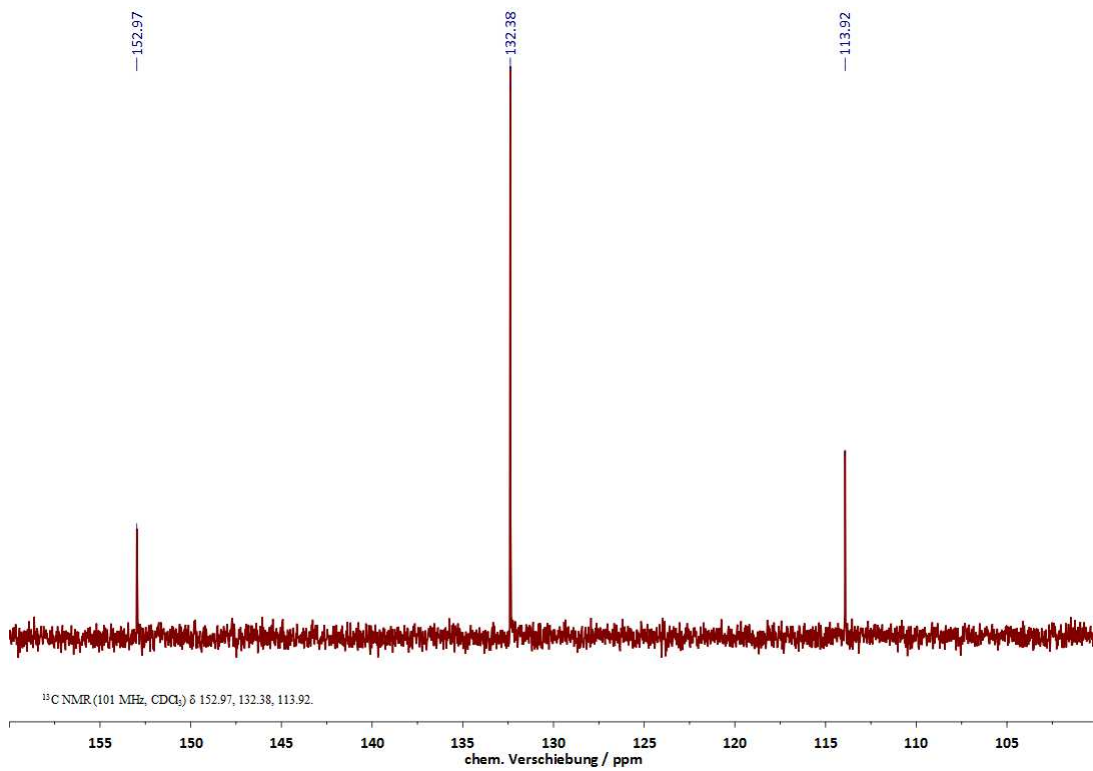
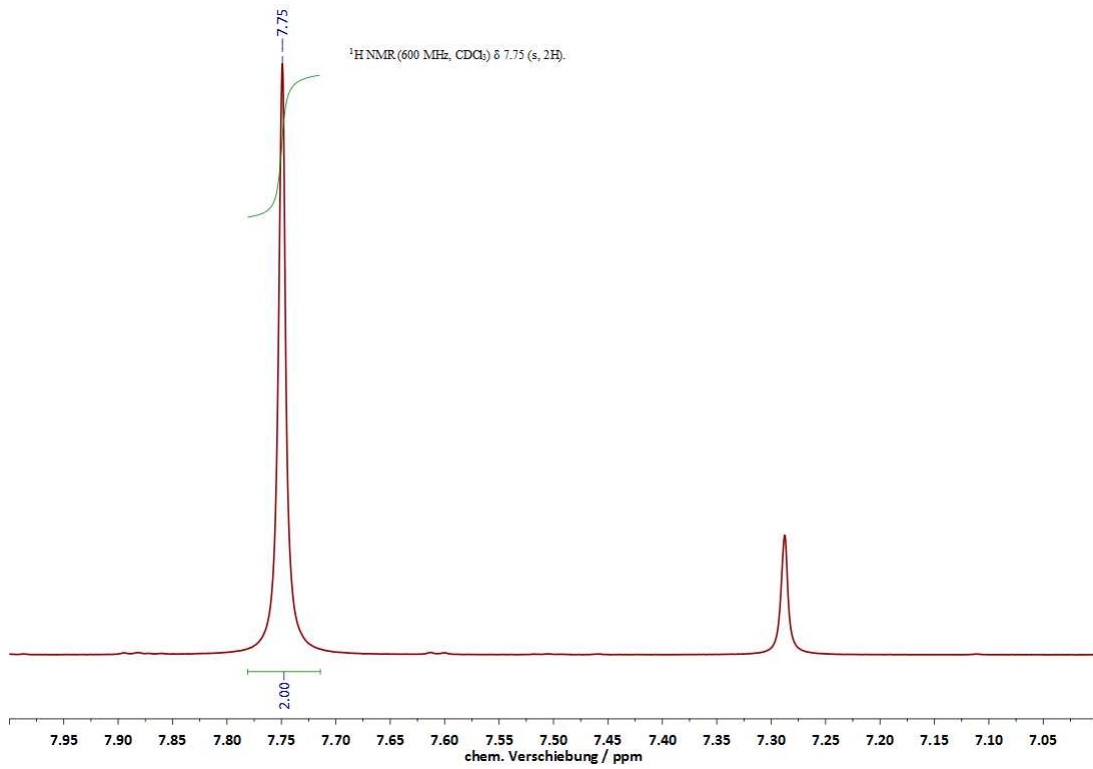
NMR-Spektren von Benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol

## 4,7-Dibrombenzo[c][1,2,5]thiadiazol



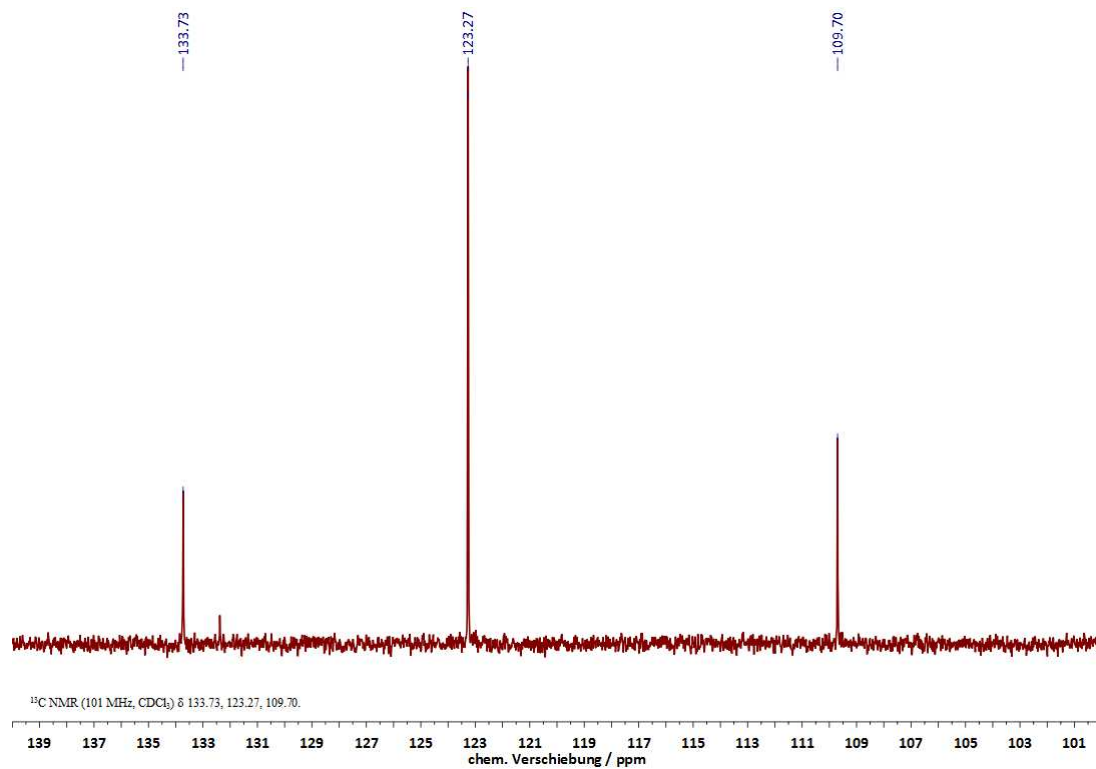
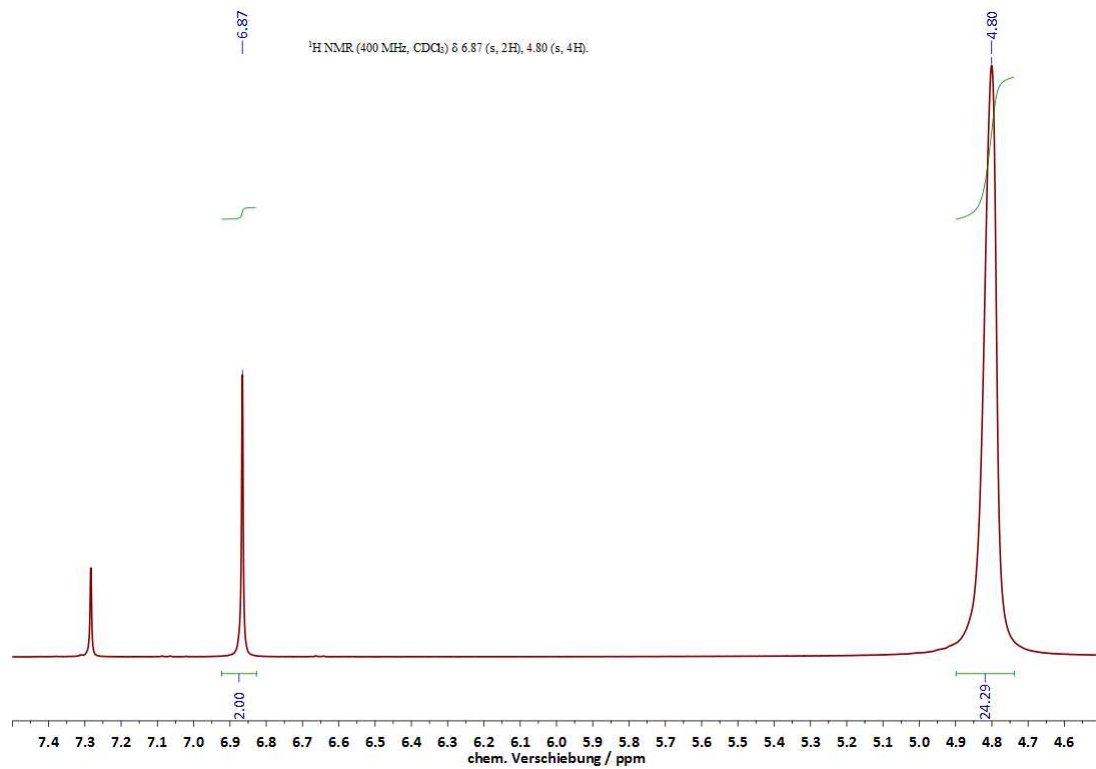
**Darstellung:** Benzothiadiazol (100 mmol, 13.6 g) wird in 48%iger HBr (150 mL) suspendiert. Unter Rühren wird eine Lösung von  $\text{Br}_2$  (300 mmol, 47.9 g, 15.4 mL) in 48%iger HBr (80 mL) zugetropft. Unter starkem Rühren wird anschließend für sechs Stunden unter Rückfluss auf 140 °C erhitzt. Binnen der ersten Stunde kommt es zur Bildung eines zunehmend dickeren kristallinen Niederschlags (**Achtung:** verklumpt leicht, heftiges Rühren!). Die Suspension wird anschließend auf 25 °C abgekühlt und noch 16 h gerührt. Nach Zugabe von gesättigter  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung (aq., 100 mL) wird das Rohprodukt filtriert, mit dest.  $\text{H}_2\text{O}$  (1.50 L) gewaschen und unter Rühren mit heißem  $\text{CHCl}_3$  (400 mL) versetzt. Die noch warme Lösung wird über eine 2-3 cm dicke Lage aus Celite und  $\text{MgSO}_4$  filtriert und der Filterkuchen mit  $\text{CHCl}_3$  (50 mL) gewaschen. Bei Einengen des Filtrats kristallisiert das Produkt, welches abgesaugt und im Vakuum getrocknet wird. Einmaliges Aufarbeiten der Mutterlauge und Filtrieren bei -18 °C liefert eine zweite Charge Produkt.

<b>Ausbeute:</b>	22.7 g (77.3 mmol, 77.3%)
<b>Form:</b>	farblose bis graugrüne Kristalle
<b>Löslichkeit:</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , $\text{CHCl}_3$ , EtOH (gut)
<b><math>^1\text{H-NMR}</math>, ppm:</b> (600 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	7.75 (s, 2 H, arom.)
<b><math>^{13}\text{C-NMR}</math>, ppm:</b> (101 Mhz, $\text{CDCl}_3$ )	153.0 (C-N); 132.4 (arom.); 113.9 (C-Br)
<b>HR-MS, gef.:</b>	291.8305
<b>ber.:</b>	291.8318

NMR-Spektren von 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol

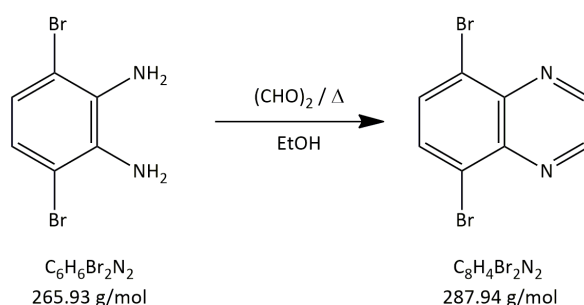


## NMR-Spektren von 3,6-Dibrom-1,2-diaminobenzol





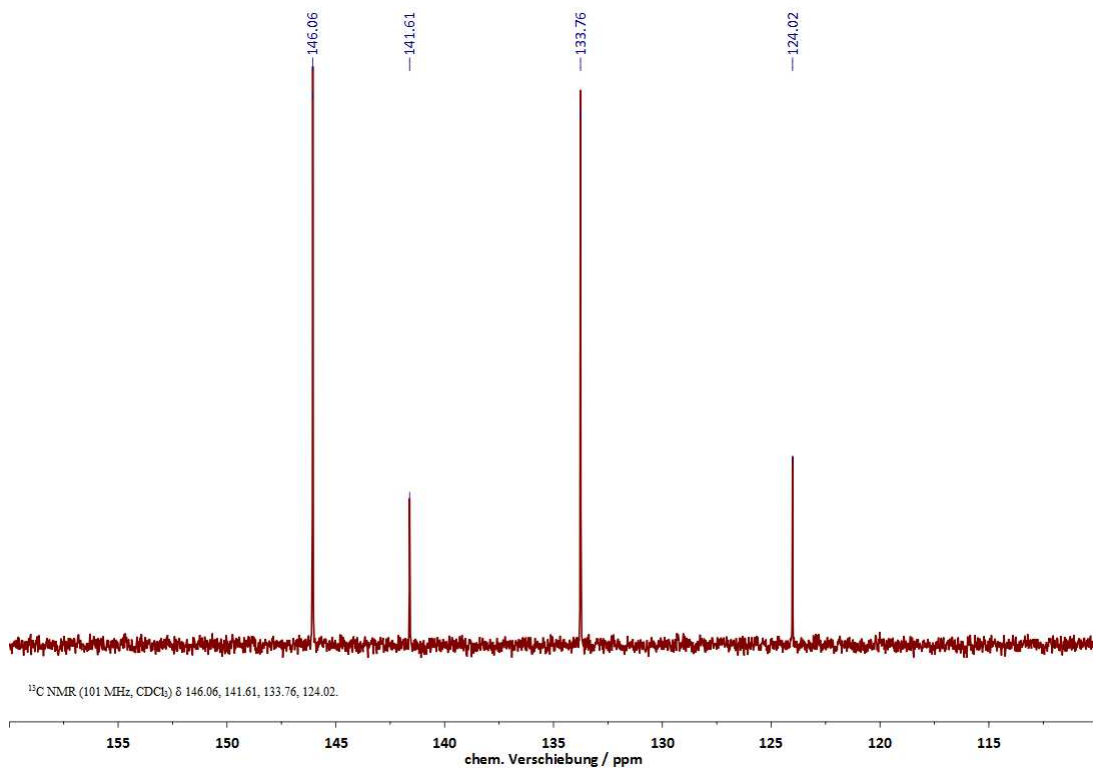
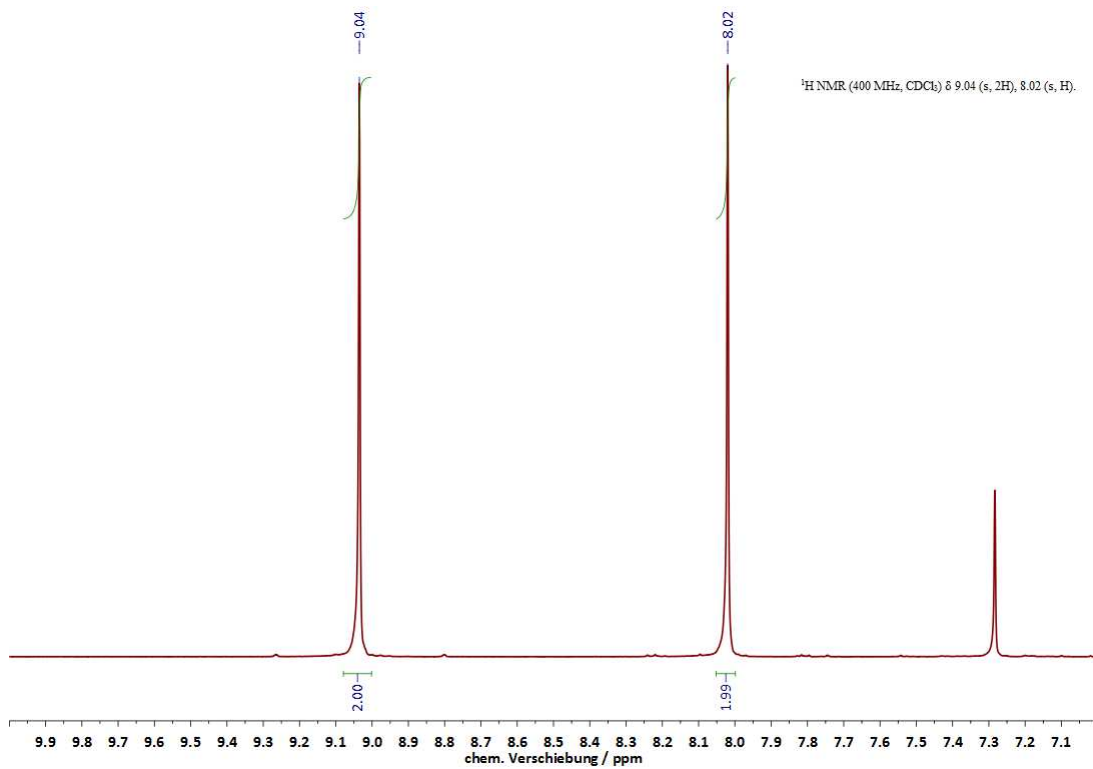
## 5,8-Dibromquinoxalin



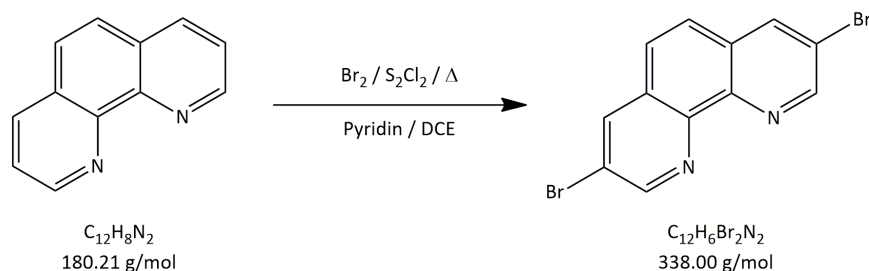
**Darstellung:** Diaminodibrombenzol (8.00 g, 30.0 mmol) wird in EtOH (150 mL) gelöst und unter Rühren mit Glyoxal (31.4 mmol, 3.60 mL einer 40%igen Lösung in H<sub>2</sub>O) versetzt. Die Lösung wird anschließend für 16 h bei 80 °C unter Rückfluss erhitzt. Es bildet sich binnen der ersten Stunde ein gelber Niederschlag, der nach beendeter Reaktion abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Bei Bedarf erfolgt Umkristallisation aus MeOH / Toluol (2 : 1).

<b>Ausbeute:</b>	6.06 g (21.2 mmol, 70.6%)
<b>Form:</b>	goldgelbe Kristalle
<b>Löslichkeit:</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CHCl <sub>3</sub> (gut) EtOH, MeOH (schlecht)
<b><sup>1</sup>H-NMR, ppm:</b> (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> )	9.04 (s, 2 H, CH-N); 8.02 (s, 2 H, arom.)
<b><sup>13</sup>C-NMR, ppm:</b> (101 Mhz, CDCl <sub>3</sub> )	146.1, 141.6, 133.8, 124.0 (arom.)
<b>HR-MS, gef.:</b>	285.8721
<b>ber.:</b>	285.8744

## NMR-Spektren von 5,8-Dibromquinoxalin



## 3,8-Dibromphenanthrolin



**Darstellung:** 1,10-Phenanthrolin (27.8 mmol, 5.00 g) wird unter Rühren in 1,2-Dichlorethan (180 mL) gelöst. Es erfolgt die Zugabe von  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  (91.1 mmol, 12.3 g, 7.41 mL), Pyridin (89.8 mmol, 7.25 mL, 7.10 g) sowie abschließend  $\text{Br}_2$  (87.6 mmol, 4.49 mL, 14.0 g). Die gebildete Suspension wird für 16 h unter Rückfluss auf 85 °C erhitzt, wobei sich rasch eine dunkle Lösung ausbildet. Nach Abkühlen der Mischung wird dest.  $\text{H}_2\text{O}$  (200 mL) zugesetzt und der unlösliche Niederschlag aus dem Zweiphasengemisch abfiltriert. Der Filterkuchen wird mit  $\text{CHCl}_3$  (180 mL) gewaschen und die gesammelte organische Phase anschließend von der wässrigen abgetrennt. Nach kurzem Rühren über Silica 60 wird filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer vollständig entfernt. Der Rückstand wird aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$  umkristallisiert. Schlechter lösliche Nebenprodukte, die sich dabei an der Kolbenwand abscheiden, können vom pulverigen Rohprodukt durch Abdekantieren getrennt werden. Der Feststoff wird abfiltriert im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 7.69 g (22.8 mmol, 81.8%)

**Form:** farblose Kristalle

**Löslichkeit:**  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  (gut)  
EtOH, MeOH (schlecht)

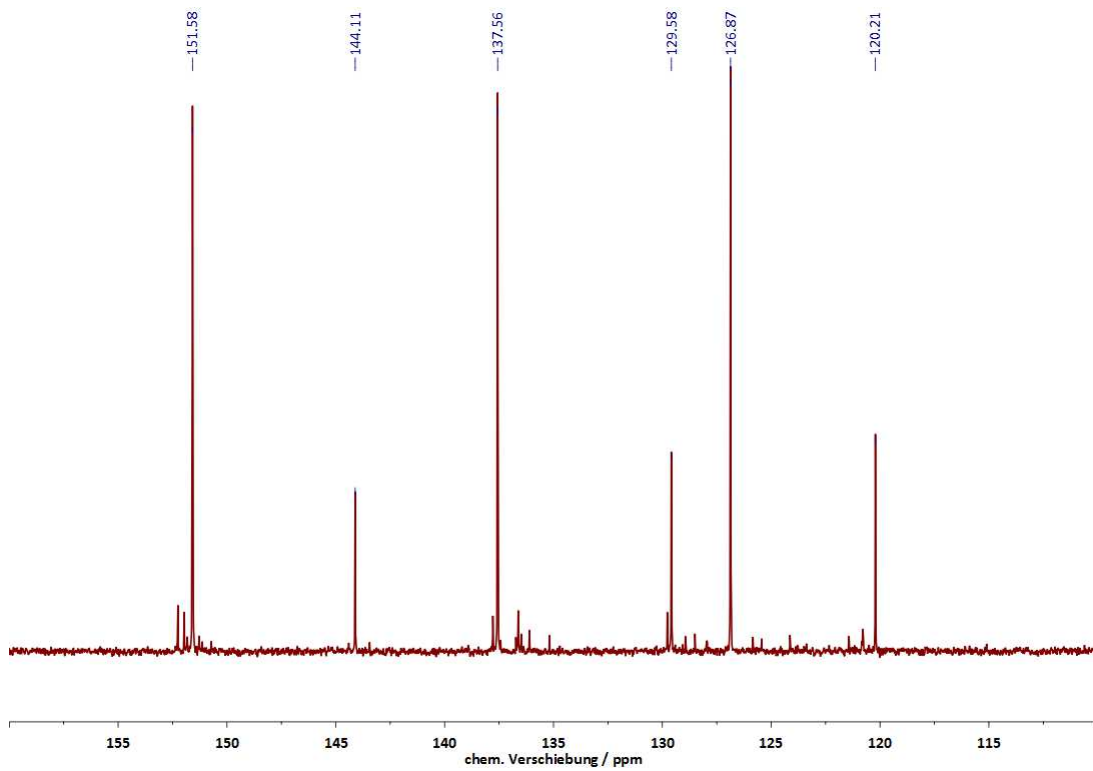
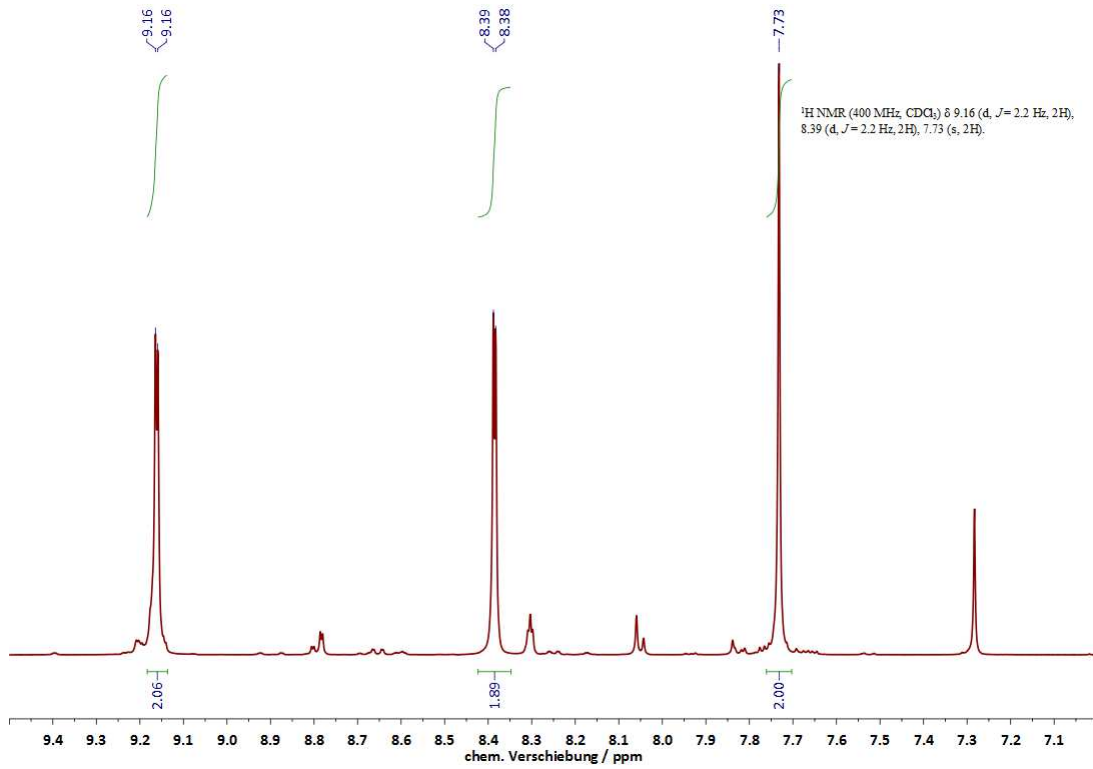
**$^1\text{H-NMR}$ , ppm:** 9.16 (d,  $J = 2.2$  Hz, 2 H, arom.);  
(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 8.39 (d,  $J = 2.2$  Hz, 2 H, arom.);  
7.73 (s, 2 H, arom.)

**$^{13}\text{C-NMR}$ , ppm:** 151.6, 144.1, 137.6,  
(101 Mhz,  $\text{CDCl}_3$ ) 129.6, 126.9, 120.2 (arom.)

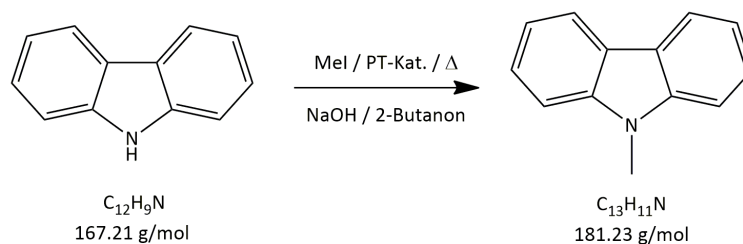
**HR-MS, gef.:** 335.8898

**ber.:** 335.8895

NMR-Spektren von 3,8-Dibromphenanthrolin (Rohprodukt)



## 9-Methyl-9H-carbazol



**Darstellung:** Carbazol, (100 mmol, 16.7 g), Methyljodid (150 mmol, 21.3 g, 9.4 mL) und  $\text{N}^+\text{Et}_3\text{BzCl}^-$  (2.51 mmol, 570 mg) werden unter Rühren in 2-Butanon gegeben (160 mL). Danach wird 50 gew.-%ige NaOH (aq., 80 mL) zugesetzt und das erhaltene Zweiphasengemisch unter kräftigem Rühren für 16 h unter Rückfluss auf 80 °C erwärmt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung werden die Phasen getrennt. Die organische Phase wird vollständig am Rotationsverdampfer eingengt und das erhaltene Rohprodukt aus EtOH umkristallisiert. Die Mutterlauge wird erneut eingengt, auf -18 °C abgekühlt und das so gewonnene restliche Produkt kalt abfiltriert. Die vereinten Produktchargen werden im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 15.3 g (84.1 mmol, 84.1%)

**Form:** farblose Kristalle

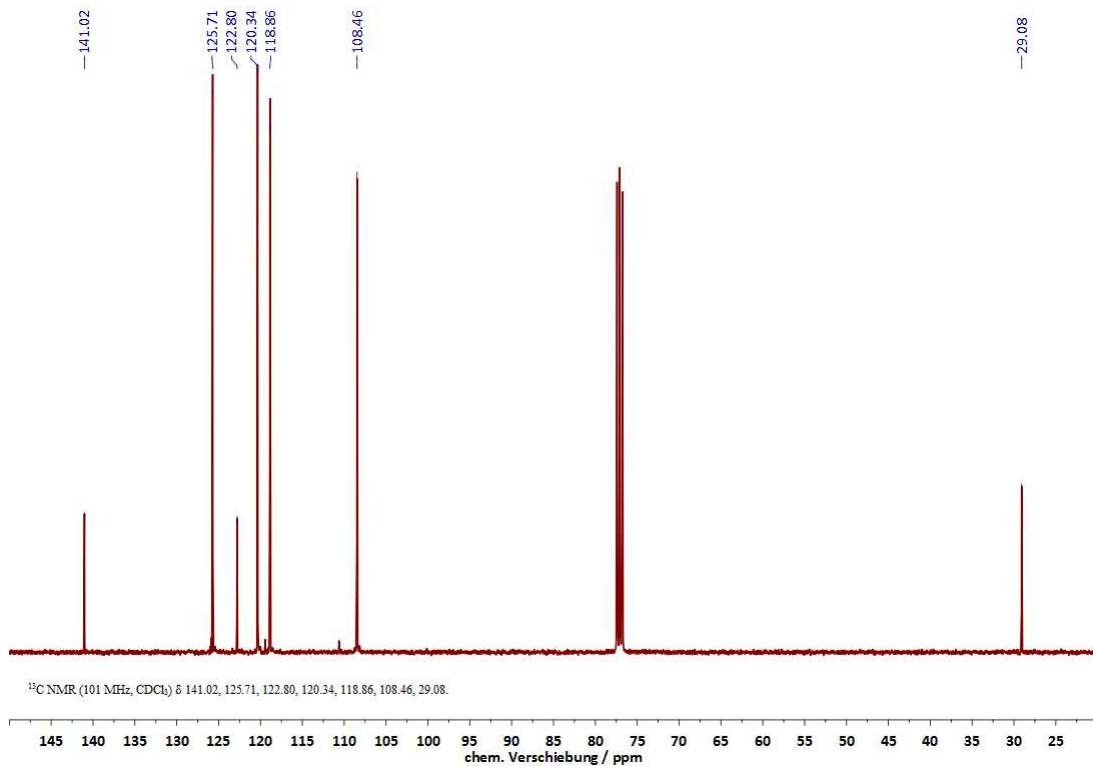
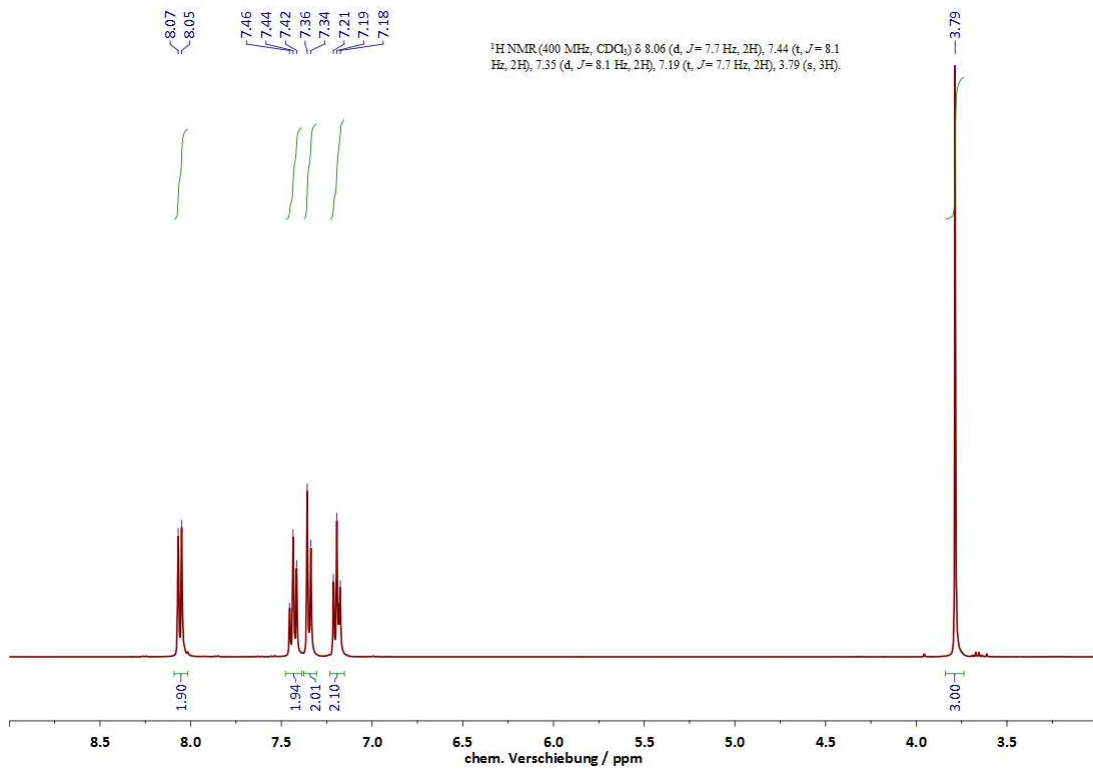
**Löslichkeit:**  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ , EtOH (gut)

**$^1\text{H-NMR}$ , ppm:**  
 (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 8.06 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 2 H, arom.);  
 7.44 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 2 H, arom.);  
 7.35 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 2 H, arom.);  
 7.19 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 2 H, arom.);  
 3.79 (s, 3 H,  $-\text{CH}_3$ )

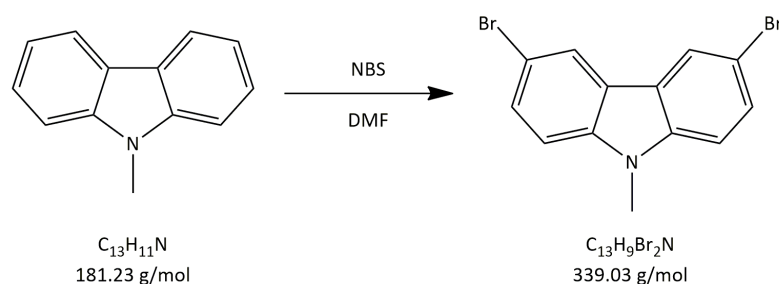
**$^{13}\text{C-NMR}$ , ppm:**  
 (101 Mhz,  $\text{CDCl}_3$ ) 141.0, 125.7, 122.8,  
 120.3, 118.9, 108.5 (arom.);  
 29.1,  $-\text{CH}_3$

**HR-MS:** nicht durchgeführt wg. Gerätedefekt

## NMR-Spektren von 9-Methyl-9H-carbazol



## 3,6-Dibrom-9-methyl-9H-carbazol



**Darstellung:** N-Methylcarbazol (65.4 mmol, 11.9 g) wird bei 0 °C in  $\text{CCl}_4$  (200 mL) gelöst und unter Rühren portionsweise mit NBS (131 mmol, 24.6 g) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird für 3 h auf 80 °C erwärmt und der ausgefallene Feststoff anschließend bei 25 °C abfiltriert. Das Rohprodukt kann aus DMF/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 : 2, ca. 120 mL) umkristallisiert werden, es wird im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 14.7 g (40.1 mmol, 82.2%)

**Form:** farbloser Feststoff

**Löslichkeit:**  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  (gut)  
DMF (mäßig)

**$^1\text{H-NMR}$ , ppm:**  
(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

8.09 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 1.1$  Hz, 2 H, arom.);  
 7.56 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7, 1.3$  Hz, 2 H, arom.);  
 7.23 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$  Hz, 2 H, arom.);  
 3.77 (s, 3 H,  $-\text{CH}_3$ )

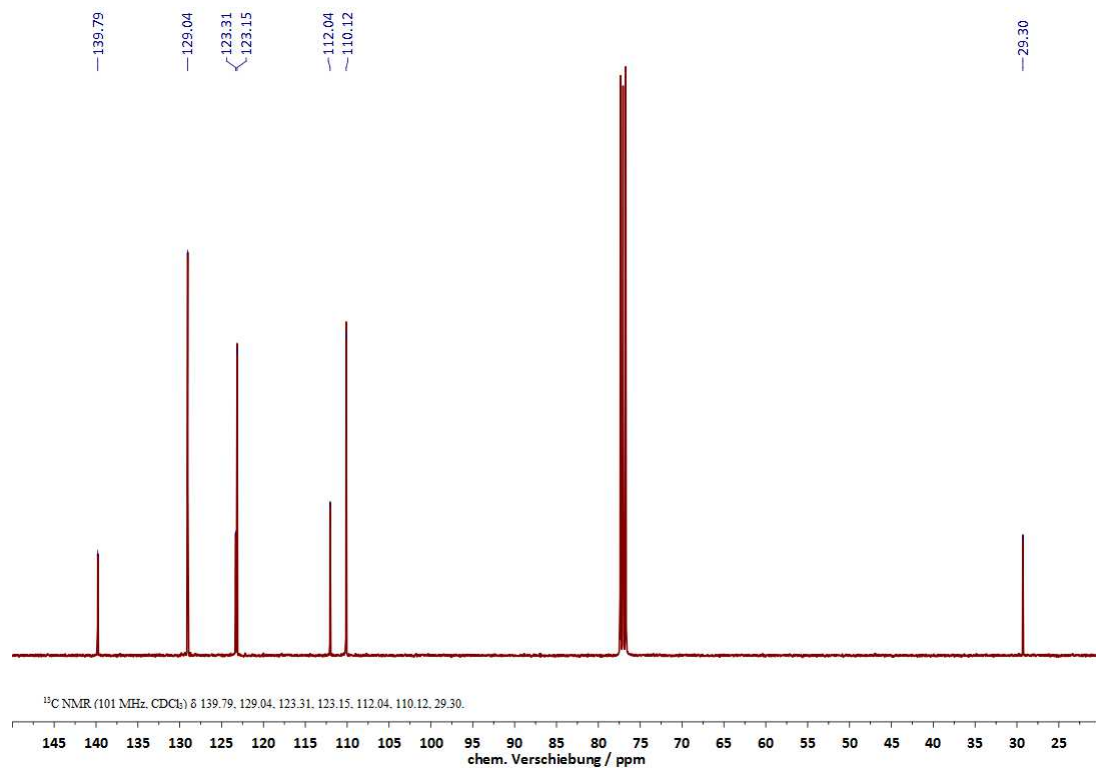
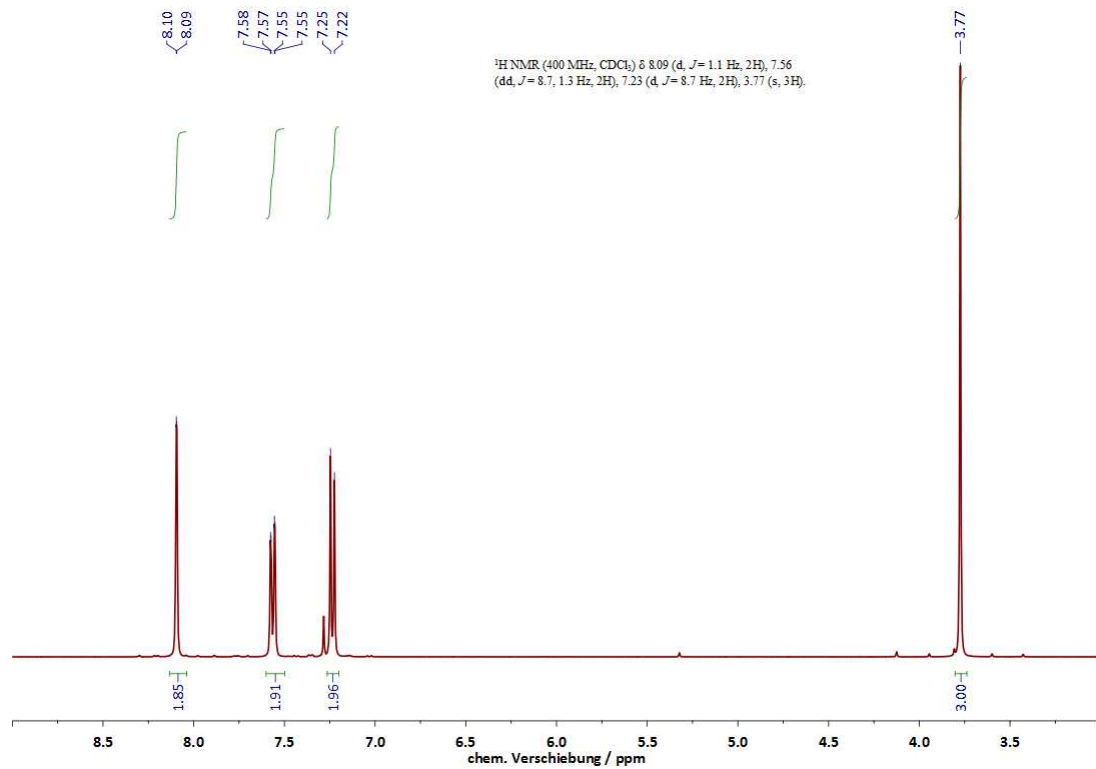
**$^{13}\text{C-NMR}$ , ppm:**  
(101 Mhz,  $\text{CDCl}_3$ )

139.8, 129.0, 123.3,  
 123.2, 112.0, 110.1 (arom.);  
 29.3 ( $-\text{CH}_3$ )

**HR-MS, gef.:** 338.9082

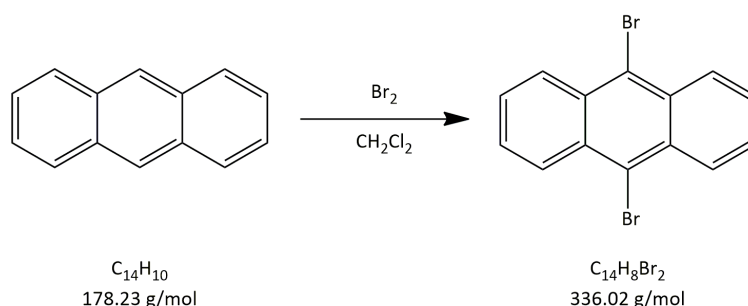
**ber.:** 338.9089

## NMR-Spektren von 3,6-Dibrom-9-methyl-9H-carbazol





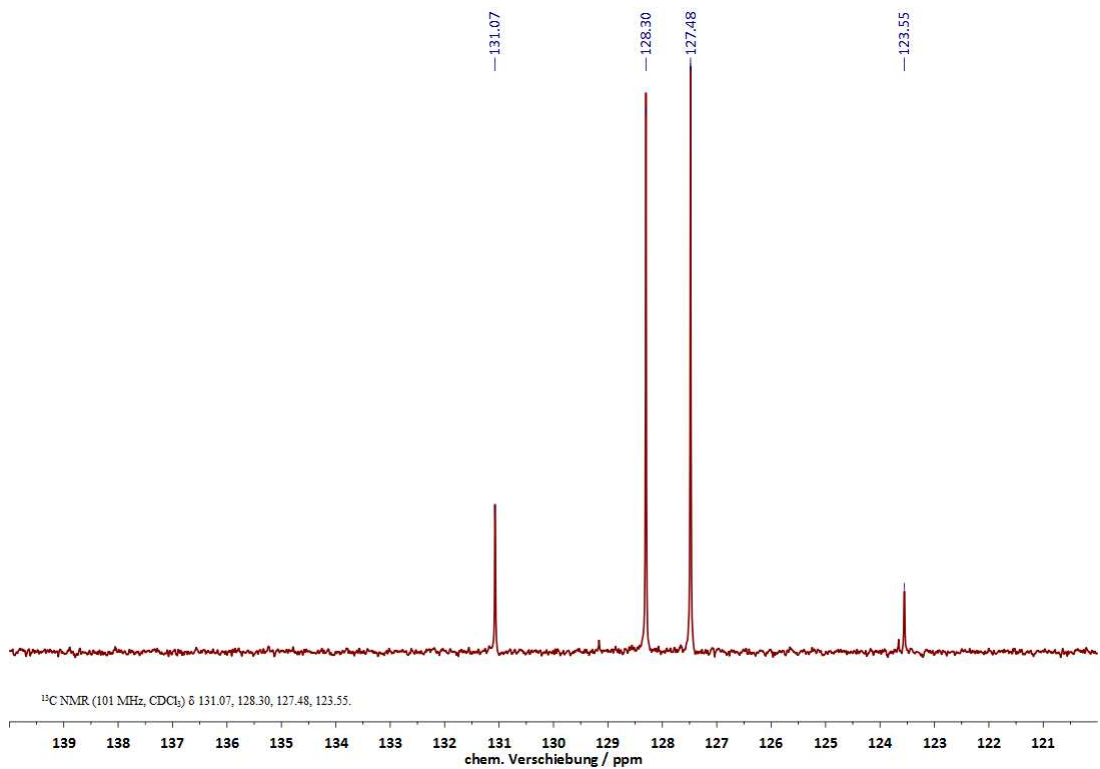
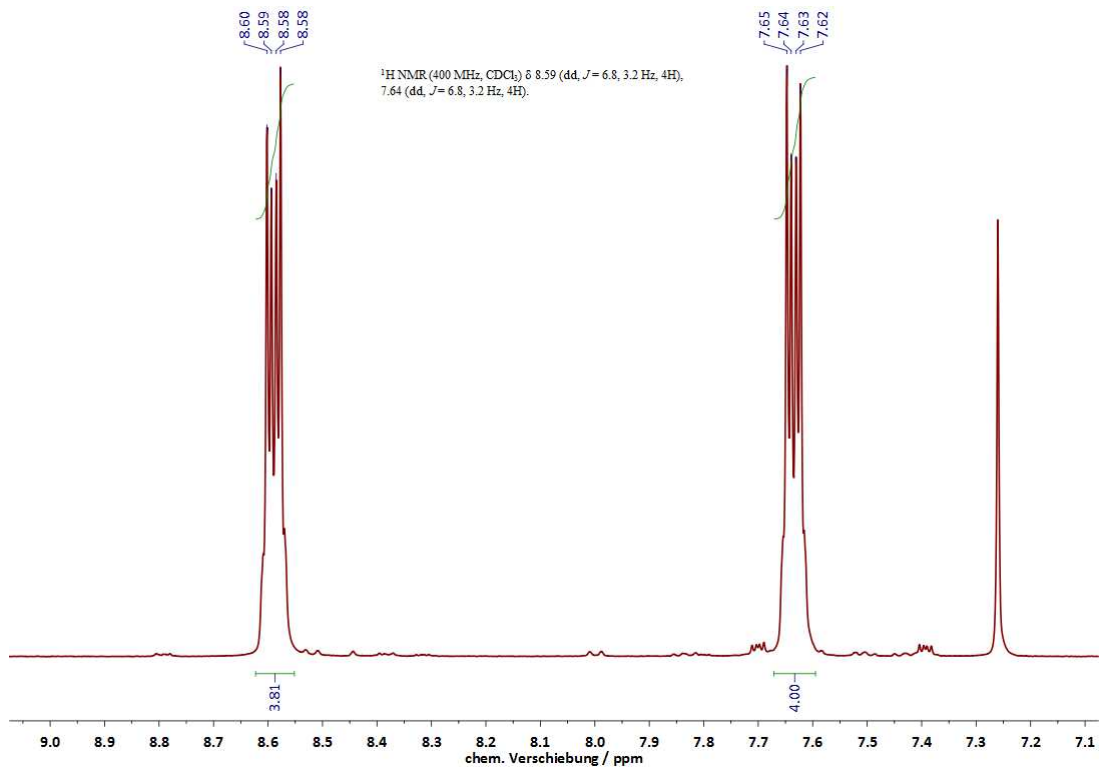
## 9,10-Dibromanthracen



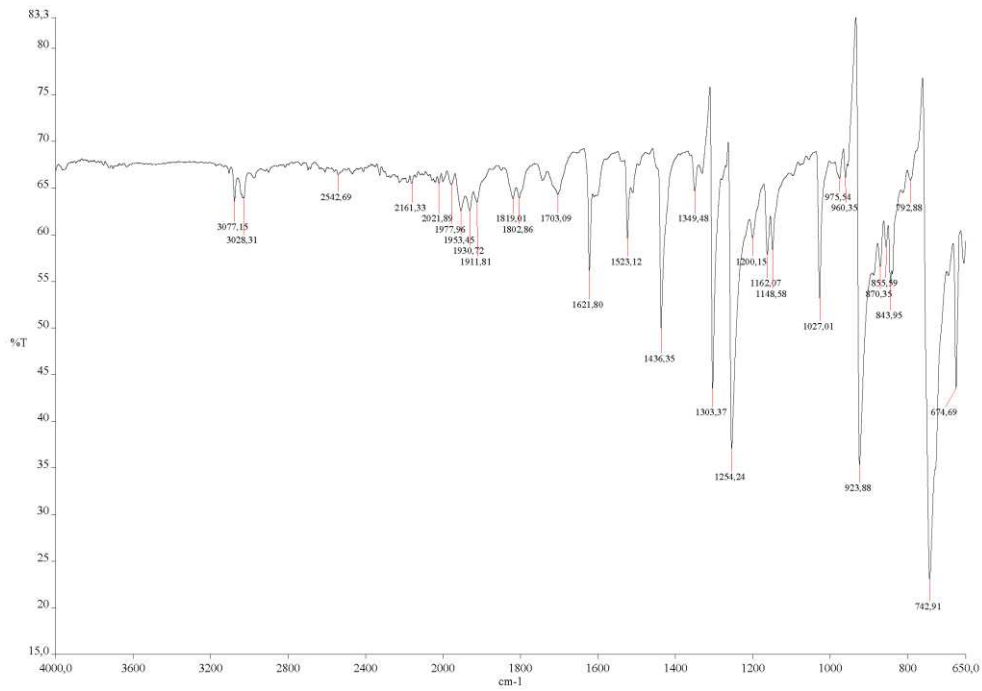
**Darstellung:** Anthracen (50.0 mmol, 8.90 g) wird in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (500 mL) gelöst und bei 0 °C unter Rühren tropfenweise mit  $\text{Br}_2$  (100 mmol, 16.0 g, 5.12 mL) versetzt. Es wird für 16 h gerührt, wobei die Lösung nach beendeter Zugabe des  $\text{Br}_2$  langsam auf 25 °C erwärmt wird. Bei Einengen der Lösung auf ein Volumen von 50 mL bilden sich Kristallnadeln, die abfiltriert und im Vakuum getrocknet werden. Das Produkt wird unter Lichtausschluss aufbewahrt.

<b>Ausbeute:</b>	14.5 g (43.3 mmol, 86.6%)
<b>Form:</b>	hellgelbe Kristalle
<b>Löslichkeit:</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , $\text{CHCl}_3$ (gut) DMF (mäßig)
<b><math>^1\text{H-NMR}</math>, ppm:</b> (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	8.09 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 2 H, arom.); 7.56 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.7, 1.3$ Hz, 2 H, arom.); 7.23 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 2 H, arom.); 3.77 (s, 3 H, $-\text{CH}_3$ )
<b><math>^{13}\text{C-NMR}</math>, ppm:</b> (101 Mhz, $\text{CDCl}_3$ )	139.8, 129.0, 123.3, 123.2, 112.0, 110.1 (arom.); 29.3 ( $-\text{CH}_3$ )
<b>IR, <math>\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})</math>:</b> (ZnSe-Prisma)	3077, 3028, 1978, 1953, 1912, 1819, 1802, 1703, 1622, 1523, 1436, 1349, 1303, 1254, 1200, 1162, 1149, 1027, 924, 870, 844, 743, 675
<b>HR-MS, gef.:</b>	338.9082
<b>ber.:</b>	338.9089

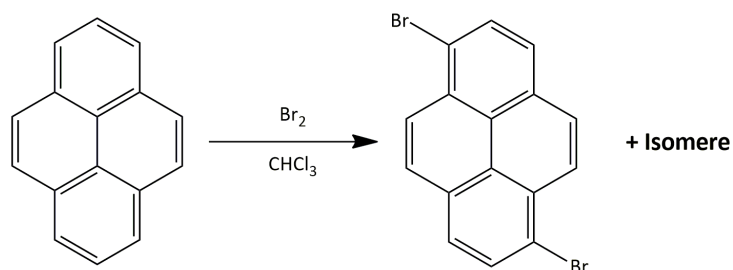
## NMR-Spektren von 9,10-Dibromanthracen



IR-Spektrum von 9,10-Dibromanthracen



## 1,6-Dibrompyren



**Darstellung:** Pyren (10.1 g, 50.0 mmol) wird in  $\text{CHCl}_3$  (250 mL) gelöst und binnen 5 h unter Rühren mit  $\text{Br}_2$  (16.0 g, 5.12 mL, 100 mmol) versetzt. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und die entstandenen Isomere des Produkts werden durch mehrfache Umkristallisation in Toluol getrennt. Das einzige isomerenreine Produkt wird in geringer Ausbeute isoliert.

**Ausbeute:** 3.07 g, 17.0%

**Form:** farblose Kristalle

**Löslichkeit:** DMSO, Chlorbenzol,  $\text{CHCl}_3$ ;  
Nitrobenzol, Toluol (mäßig)

**$^1\text{H-NMR}$ , ppm:**  
(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

8.48 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 9.0$  Hz, 2 H, arom.);  
8.30 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz, 2 H, arom.);  
8.15 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 9.0$  Hz, 2 H, arom.);  
8.09 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz, 2 H, arom.);

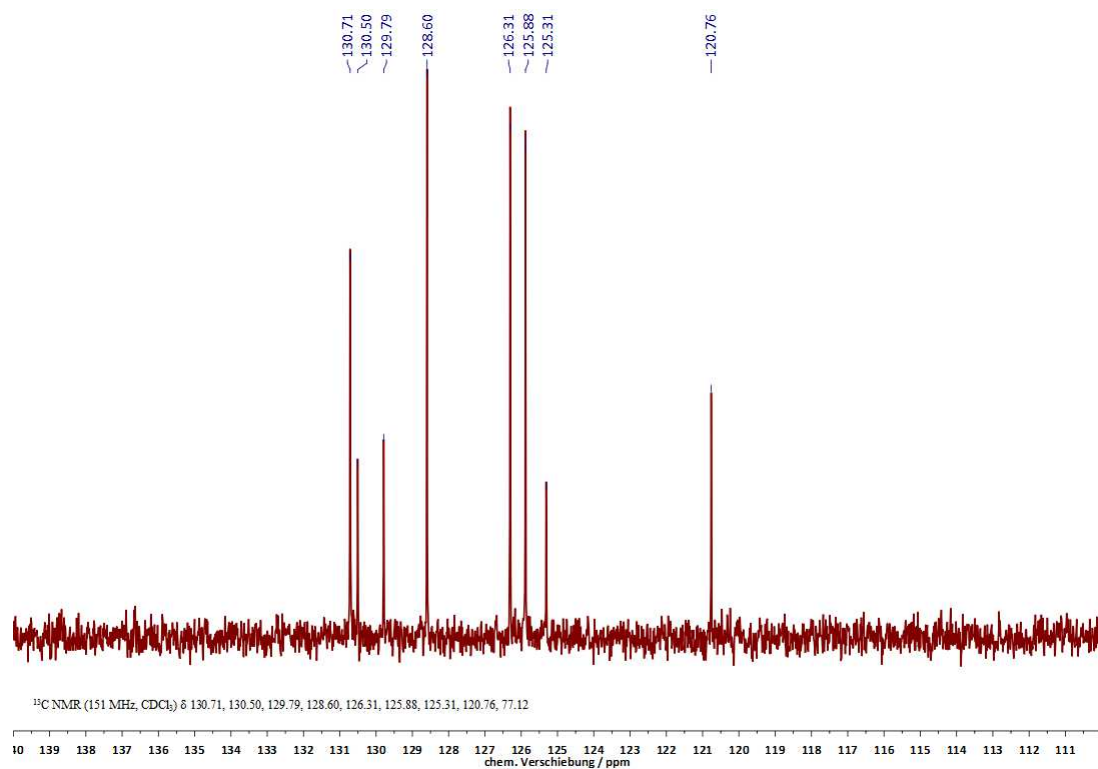
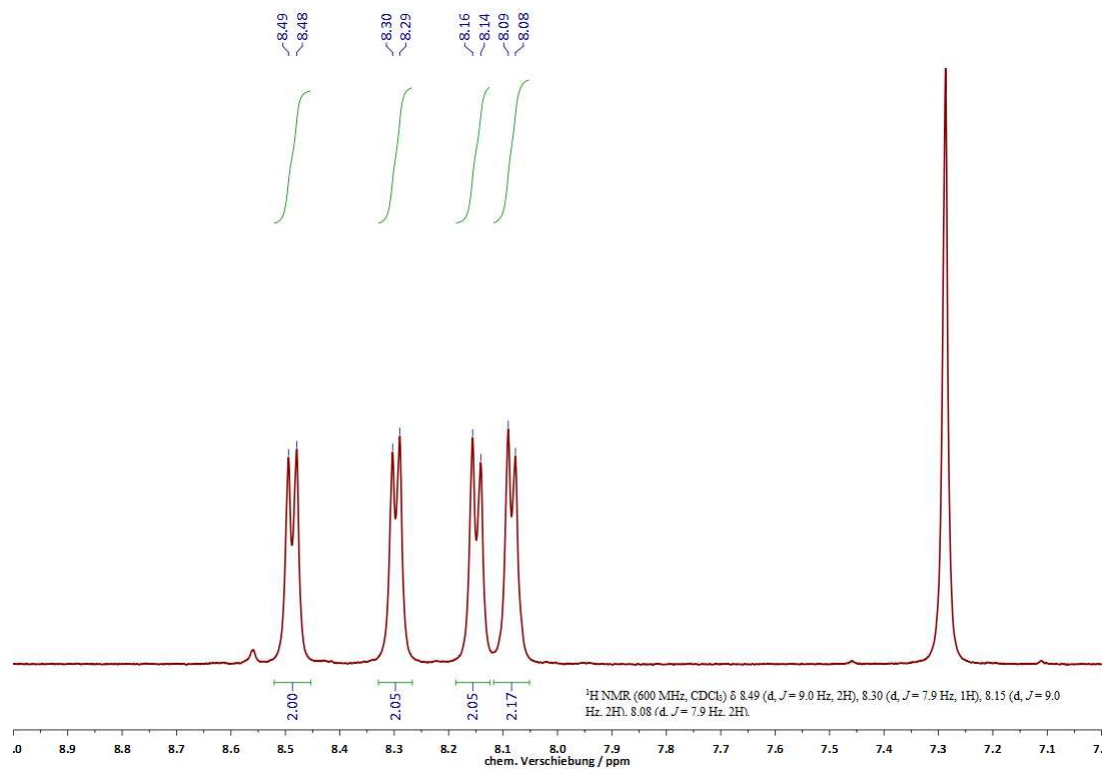
**$^{13}\text{C-NMR}$ , ppm:**  
(151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

130.7, 130.5, 129.8, 128.6, 126.3,  
125.9, 125.3, 120.8 (arom.)

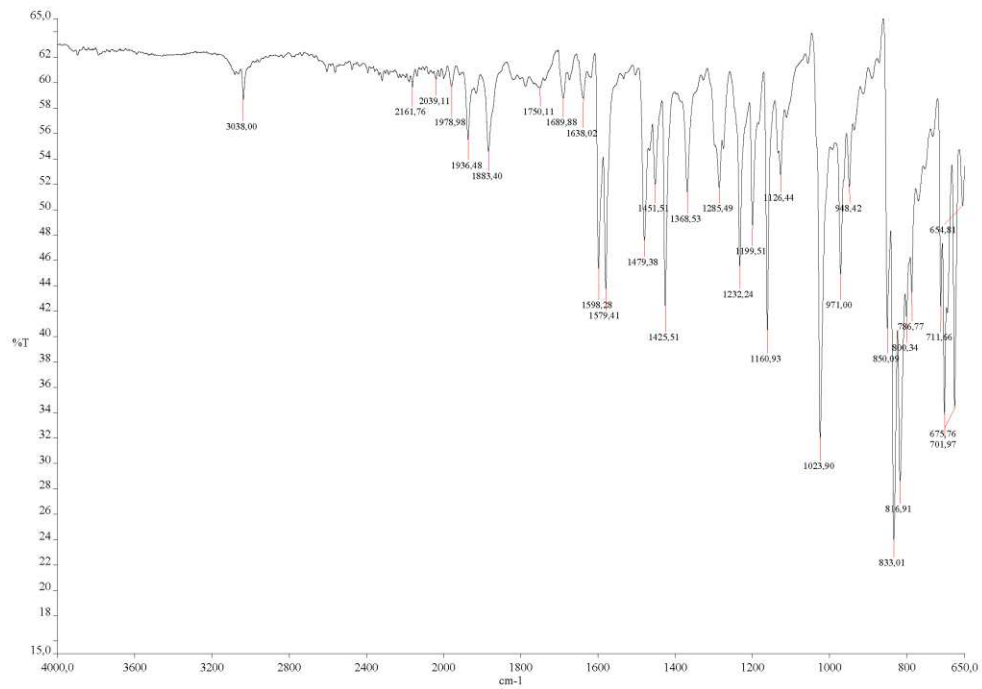
**IR,  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ :**  
(ZnSe-Prisma)

3038, 1936, 1883, 1750, 1690, 1638, 1598,  
1579, 1479, 1452, 1426, 1369, 1285, 1232,  
1200, 1161, 1126, 1024, 971, 948, 851, 833  
817, 702, 676, 655

## NMR-Spektren von 1,6-Dibrompyren

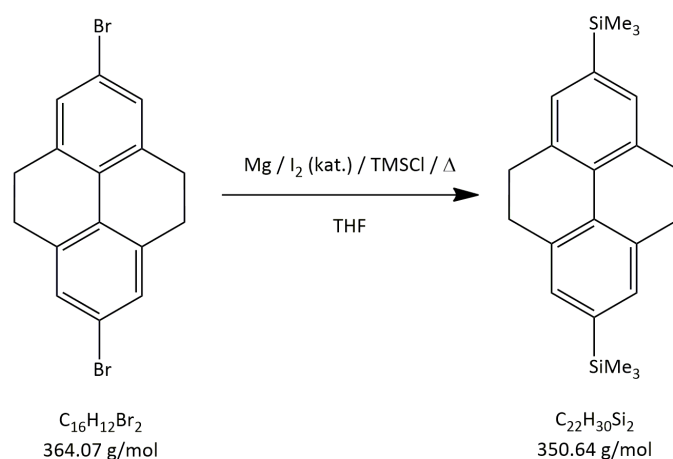


IR-Spektrum von 1,6-Dibrompyren



## 6.2 Übrige silylierte Verbindungen

## 2,7-Bis(trimethylsilyl)-4,5,9,10-tetrahydropyren



**Darstellung:** Mit  $\text{I}_2$  aktivierte Mg-Späne (25.0 mmol, 600 mg) werden unter Schutzgasatmosphäre mit trockenem THF überschichtet. Zur Mischung wird eine Lösung aus 2,7-Dibrom-4,5,9,10-tetrahydropyren (10.0 mmol, 3.64 g) in THF (100 mL) zugetropft und die Mischung zeitgleich auf 65 °C zum Sieden erwärmt. Nach 3 d unter Rückfluss wird TMSCl (25.0 mmol, 2.72 g, 3.20 mL) zugegeben und für weitere 6 h bei 65 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 25 °C wird noch 16 h gerührt und anschließend vorsichtig mit wenig dest.  $\text{H}_2\text{O}$  gequencht. Die gebildete Lösung wird filtriert und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Aus der organischen Phase wird durch Einengen das Rohprodukt erhalten (3.06 g, 8.64 mmol, 86.4 %). Es wird durch Umkristallisieren aus EtOH/EtOAc (3 : 1) gereinigt, wobei ggf. zur Kristallisation auf -18 °C abgekühlt werden muss.

**Ausbeute:** 1.75 g (4.94 mmol, 49.4%)

**Form:** farbloser Feststoff

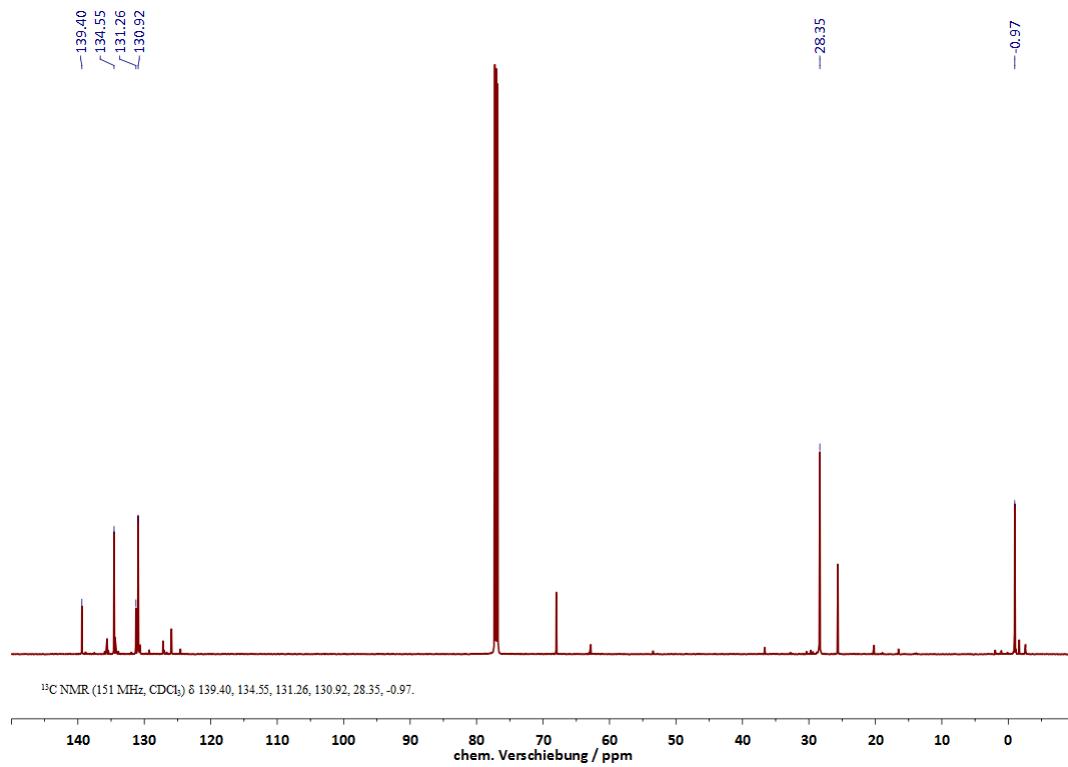
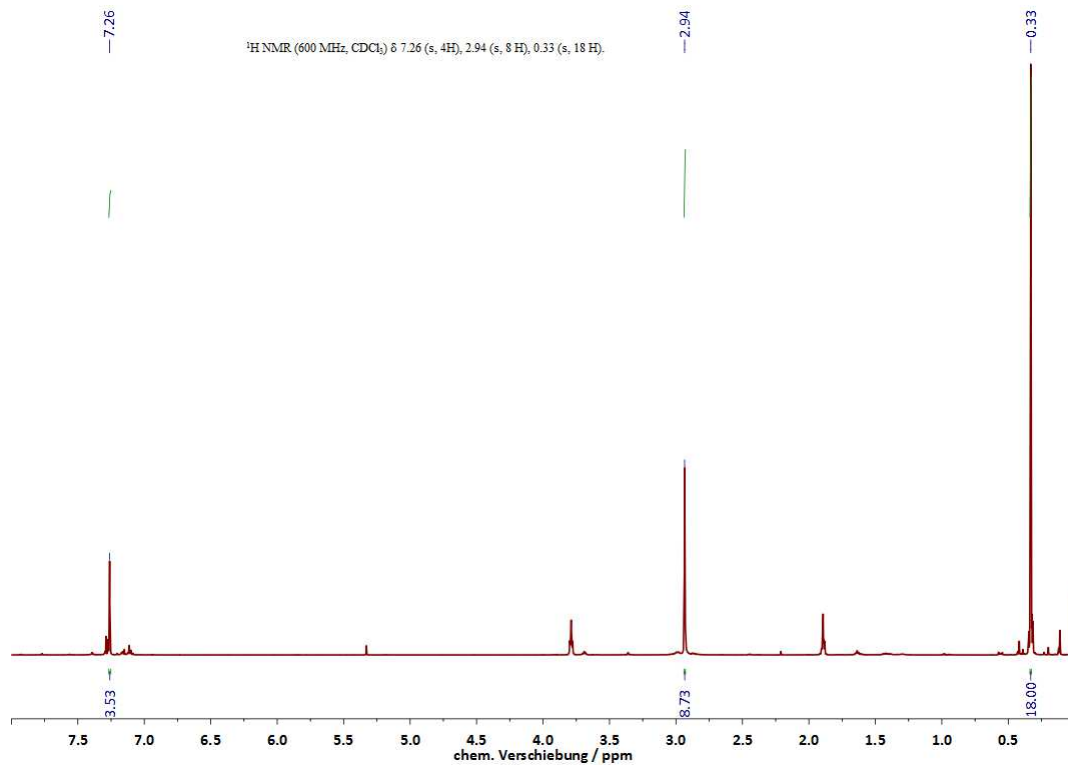
**Löslichkeit:**  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ , EtOAc (gut);  
EtOH (mäßig)

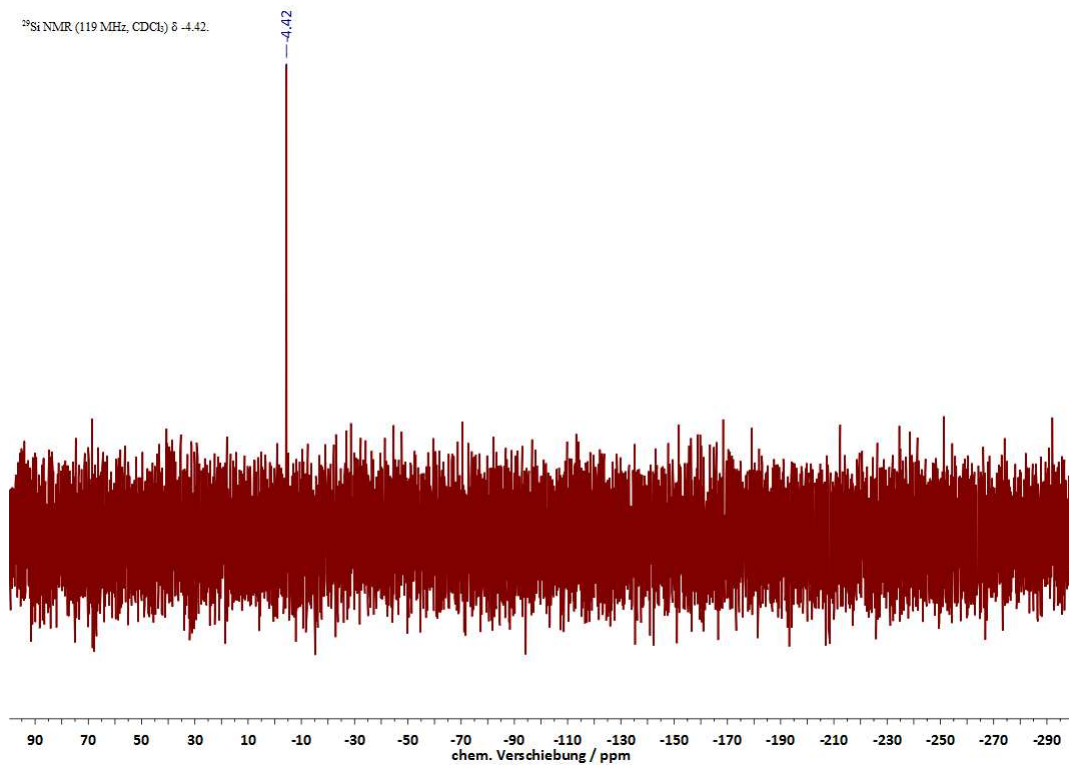
---

<b><math>^1\text{H-NMR}</math>, <i>ppm</i>:</b> (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	7.67 (s, 4 H, arom.); 2.36 (s, 6 H, $-\text{CH}_3$ )
<b><math>^{13}\text{C-NMR}</math>, <i>ppm</i>:</b> (101 Mhz, $\text{CDCl}_3$ )	140.6 (C- $\text{CH}_3$ ); 139.3 (C-H); 100.7 (C-I); 26.9 ( $-\text{CH}_3$ )
<b><math>^{29}\text{Si-NMR}</math>, <i>ppm</i>:</b> (119 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	140.6 (C- $\text{CH}_3$ ); 139.3 (C-H);
<b>IR, <math>\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})</math>:</b> (ZnSe-Prisma)	2999, 2949, 2928, 2890, 2831, 1741, 1595, 1539, 1453, 1434, 1396, 1311, 1243, 1140, 1123, 1040, 1004, 875, 862, 832, 808, 754, 690
<b>HR-MS:</b>	nicht durchgeführt wg. Gerätedefekt

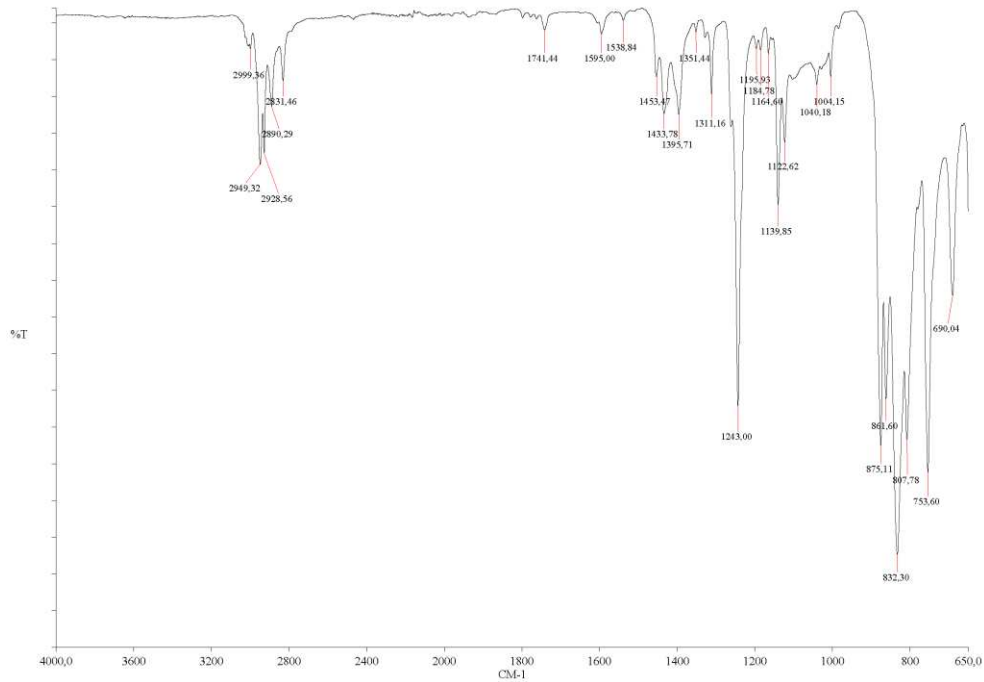


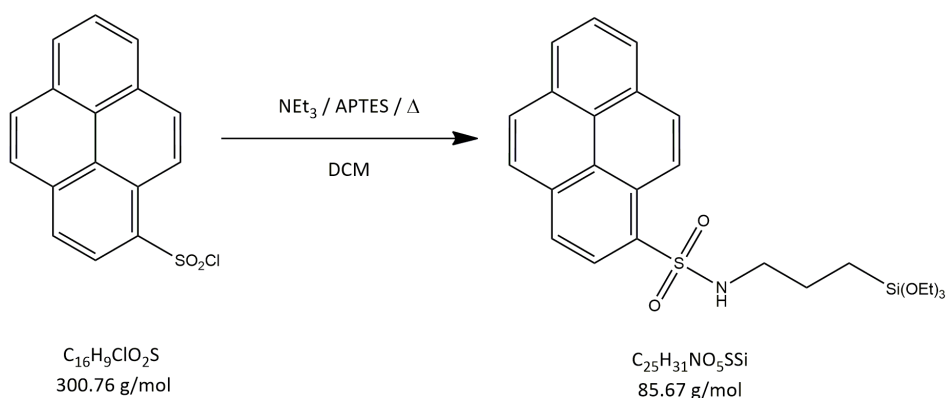
NMR-Spektren von 2,7-Bis(trimethylsilyl)-4,5,9,10-tetrahydropyren (Rohprodukt)





IR-Spektrum von 2,7-Bis(trimethylsilyl)-4,5,9,10-tetrahydropyren (Rohprodukt)



**N-(3-(triethoxysilyl)propyl)pyren-1-sulfonamid**

**Darstellung:** Eine Suspension von trockenem  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (11.0 mmol, 1.52 g) in trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 mL) wird unter Schutzgasatmosphäre mit Pyrensulfonylchlorid (12.0 mmol, 3.66 g) und anschließend mit 3-Aminopropyltriethoxysilan (11.0 mmol, 2.43 g, 2.57 mL). Bei Zugabe des Silans kommt es für kurze Zeit zu einem starken Schäumen. Die Mischung wird für 4 d bei 25 °C gerührt, wobei sich die gelbgrüne Suspension milchig eintrübt. Das Lösungsmittel wird zunächst vollständig entfernt und der Rückstand in trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan (1 : 1, 50 mL) aufgenommen. Es wird über eine dünne Schicht Celite filtriert und der Filterkuchen mit trockenem DCM (3 x 5 mL) gewaschen. Abschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt.

**Ausbeute:** 3.84 g (7.90 mmol, 71.8%)

**Form:** gelb-braunes Öl

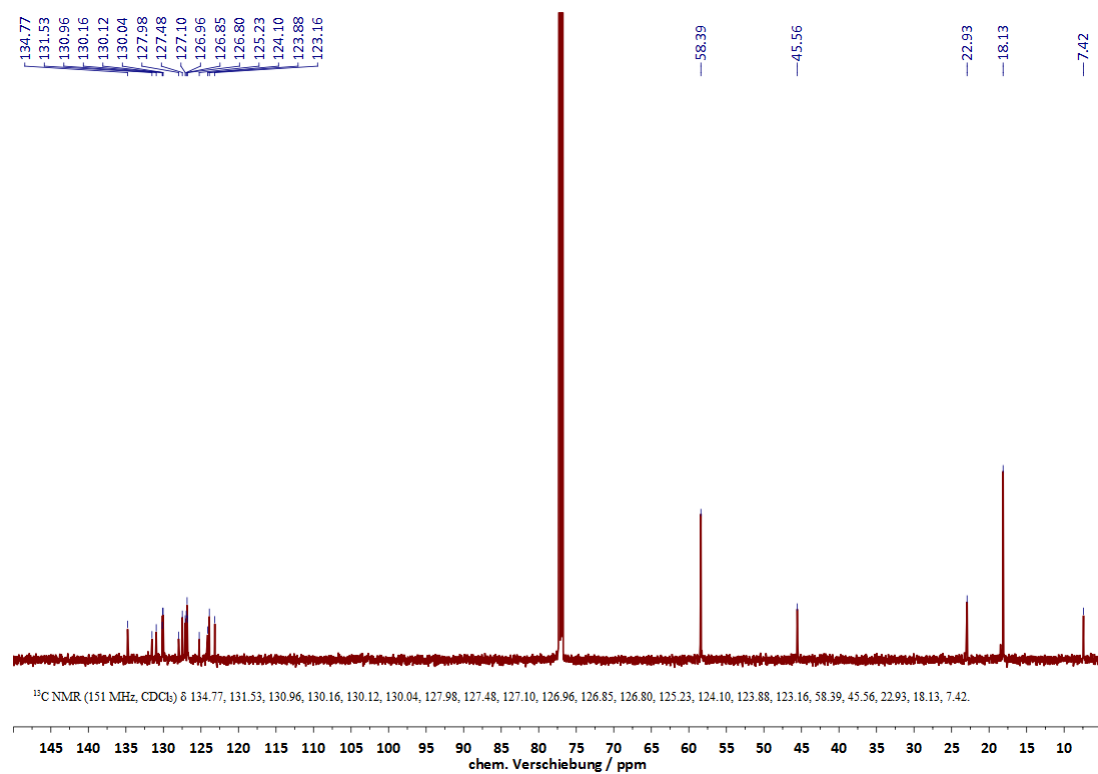
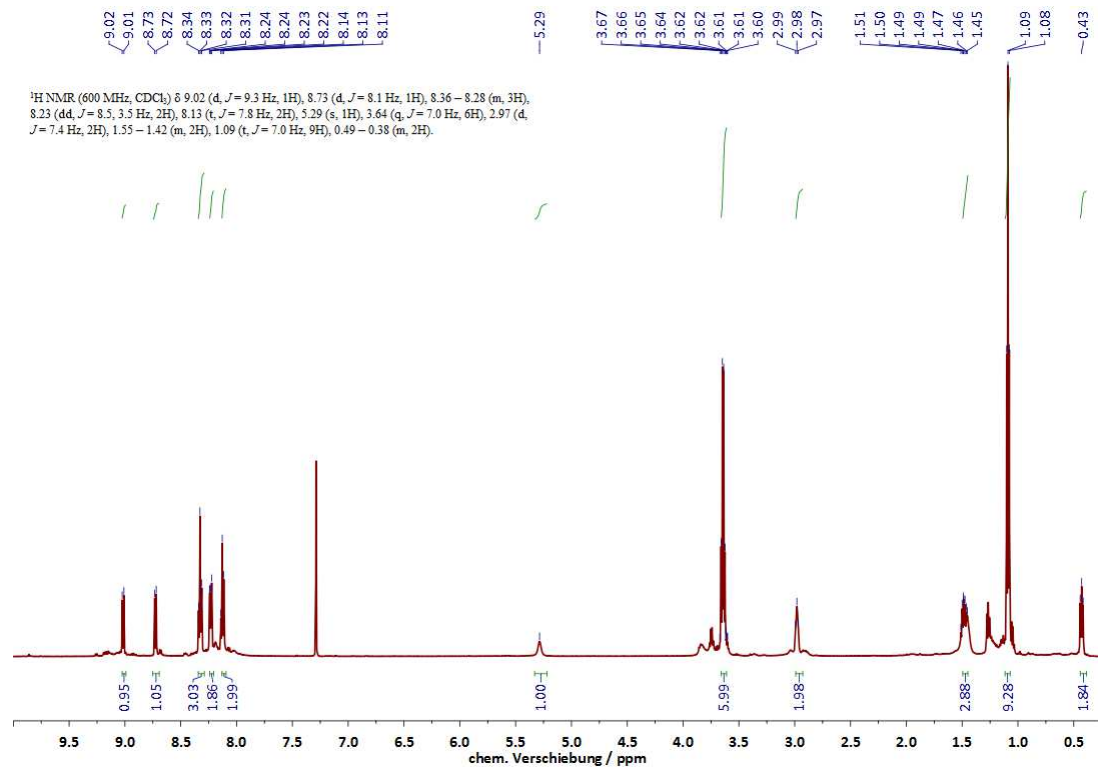
**Löslichkeit:**  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ , THF (gut);  
 $\text{Et}_2\text{O}$  (schlecht)

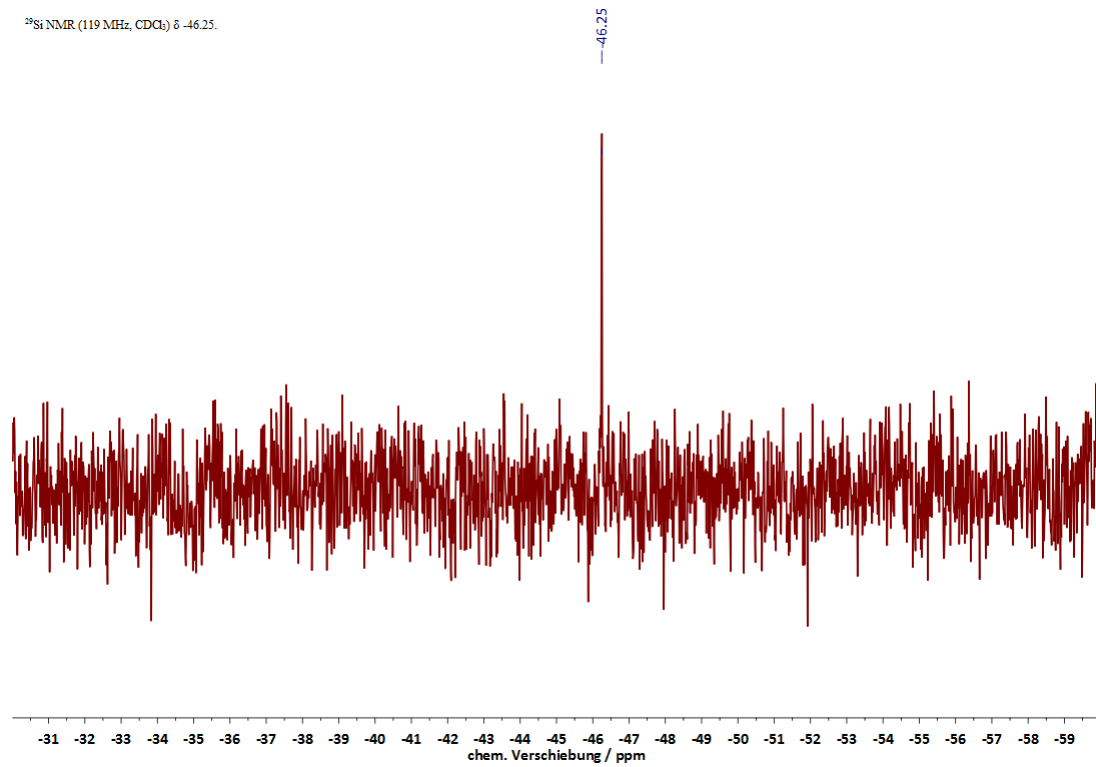
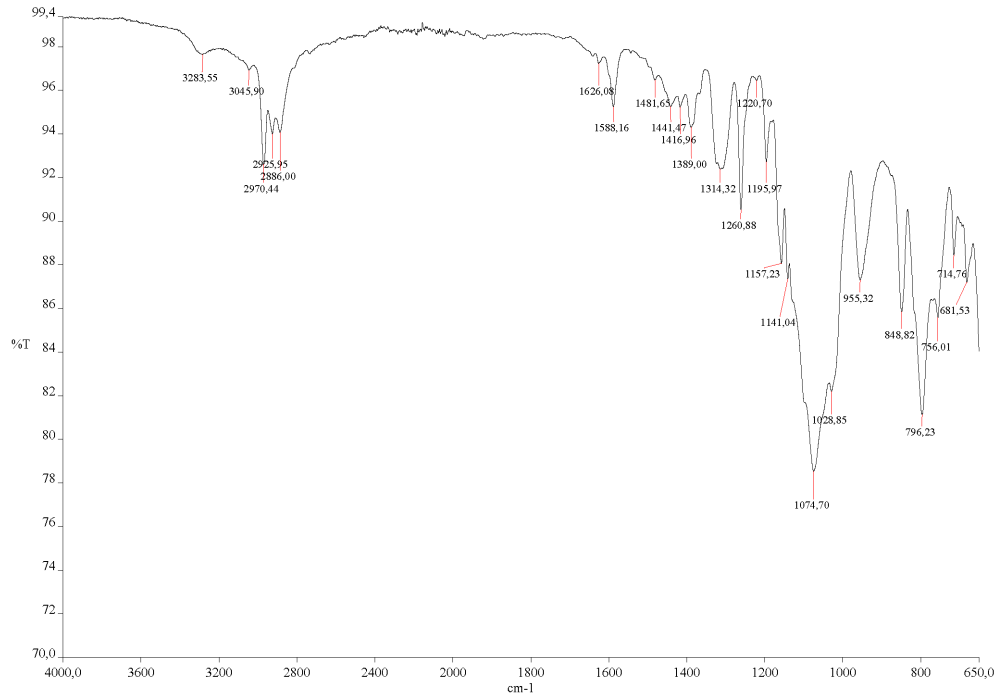
**$^1\text{H-NMR}$ , ppm:** 7.67 (s, 4 H, arom.);  
 (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 2.36 (s, 6 H,  $-\text{CH}_3$ )

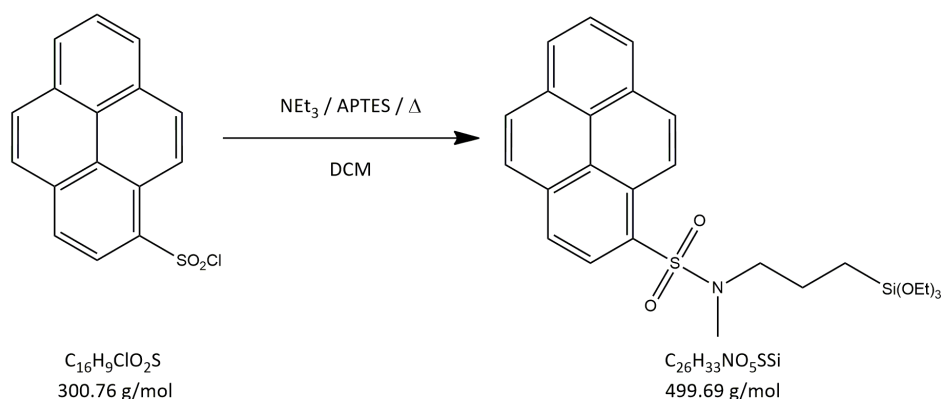
**$^{13}\text{C-NMR}$ , ppm:** 140.6 (C- $\text{CH}_3$ ); 139.3 (C-H);  
 (101 Mhz,  $\text{CDCl}_3$ ) 100.7 (C-I); 26.9 ( $-\text{CH}_3$ )

**$^{29}\text{Si-NMR}$ , ppm:** 140.6 (C- $\text{CH}_3$ ); 139.3 (C-H);  
 (119 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

<b>IR, <math>\tilde{\nu}</math>(cm<sup>-1</sup>):</b> <b>(ZnSe-Prisma)</b>	3046, 2970, 2925, 2886, 1588, 1417, 1389, 1314, 1261, 1196, 1157, 1075, 955, 849, 796, 757, 715, 682
<b>HR-MS:</b>	nicht bestimmt, da Produkt schnell hydrolysiert

NMR-Spektren von *N*-(3-(triethoxysilyl)propyl)pyren-1-sulfonamid

IR-Spektrum von *N*-(3-(triethoxysilyl)propyl)pyren-1-sulfonamid

**N-Methyl-N-(3-(triethoxysilyl)propyl)pyren-1-sulfonamid****Darstellung:**

**Darstellung:** Eine Suspension von trockenem  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (11.0 mmol, 1.52 g) in trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 mL) wird unter Schutzgasatmosphäre mit Pyrensulfonylchlorid (12.0 mmol, 3.66 g) und anschließend mit 3-N-Methylaminopropyltrimethoxysilan (11.0 mmol, 2.17 g, 2.18 mL). Die Mischung wird für 24 h bei 25 °C gerührt, wobei sich die gelbgrüne Suspension milchig eintrübt. Das Lösungsmittel wird zunächst vollständig entfernt und der Rückstand in trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan (1 : 1, 50 mL) aufgenommen. Es wird über eine dünne Schicht Celite filtriert und der Filterkuchen mit trockenem DCM (3 x 5 mL) gewaschen. Abschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt.

**Ausbeute:** 2.59 g (5.65 mmol, 51.4%)

**Form:** orangefarbenes Öl

**Löslichkeit:**  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ , THF (gut);  
 $\text{Et}_2\text{O}$  (schlecht)

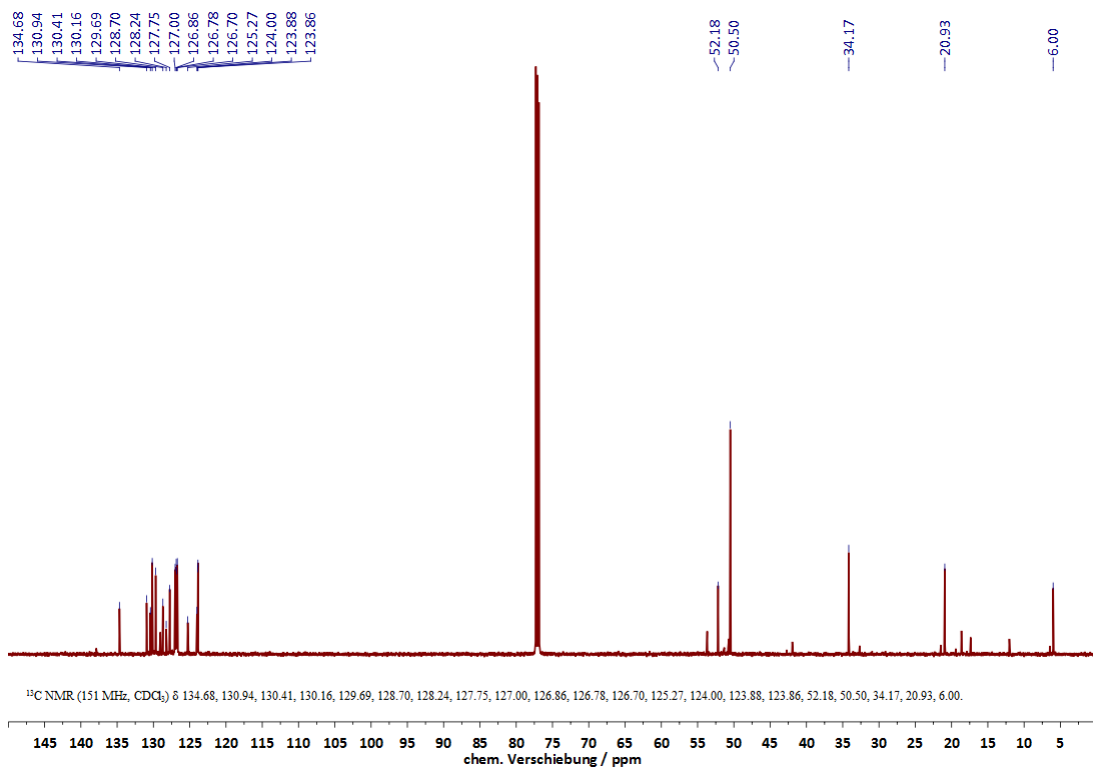
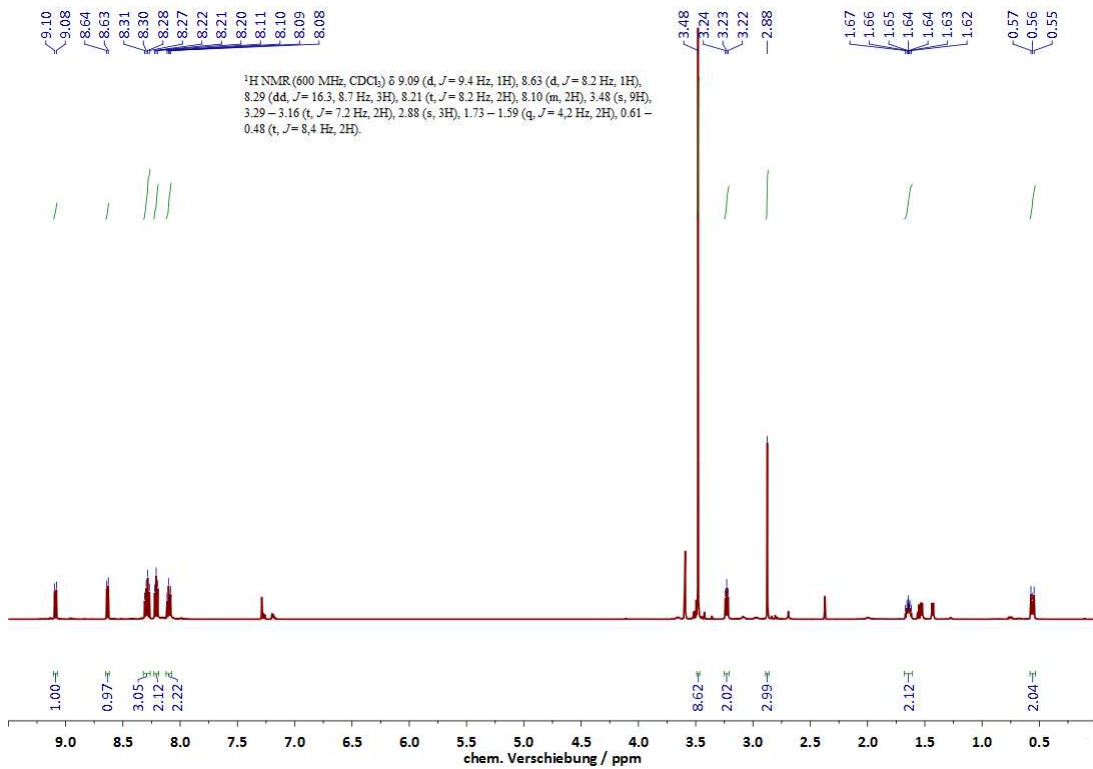
**$^1\text{H-NMR}$ , ppm:** 7.67 (s, 4 H, arom.);  
 (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 2.36 (s, 6 H,  $-\text{CH}_3$ )

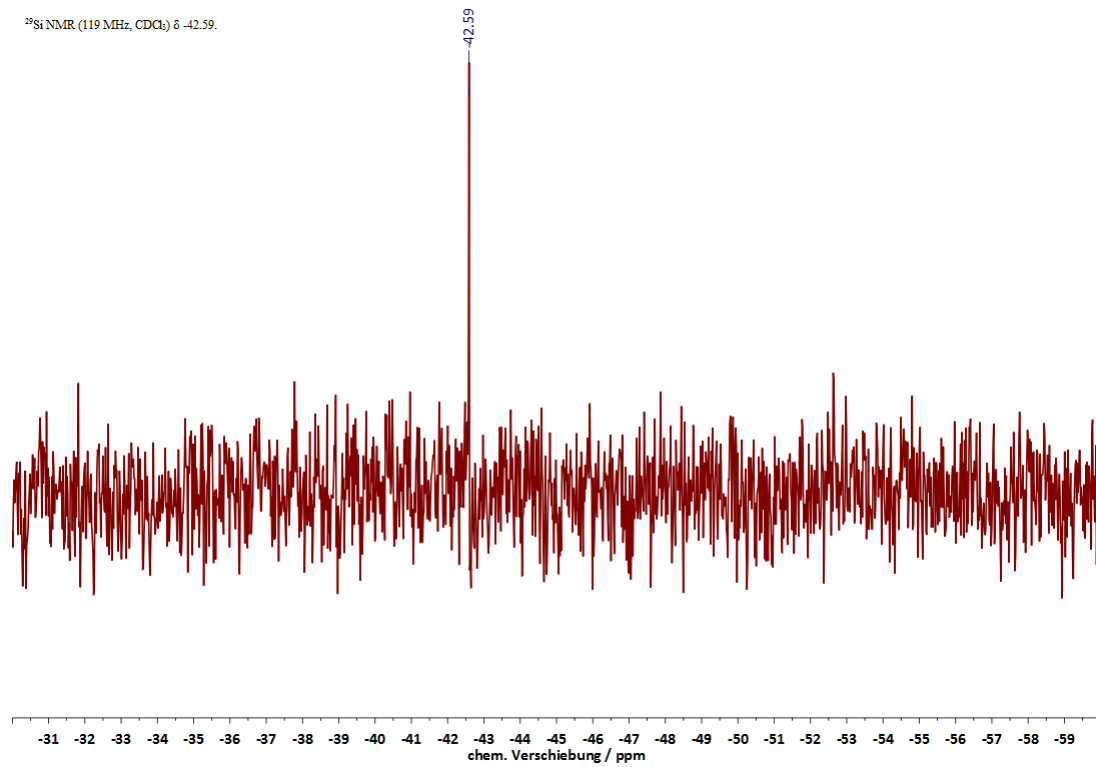
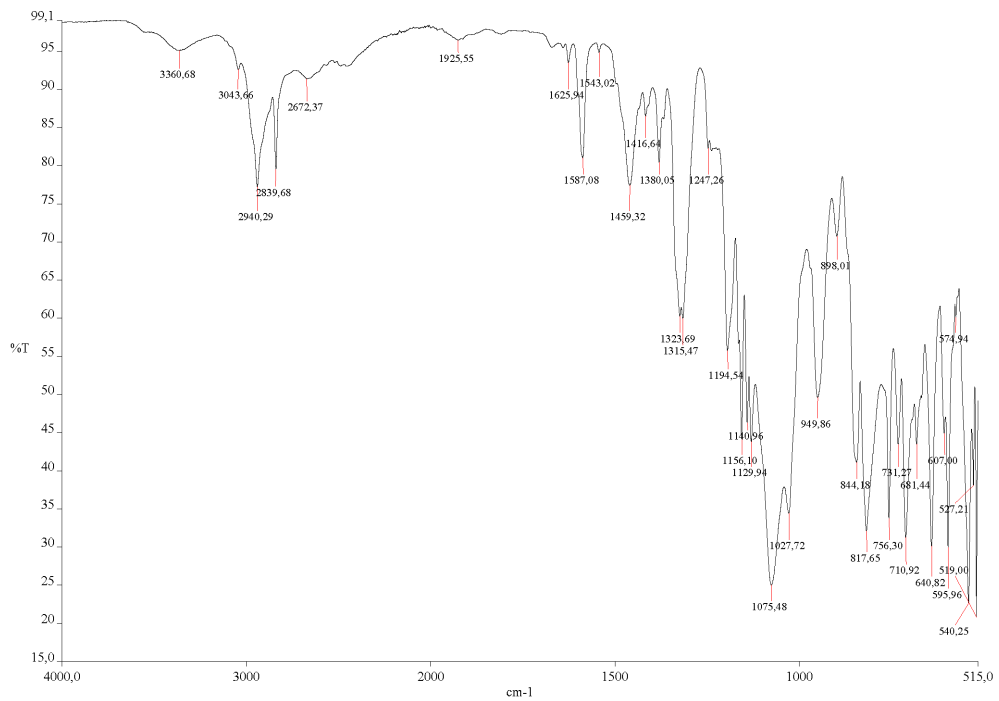
**$^{13}\text{C-NMR}$ , ppm:** 140.6 (C- $\text{CH}_3$ ); 139.3 (C-H);  
 (101 Mhz,  $\text{CDCl}_3$ ) 100.7 (C-I); 26.9 ( $-\text{CH}_3$ )

**$^{29}\text{Si-NMR}$ , ppm:** 140.6 (C- $\text{CH}_3$ ); 139.3 (C-H);  
 (119 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

<b>IR, <math>\tilde{\nu}</math>(cm<sup>-1</sup>):</b>	3361, 3044, 2949, 2840, 1588, 1459, 1380,
<b>(ZnSe-Prisma)</b>	1325, 1195, 1157, 1141, 1130, 1075, 1028
	970, 844, 818, 756, 711, 641, 596, 540, 519
<b>HR-MS:</b>	nicht bestimmt, da Produkt schnell hydrolysiert

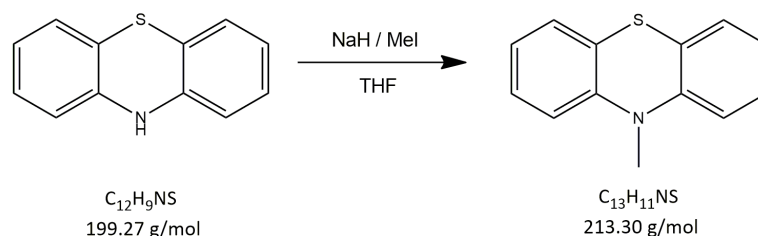


NMR-Spektren von *N*-Methyl-*N*-(3-(triethoxysilyl)propyl)pyren-1-sulfonamid

IR-Spektrum von *N*-Methyl-*N*-(3-(triethoxysilyl)propyl)pyren-1-sulfonamid

## 6.3 Phenothiazinderivate

## 10-Methyl-10H-phenothiazin



**Darstellung:** Phenothiazin (100 mmol, 19.9 g) wird bei 0 °C unter Schutzgasatmosphäre in trockenem THF (100 mL) gelöst und unter Rühren mit NaH (150 mmol, 3.60 g) versetzt. Es bildet sich eine goldgelbe Suspension, zu der MeI (100 mmol, 50.0 mL einer 2 M Lösung in MTBE) gegeben werden. Nach beendeter Zugabe wird auf 25 °C erwärmt und für weitere 24 h gerührt. Es wird mit dest. H<sub>2</sub>O (250 mL) gequench und das Reaktionsgemisch CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sowie Et<sub>2</sub>O (jeweils 2 x 50 mL) extrahiert. Die organische Phase wird abgetrennt und am Rotationsverdampfer bis zur Kristallisation eingengt. Das Produkt wird abfiltriert, im Vakuum getrocknet und unter Lichtausschluss aufbewahrt.

**Ausbeute:** 16.1 g (75.3 mmol, 75.3%)

**Form:** farblose bis violette Kristalle

**Löslichkeit:** CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, EtOH (gut)

**<sup>1</sup>H-NMR, ppm:**  
 (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  
 7.23-7.14 (m, 4 H, arom.);  
 6.96 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 4 H, arom.);  
 6.85 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 4 H, arom.);  
 3.40 (s, 3 H, -CH<sub>3</sub>)

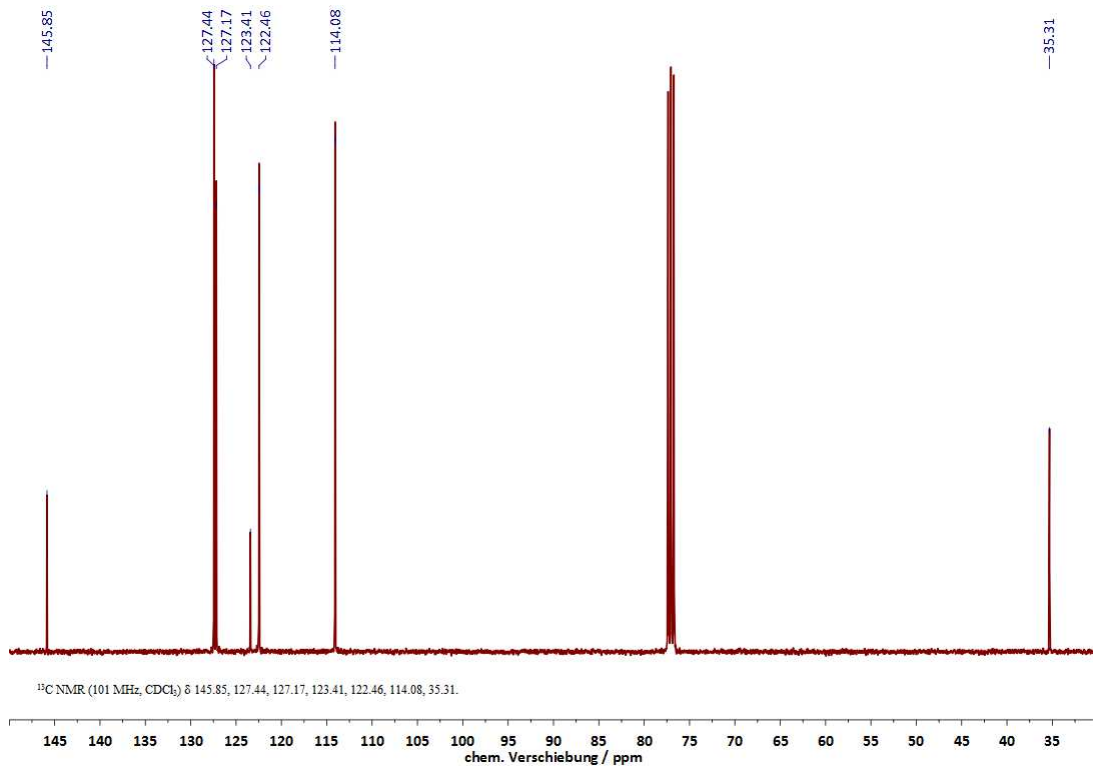
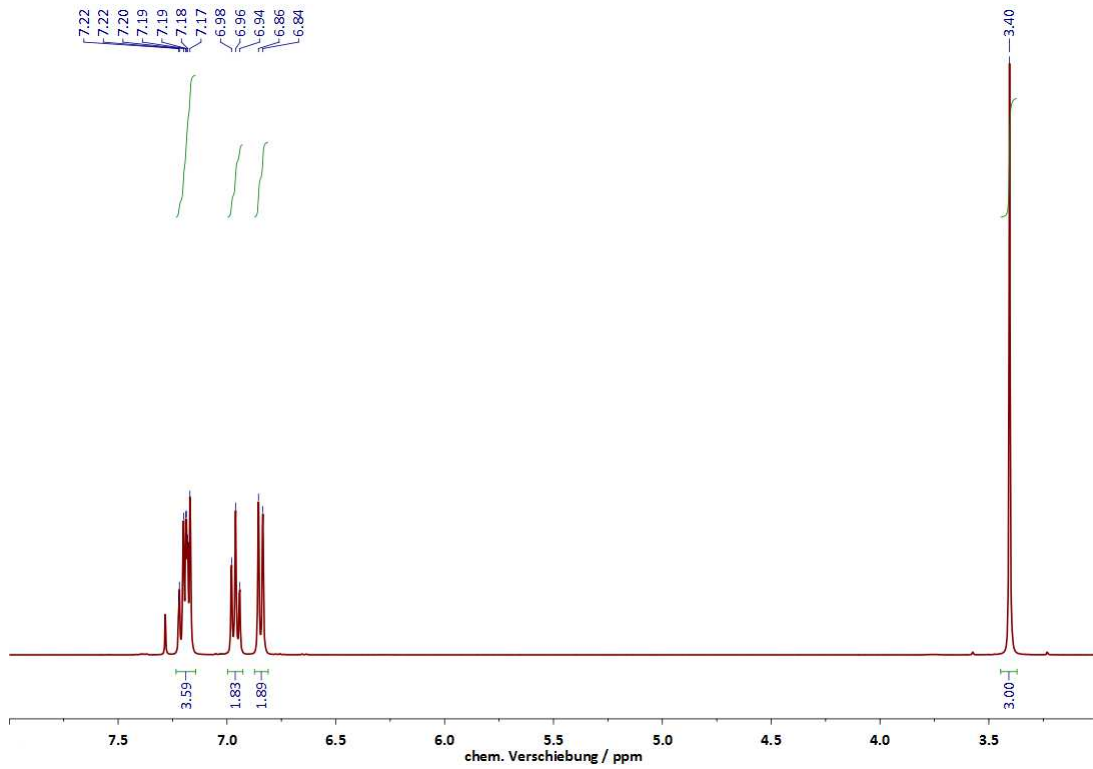
**<sup>13</sup>C-NMR, ppm:**  
 (101 Mhz, CDCl<sub>3</sub>)  
 145.9, 127.4, 127.2,  
 123.4, 122.5, 114.1 (arom.);  
 35.3 (-CH<sub>3</sub>)

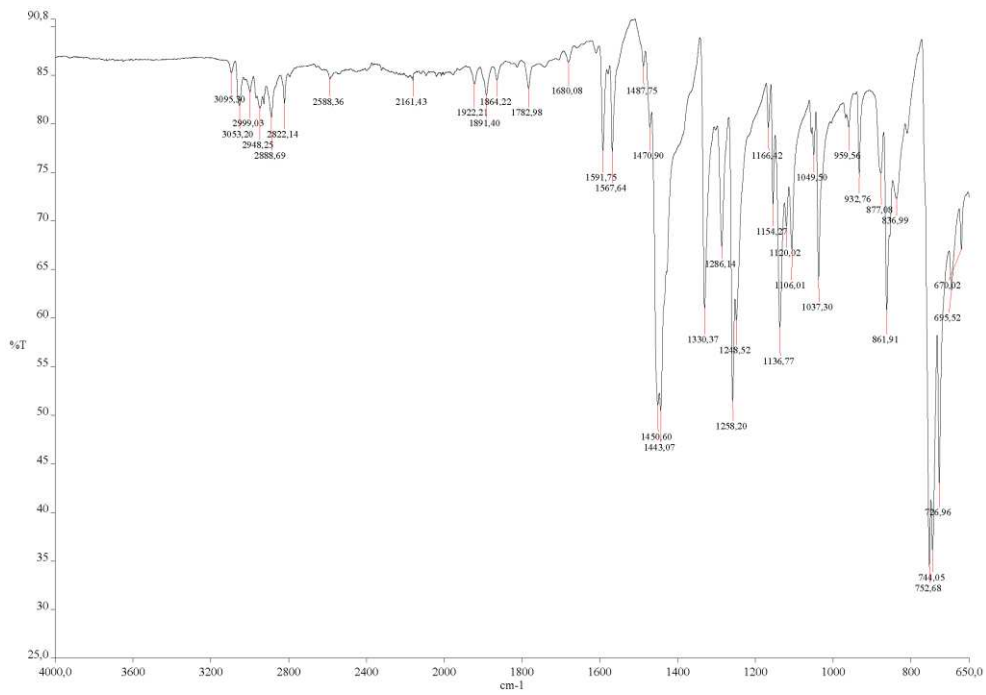
**IR,  $\tilde{\nu}$ (cm<sup>-1</sup>):**  
 (ZnSe-Prisma)  
 3095, 3053, 2999, 2948, 2888, 2822, 1922  
 1891, 1864, 1783, 1680, 1592, 1568, 1451  
 1443, 1330, 1286, 1258, 1137, 1106, 1037,  
 960, 933, 877, 862, 753, 744, 727, 696

**HR-MS, gef.:** 213.0612

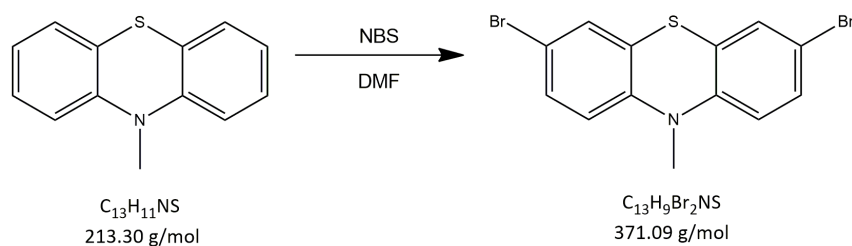
**ber.:** 213.0616

## NMR-Spektren von 10-Methyl-10H-phenothiazin



IR-Spektrum von 10-Methyl-10*H*-phenothiazin

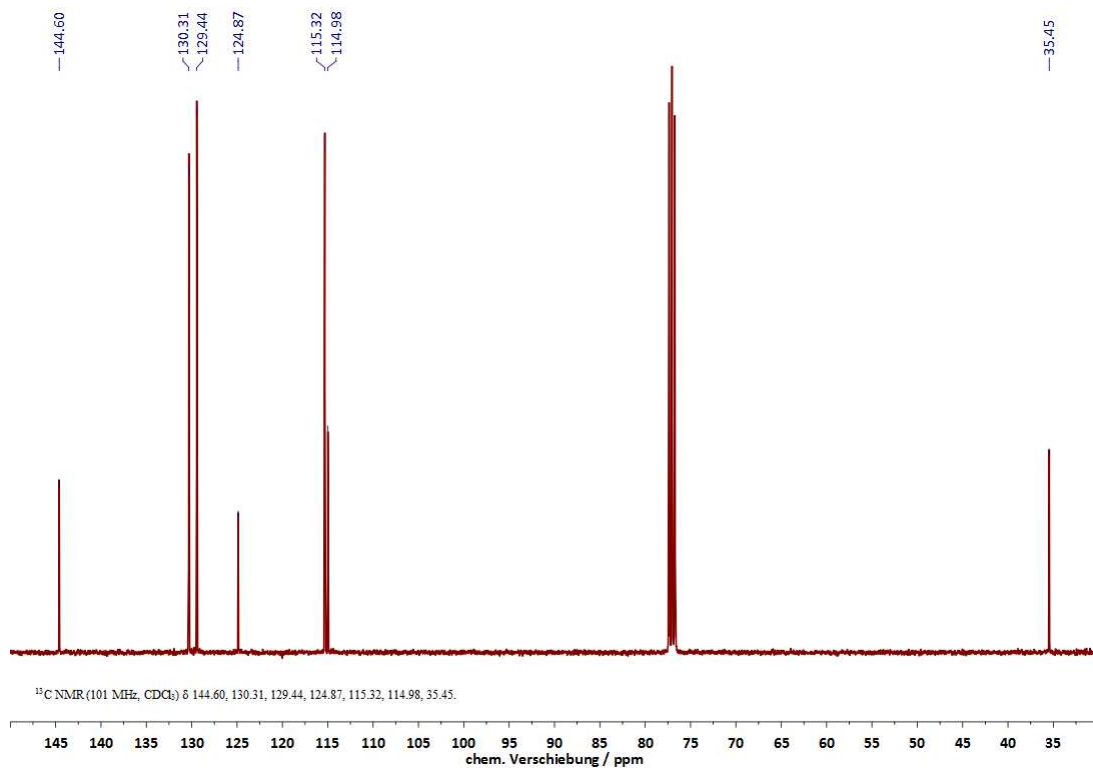
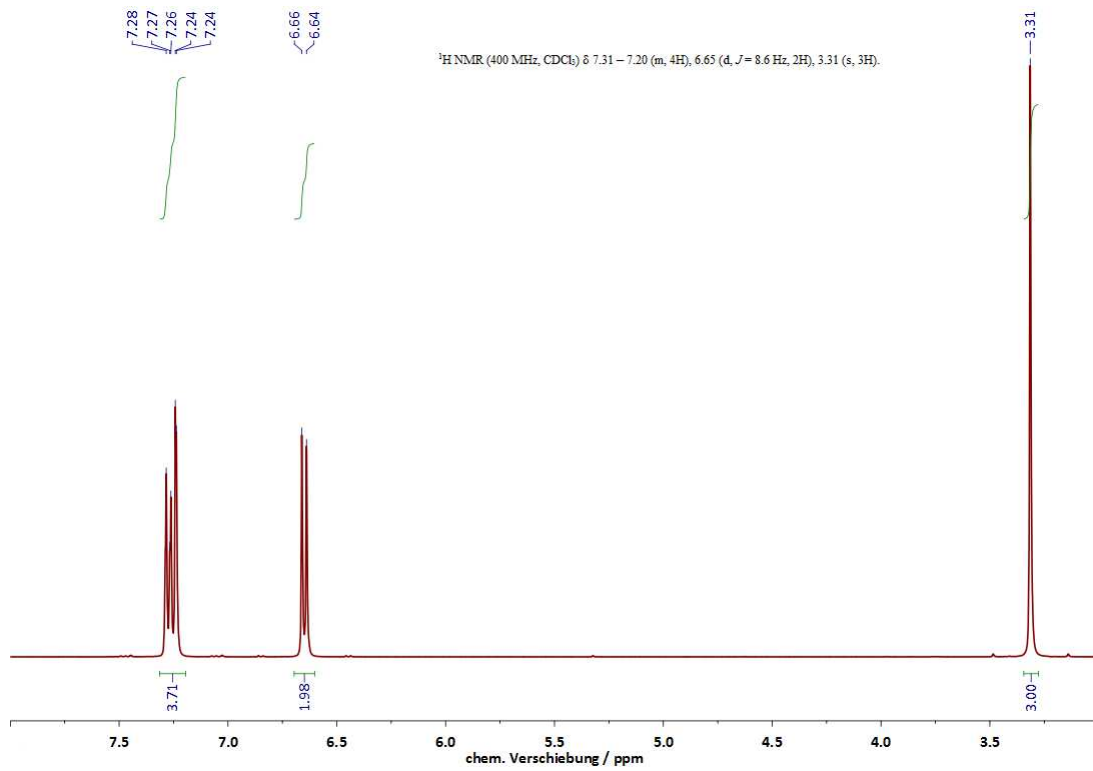
## 3,7-Dibrom-10-methyl-10H-phenothiazin



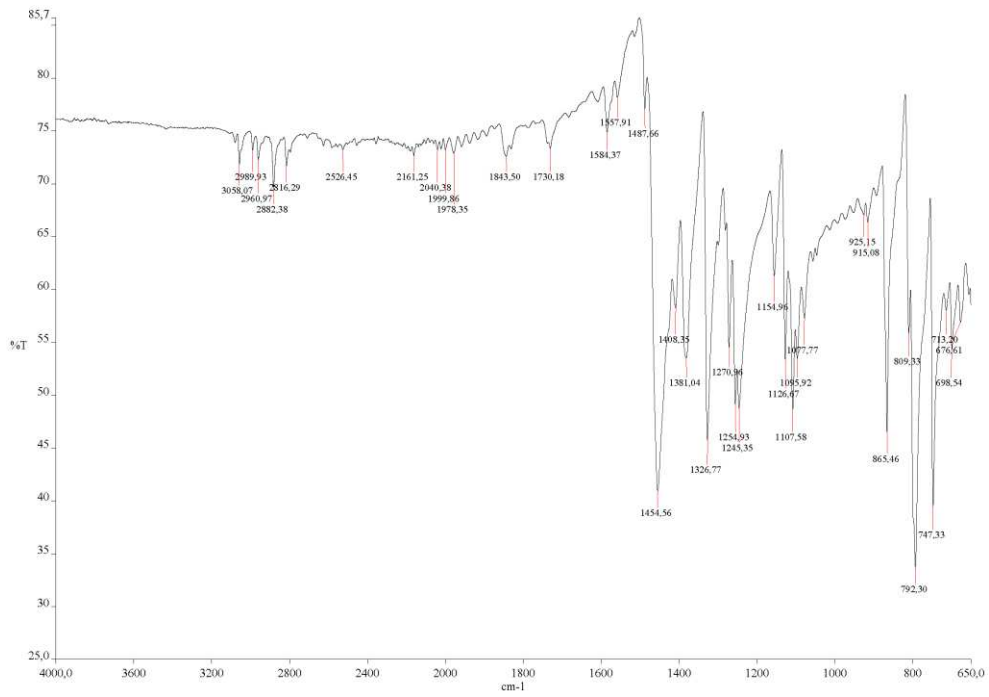
**Darstellung:** N-Methylphenothiazin (100 mmol, 19.9 g) wird in DMF (100 mL) gelöst. Unter Rühren wird binnen 30 Minuten eine Lösung aus NBS (210 mmol, 37.4 g) in DMF (200 mL) zugetropft. Die gebildete dunkle, blaugrüne Lösung wird für eine Stunde auf 80 °C erwärmt und anschließend noch 24 Stunden bei 25 °C gerührt. Es wird mit dest. H<sub>2</sub>O (200 mL) gequench und der bei fortgesetztem Rühren erhaltene kristalline Feststoff aus EtOH umkristallisiert. Spuren an enthaltenen Radikalspezies färben das Produkt meist blaugrün.

<b>Ausbeute:</b>	20.7 g (55.8 mmol, 55.8%)
<b>Form:</b>	farblose bis blaugrüne Kristalle
<b>Löslichkeit:</b>	DMSO, DMF, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CHCl <sub>3</sub> (gut); EtOH, MeOH (schlecht)
<b><sup>1</sup>H-NMR, ppm:</b> (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> )	7.31-7.20 (m, 4 H, arom.); 6.65 (d, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 8.6 Hz, 2 H, arom.); 3.31 (s, 2 H, -CH <sub>3</sub> )
<b><sup>13</sup>C-NMR, ppm:</b> (101 Mhz, CDCl <sub>3</sub> )	144.6, 130.3, 129.4, 124.9, 115.3, 115.0 (arom.); 35.45 (-CH <sub>3</sub> )
<b>IR, <math>\tilde{\nu}</math>(cm<sup>-1</sup>):</b> (ZnSe-Prisma)	3058, 2990, 2961, 2882, 2816, 1844, 1730, 1584, 1455, 1408, 1381, 1327, 1271, 1255, 1245, 1155, 1127, 1108, 1096, 1078, 865, 792 747, 699
<b>HR-MS, gef.:</b>	368.8822
<b>ber.:</b>	368.8817

## NMR-Spektren von 3,7-Dibrom-10-methyl-10H-phenothiazin

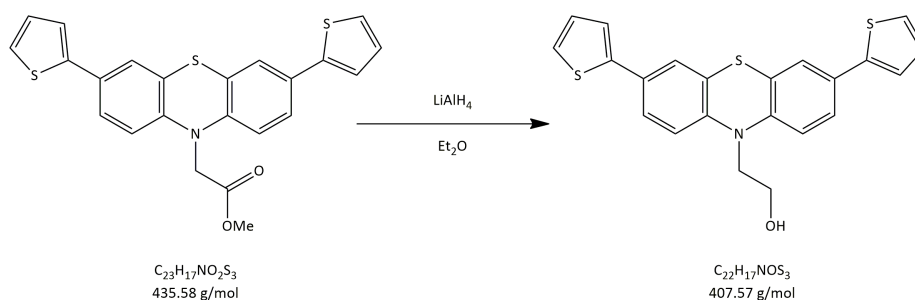


IR-Spektrum von 3,7-Dibrom-10-methyl-10H-phenothiazin





## 2-(3,7-Di(thiophen-2-yl)-10H-phenothiazin-10-yl)ethanol



**Darstellung:** Methyl-2-((2,7-dithien-2-yl)-10H-phenothiazin-10-yl)acetat (0.87 mmol, 317 mg) wird unter Schutzgasatmosphäre unter Rühren in trockenem  $\text{Et}_2\text{O}$  (50 mL) suspendiert und bei 25 °C portionsweise mit  $\text{LiAlH}_4$  (mmol, g) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird weitere 16 h gerührt und schließlich unter Eiskühlung vorsichtig mit kaltem Wasser und wenig verdünnter HCl gequenchet. Unlösliche Rückstände werden abfiltriert und der Filterkuchen wird mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 x 10 mL) gewaschen. Das Filtrat wird erneut mit  $\text{NaHCO}_3$  (aq., 3 x 20 mL) extrahiert und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Vorsichtiges Einengen der filtrierten organischen Phase liefert das Produkt. Es kann mechanisch von ggf. am Kolbenrand anhaftenden, öligen Verunreinigungen entfernt werden. Ein verlustreiches Umkristallisieren aus  $\text{EtOH}/\text{EtOAc}$ -Mischungen ist zu vermeiden.

**Ausbeute:** 265 mg (0.65 mmol, 74.5%)

**Form:** gelber Feststoff

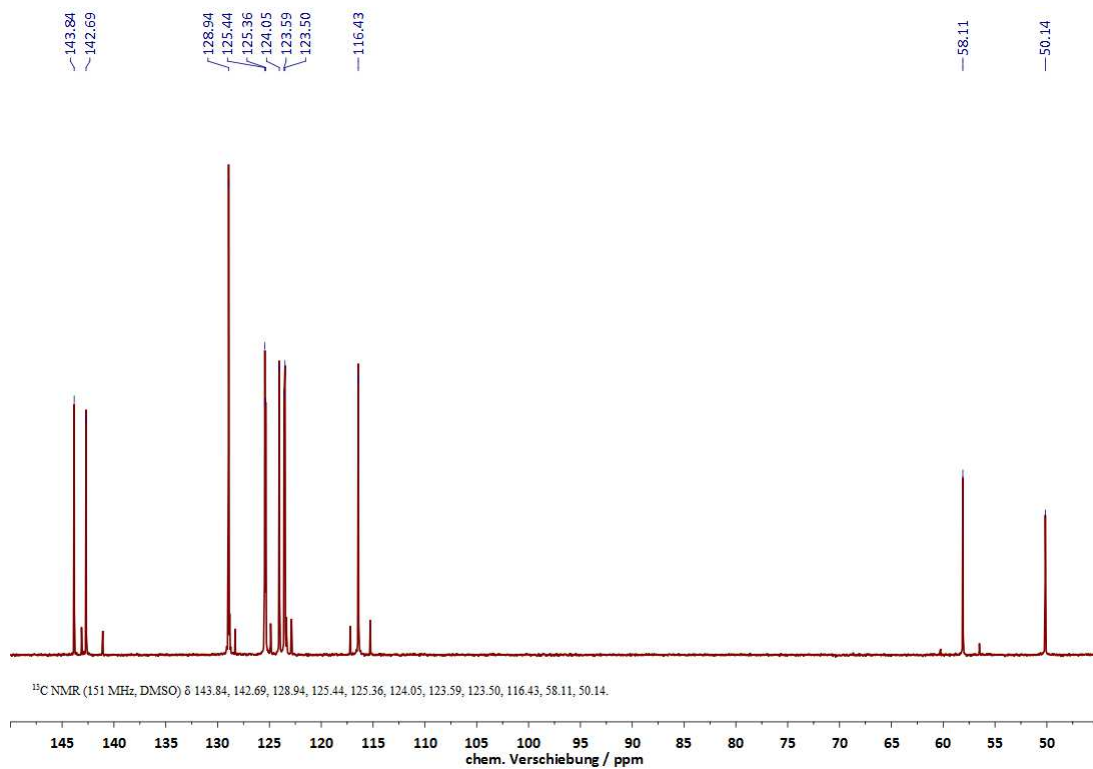
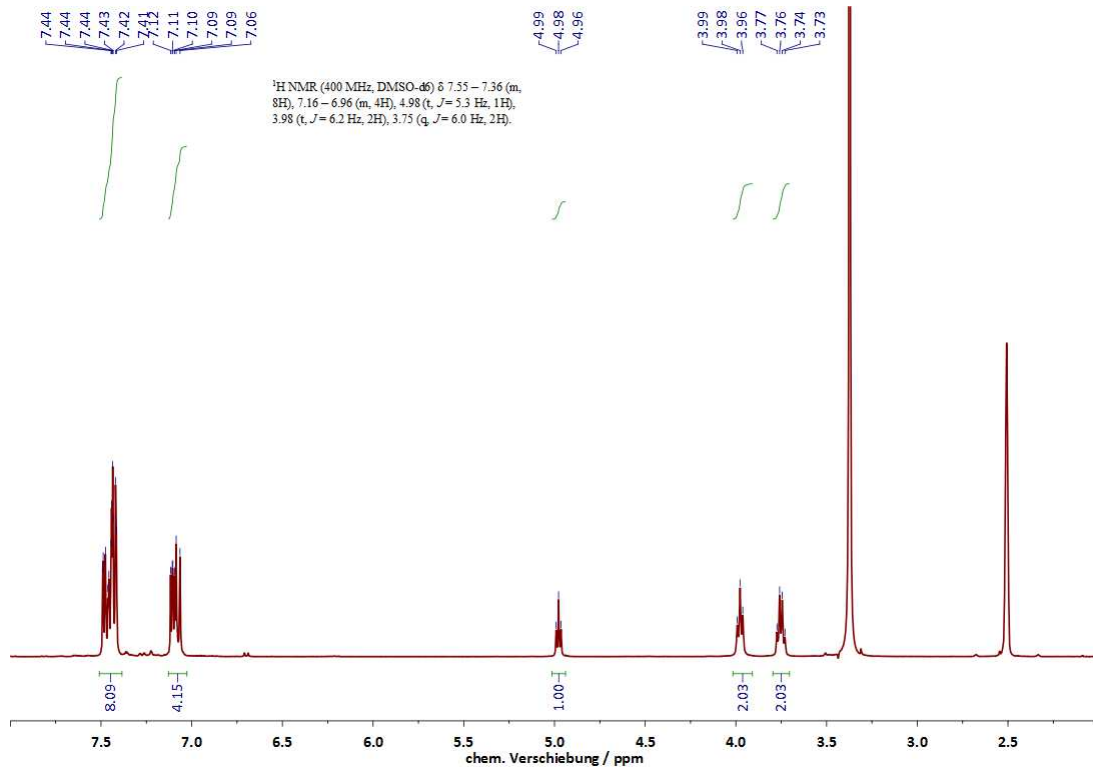
**Löslichkeit:**  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{EtOAc}$  (gut);  
 $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{EtOH}$  (mäßig)

**$^1\text{H-NMR}$ , ppm:**  
 (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  
 7.55-7.36 (m, 8 H, arom.);  
 7.16-6.96 (m, 4 H, arom.);  
 4.98 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 5.3$  Hz, 1 H, -OH);  
 3.98 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz, 2 H,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ );  
 3.75 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, 2 H,  $\text{NCH}_2-$ )

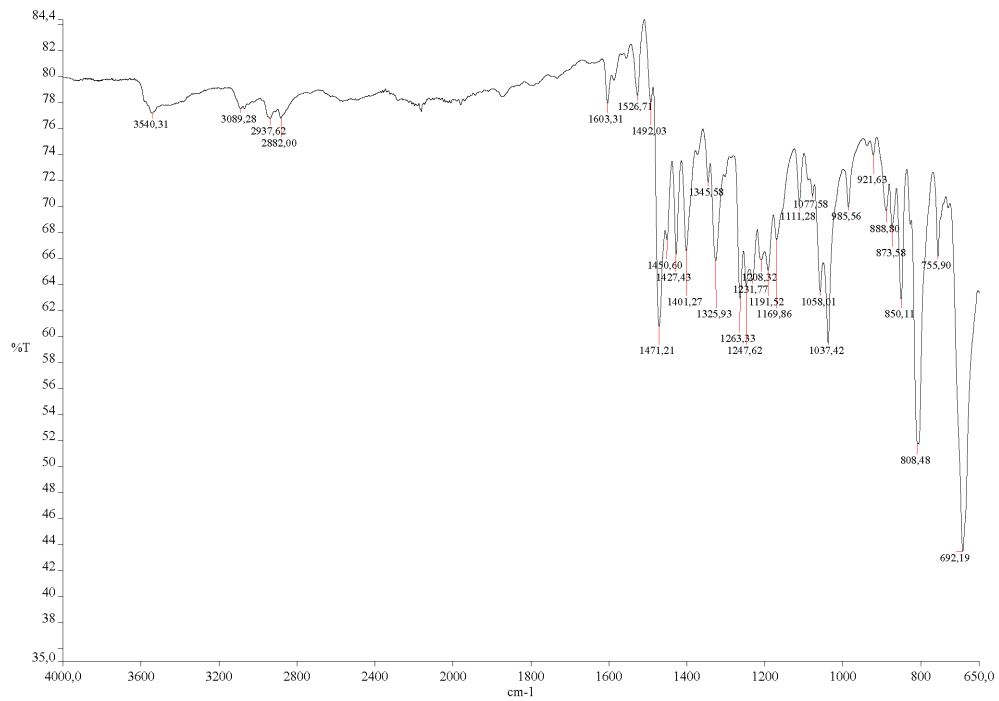
---

<b><math>^{13}\text{C-NMR}</math>, <i>ppm</i>:</b> <b>(101 Mhz, DMSO-<math>d_6</math>)</b>	143.8, 142.7, 128.9, 125.4, 125.4, 124.1, 123.6, 123.50, 116.4 (arom.); 58.1 (-CH <sub>2</sub> OH); 50.1 (NCH <sub>2</sub> -)
<b>IR, <math>\tilde{\nu}</math>(cm<sup>-1</sup>):</b> <b>(ZnSe-Prisma)</b>	3540, 3090, 1603, 1527, 1471, 1427, 1402, 1326, 1263, 1247, 1193, 1170, 1111, 1053, 1037, 986, 889, 874, 850, 808, 756, 692
<b>HR-MS:</b>	nicht durchgeführt wg. Gerätedefekt

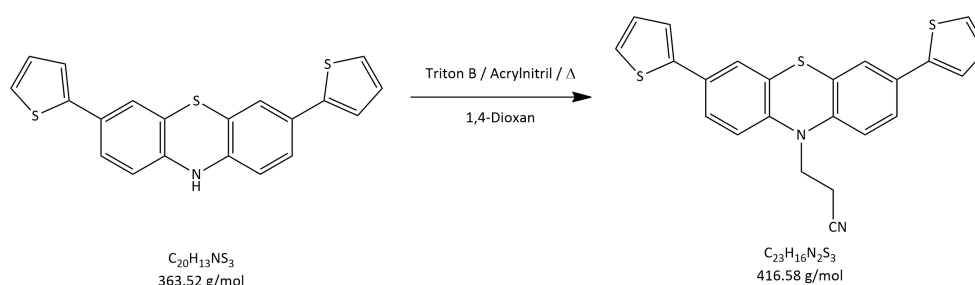
## NMR-Spektren von 2-(3,7-di(thiophen-2-yl)-10H-phenothiazin-10-yl)ethanol



IR-Spektrum von 2-(3,7-di(thiophen-2-yl)-10H-phenothiazin-10-yl)ethanol



## 3-(3,7-Di(thiophen-2-yl)-10H-phenothiazin-10-yl)propionitril



**Darstellung:** 2,7-(Dithien-2-yl)-10H-phenothiazin (2.34 mmol, 850 mg) wird unter Schutzgasatmosphäre in trockenem 1,4-Dioxan (20 mL) unter Rühren suspendiert. Triton B ( $BzN^+Me_3OH^-$ , 250  $\mu$ L einer 40 gew.-%igen Lösung in MeOH) wird bei 25 °C tropfenweise zugegeben. Die resultierende dunkelrote bis violette Suspension wird für weitere 30 min gerührt und dann Acrylnitril (67.7 mmol, 3.59 g, 5.00 mL) zugegeben, woraufhin die Mischung sofort schwarz wird. Es wird für 1 h bei 101 °C unter Rückfluss erwärmt und dann ohne weiteres Abkühlen auf Eis gegossen. Die braungelbe, ölige Masse wird mit Aceton (20 mL) übergossen, wodurch sich ein flockiger Niederschlag bildet, der abfiltriert und an der Luft getrocknet wird. Das Rohprodukt wird gereinigt, indem es in wenig EtOAc gelöst und topfenweise mit einer Mischung aus EtOH und  $H_2O$  wieder ausgefällt wird. Nach dem Trocknen im Vakuum wird der Feststoff unter Lichtausschluss gelagert, da er sich sonst rasch grau-grün verfärbt.

**Ausbeute:** 465 mg (1.12 mmol, 47.8%)

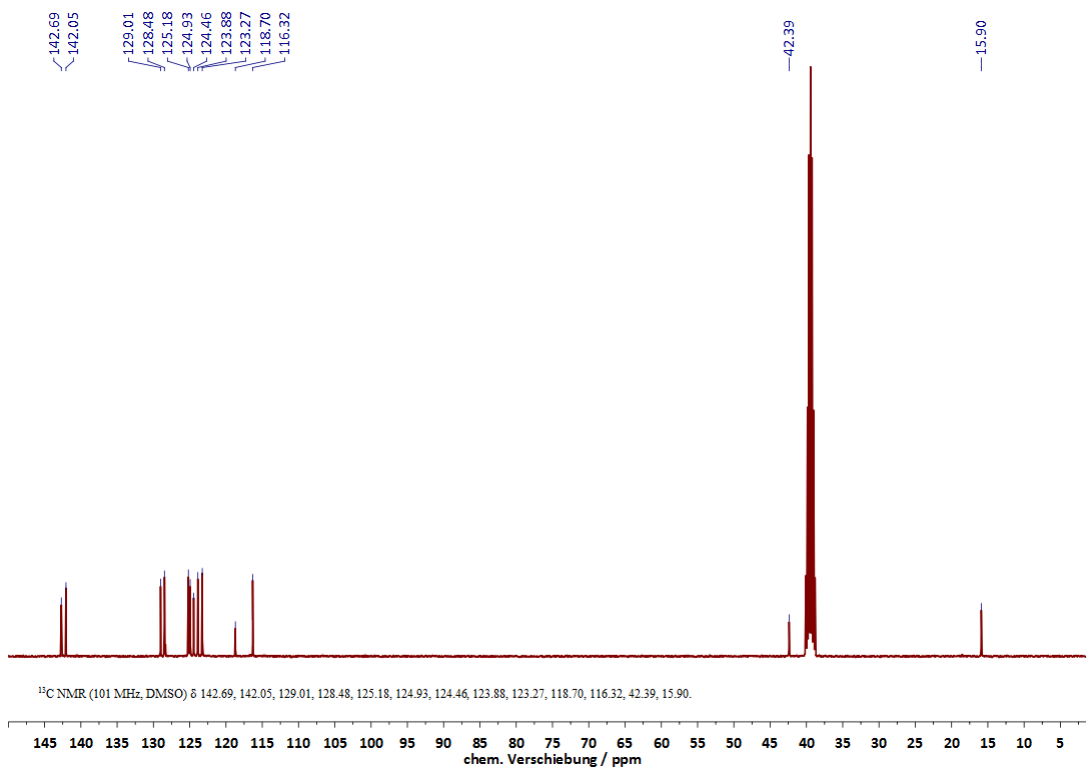
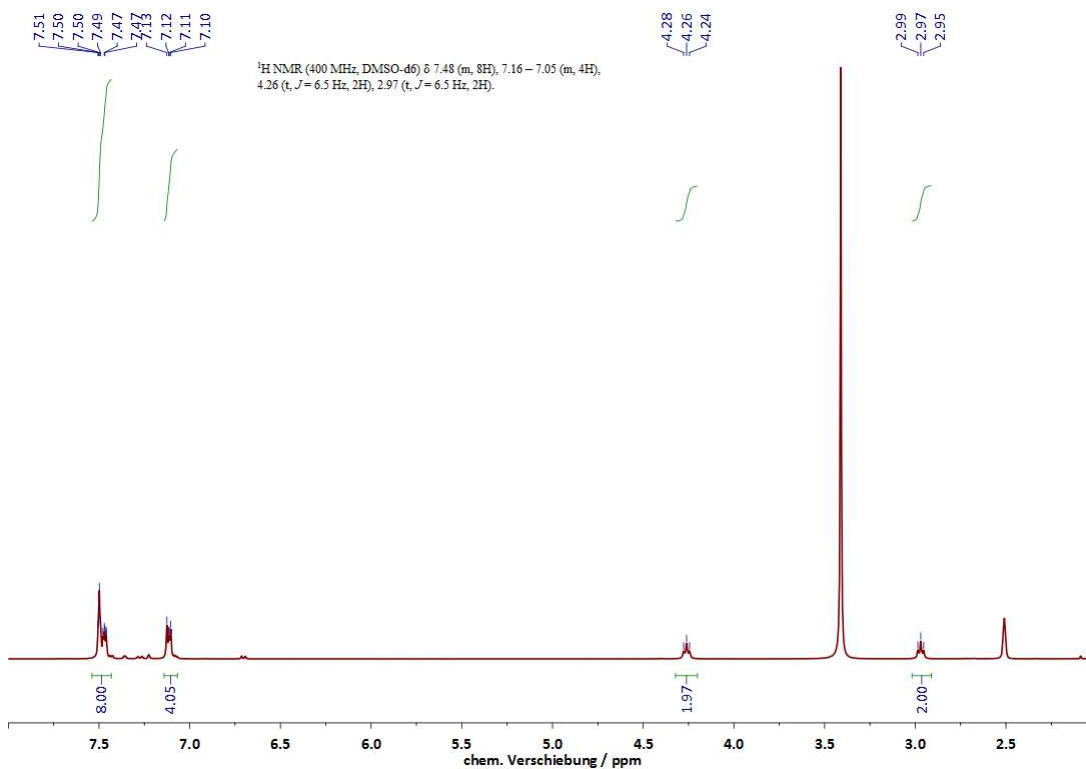
**Form:** hellgelber Feststoff

**Löslichkeit:**  $CH_2Cl_2$ ,  $CHCl_3$ , EtOAc (gut);  
Et<sub>2</sub>O, EtOH (mäßig)

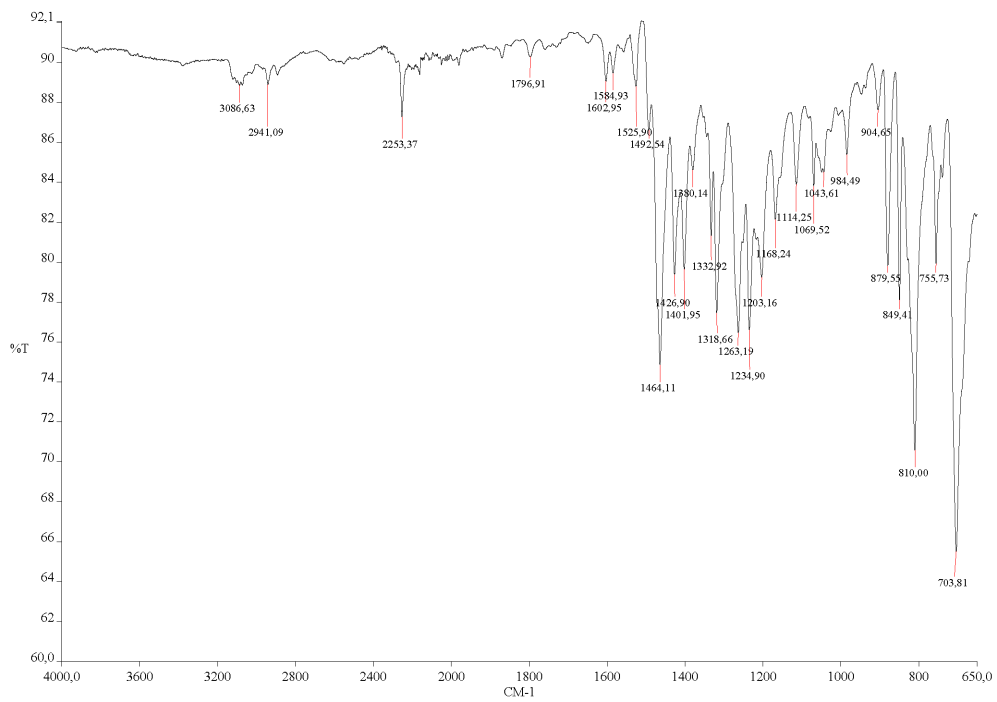
---

<b><sup>1</sup>H-NMR, ppm:</b> (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> )	7.48 (m, 8 H, arom.); 7.16-7.05 (m, 4 H, arom.); 4.26 (t, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.5 Hz, 2 H, NCH <sub>2</sub> -); 2.97 (t, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.5 Hz, 2 H, -CH <sub>2</sub> CN)
<b><sup>13</sup>C-NMR, ppm:</b> (101 Mhz, CDCl <sub>3</sub> )	142.7, 142.1, 129.0, 128.5, 125.2 124.9, 124.5, 123.9, 123.3, 118.7, 116.3 (arom.); 42.4 (NCH <sub>2</sub> -); 15.90 (CH <sub>2</sub> CN)
<b>IR, <math>\tilde{\nu}</math>(cm<sup>-1</sup>):</b> (ZnSe-Prisma)	3087, 2941, 2253, 1526, 1464, 1427, 1402, 1333, 1319, 1263, 1235, 1203, 1168, 1069, 1044, 984, 879, 849, 816, 756, 704
<b>HR-MS, gef.:</b>	416.0476
<b>ber.:</b>	416.0505

## NMR-Spektren von 3-(3,7-Di(thiophen-2-yl)-10H-phenothiazin-10-yl)propionitril

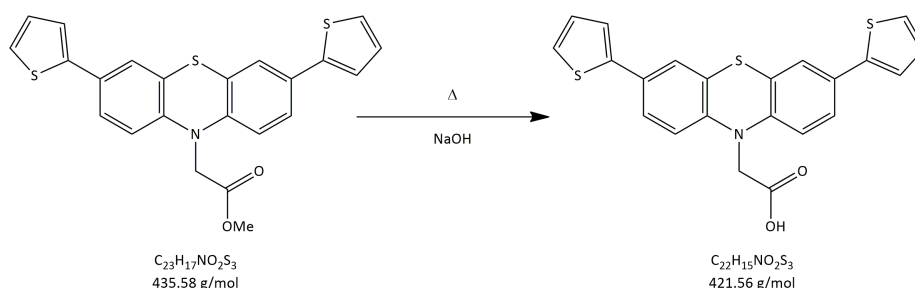


IR-Spektrum von 3-(3,7-Di(thiophen-2-yl)-10H-phenothiazin-10-yl)propionitril





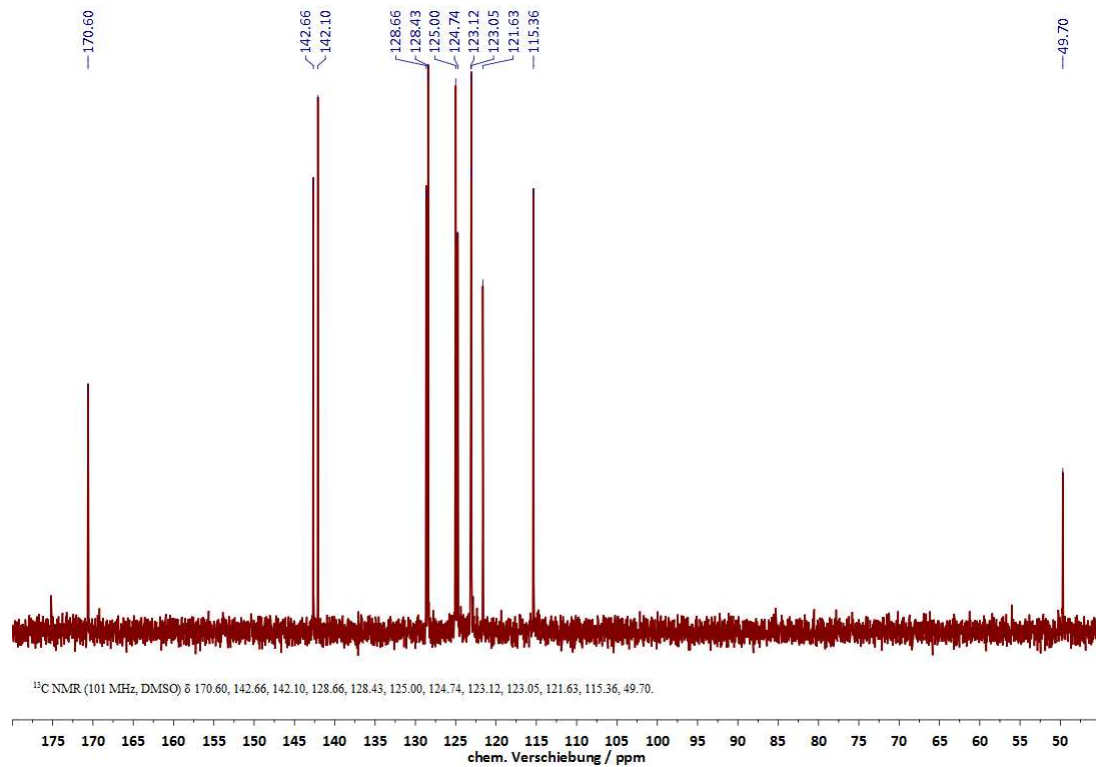
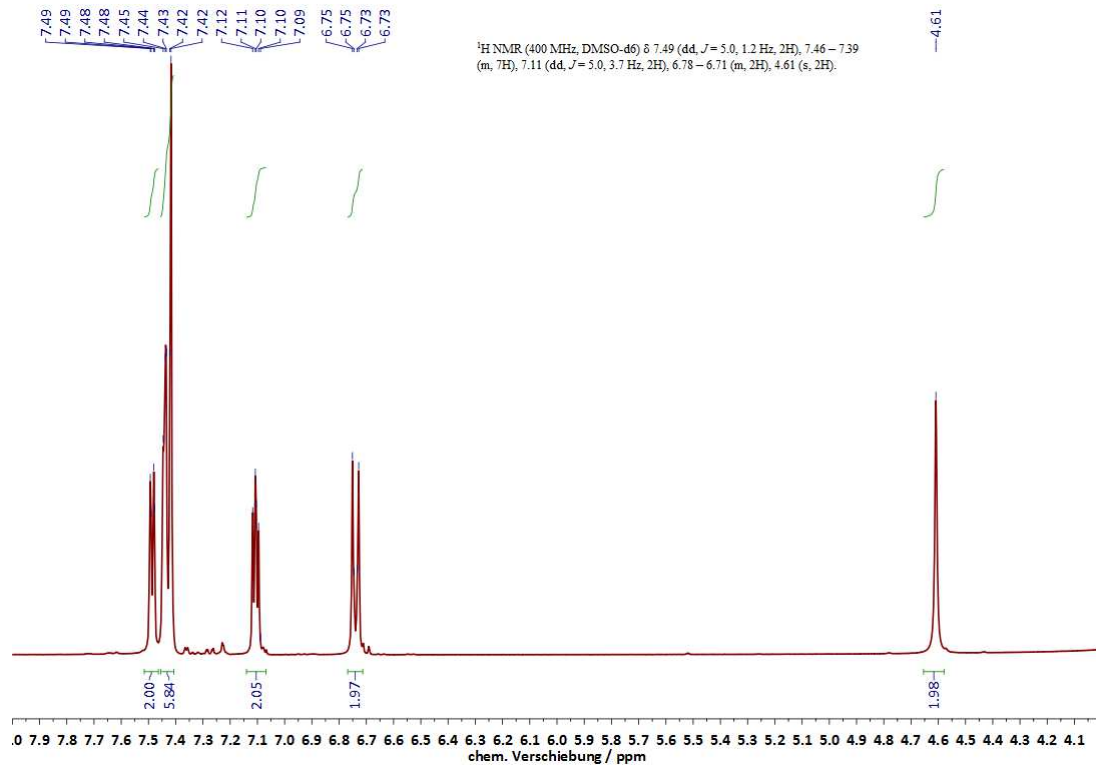
## 2-(3,7-di(thiophen-2-yl)-10H-phenothiazin-10-yl)essigsäure



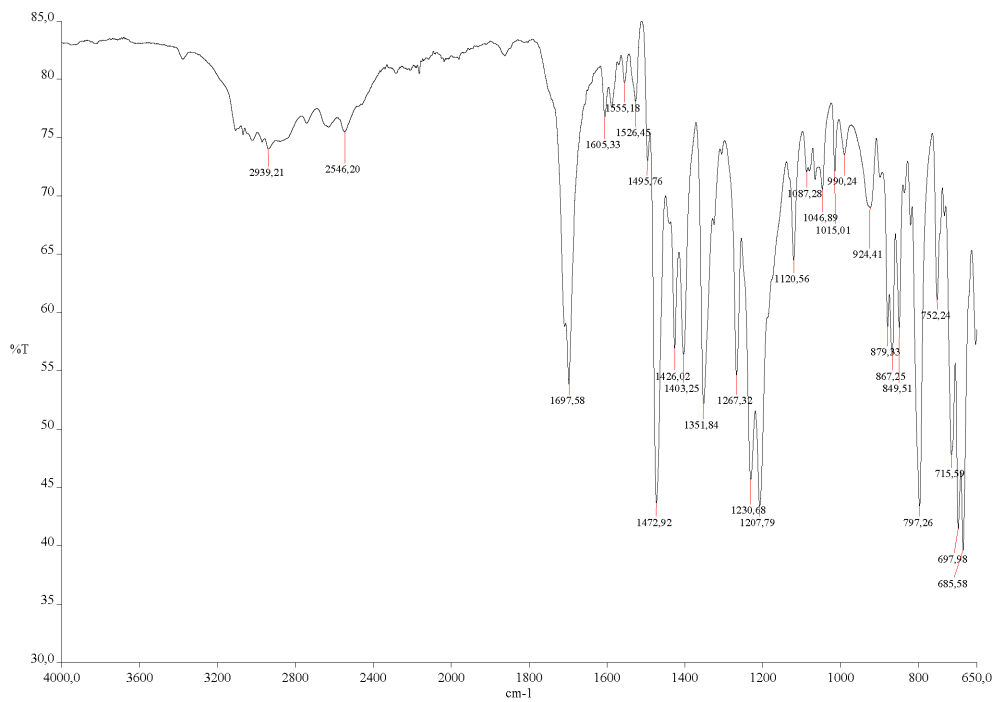
**Darstellung:** Methyl-2-((2,7-dithien-2-yl)-10H-phenothiazin-10-yl)acetat (1.66 mmol, 700 mg) wird unter Rühren in ethanolischer KOH (20 Gew.-%, 50 mL) suspendiert und für 20 min unter Rückfluss auf 80 °C erwärmt. Der zurückbleibende unlösliche Rückstand wird abfiltriert und die Lösung unter Rühren in Eisessig (75 mL) eingetropfet. Es wird mit dest. H<sub>2</sub>O (75 mL) verdünnt und noch 16 h bei 25 °C gerührt. Der Niederschlag wird filtriert und im Vakuum getrocknet

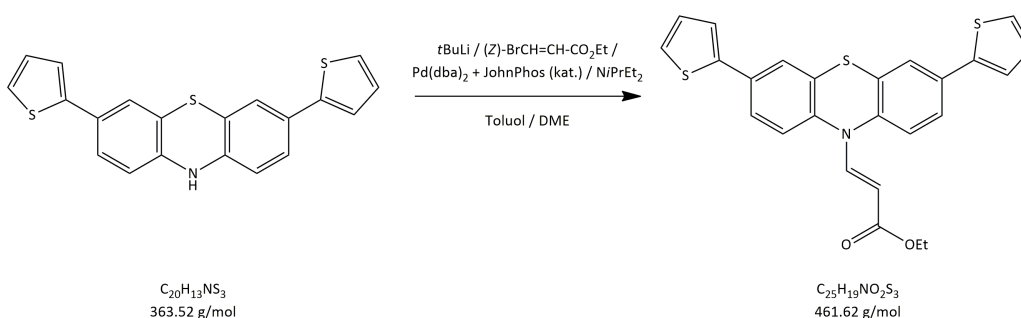
<b>Ausbeute:</b>	290 mg (0.71 mmol, 42.8%)
<b>Form:</b>	gelbgrüner Feststoff
<b>Löslichkeit:</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CHCl <sub>3</sub> , EtOH, MeOH (mäßig)
<b><sup>1</sup>H-NMR, ppm:</b> (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> )	7.67 (s, 4 H, arom.); 2.36 (s, 6 H, -CH <sub>3</sub> )
<b><sup>13</sup>C-NMR, ppm:</b> (101 Mhz, CDCl <sub>3</sub> )	140.6 (C-CH <sub>3</sub> ); 139.3 (C-H); 100.7 (C-I); 26.9 (-CH <sub>3</sub> )
<b>IR, <math>\tilde{\nu}</math>(cm<sup>-1</sup>):</b> (ZnSe-Prisma)	2939, 2546, 1638, 1473, 1427, 1404, 1352, 1267, 1231, 1208, 1121, 926, 880, 867, 850, 797, 752, 715, 698, 686
<b>HR-MS, gef.:</b>	421.0265
<b>ber.:</b>	421.0292

## NMR-Spektren von 2-(3,7-di(thiophen-2-yl)-10H-phenothiazin-10-yl)essigsäure



IR-Spektrum von 2-(3,7-di(thiophen-2-yl)-10H-phenothiazin-10-yl)essigsäure



**(E)-Ethyl-3-(3,7-di(thiophen-2-yl)-10H-phenothiazin-10-yl)acrylat**

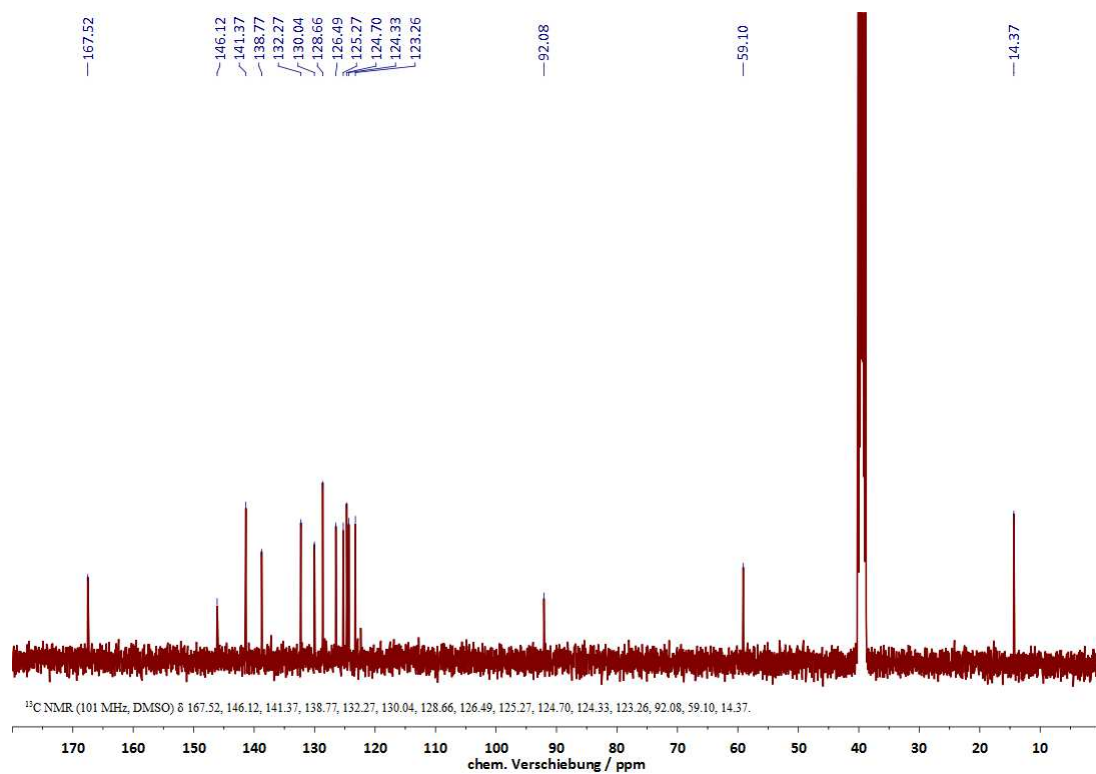
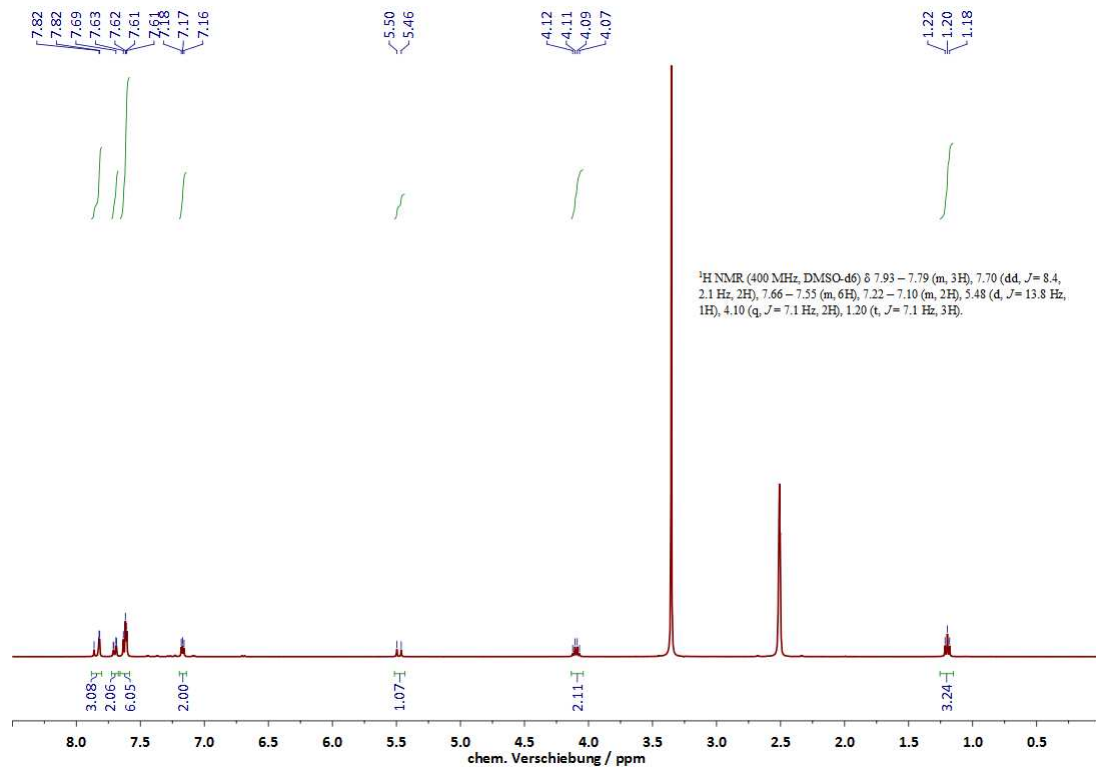
**Darstellung:** 2,7-(Dithien-2-yl)-10H-phenothiazin (1.09 g, 3.00 mmol) wird unter Schutzgasatmosphäre in einer Mischung aus trockenem Toluol und DME (4:1, 50 mL) suspendiert. Zur Mischung wird unter Rühren bei 25 °C tropfenweise *t*BuLi (3.00 mmol, 2.00 mL einer 1.50 M Lösung in *n*-Hexan) zugegeben. Nach 30 min wird eine fein vermahlene Mischung aus Pd(dba)<sub>2</sub> (86.2 mg, 0.15 mmol, 5 mol-%) und JohnPhos (89.4 mg, 0.30 mmol, 10 mol-%) zugesetzt und für weitere 15 min gerührt. Zuletzt wird (Z)-3-Bromoethylacrylat (3.00 mmol, 540 mg, 364 µL) tropfenweise zugegeben. Die leuchtend rote Suspension verfärbt sich darauf schnell schwarz, während die Fluoreszenzemission von orangerot nach blaugrün umschlägt. Die Mischung wird für 24 h unter Rückfluss auf 85 °C erwärmt und danach auf 25 °C abgekühlt. Wenig basisches Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird zugesetzt, um das fein verteilte Pd zu binden. Nach 1 h wird über Celite filtriert und der Filterkuchen mit EtOAc (3 x 10 mL) gewaschen. Das Filtrat wird mit NaHCO<sub>3</sub> (aq., 3 x 40 mL) extrahiert, dann über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, und erneut filtriert. Nicht umgesetztes Startmaterial wird zunächst durch Kühlen der Lösung auf -18 °C zurückerhalten. Es wird mit Hilfe eines Papierfilters abgetrennt. Das Filtrat wird auf zwei Drittel des Volumens eingeeengt, mit EtOAc/*n*-Hexan (4 : 1, 50 mL) versetzt und ggf. erneut ausgefallenes Startmaterial abfiltriert. Nochmaliges, langsames Abdampfen der Mutterlauge über Stunden erbringt das Produkt in Form gelber Kristalle, die sich für die Röntgendiffraktometrie eignen. Die Mutterlauge wird zu einem orangefarbenen Öl eingeeengt und enthält eine kleinere Produktfraktion, die über Säulenchromatographie an Silica 60 erhalten wird (EtOAc/*n*-Hexan 4 : 1, R<sub>f</sub> = 0.33). **Achtung:** Das Produkt hat im verwendeten Solvens-Gemisch den gleichen Retentionsfaktor wie der JohnPhos-Ligand, welcher ggf. zuerst kristallisiert und so abgetrennt werden kann.

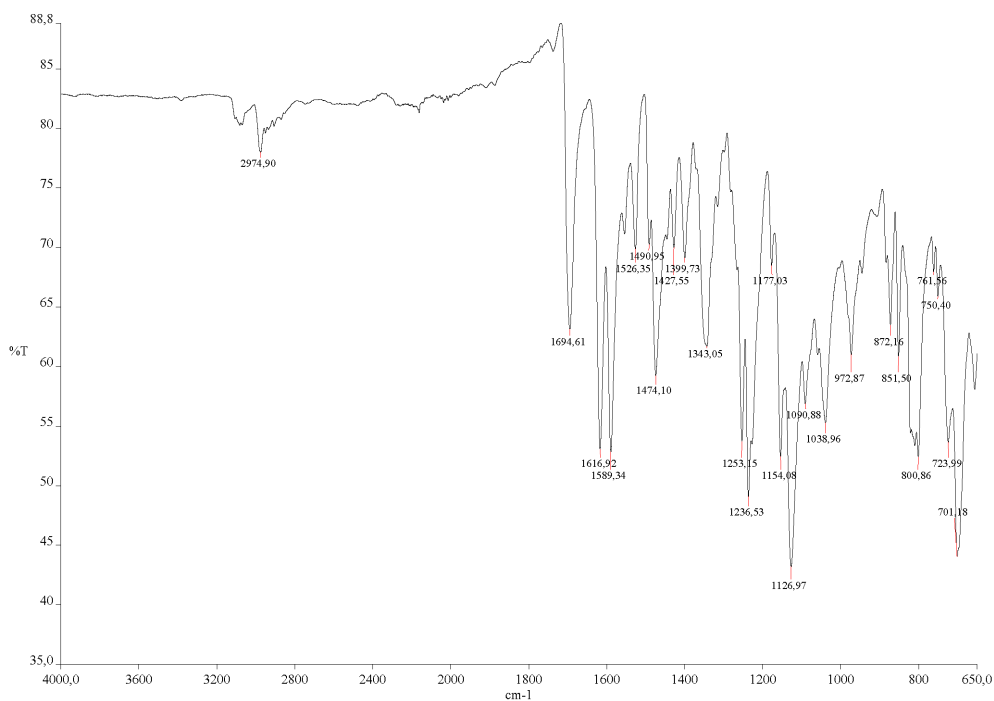
**Ausbeute:** 257 mg (0.56 mmol, 22.8%);  
bez. auf 893 mg umgesetztes Startmaterial

**Form:** hellgelbe Kristalle

**Löslichkeit:** EtOAc, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub> (gut);  
Aceton, EtOH (mäßig)

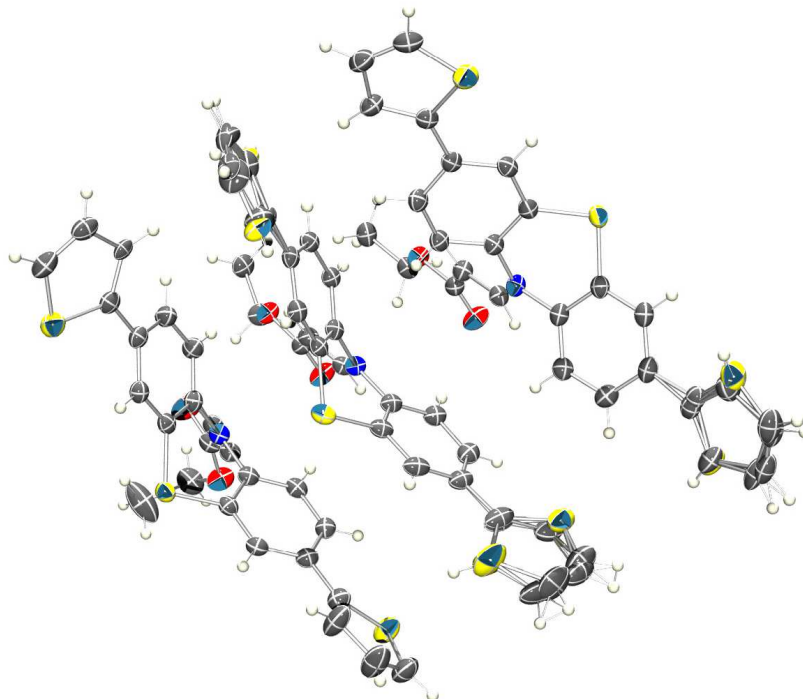
<b><math>^1\text{H-NMR}</math>, ppm:</b> (400 MHz, DMSO- $d_6$ )	7.93-7.79 (m, 3 H, arom.); 7.70 (dd, $^3J_{HH} = 8.4, 2.1$ , Hz, 2 H, arom.); 7.66-7.55 (m, 6 H, arom.); 7.22-7.10 (m, 2 H, (E)-olef.); 5.48 (d, $^3J_{HH} = 13.8$ Hz, 1 H, (E)-olef.); 4.10 (q, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 2H, -CH <sub>2</sub> -); 1.20 (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 3H, -CH <sub>3</sub> )
<b><math>^{13}\text{C-NMR}</math>, ppm:</b> (101 Mhz, DMSO- $d_6$ )	167.5 (C=O); 146.12, 141.37, 138.77, 132.27, 130.04, 128.66, 126.49, 125.27, 124.70, 124.33, arom.; 123.26 (N-C, olef.) 92.08 (C=C, olef.); 59.10 (-CH <sub>2</sub> -); 14.37 (-CH <sub>3</sub> )
<b>IR, <math>\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})</math>:</b> (ZnSe-Prisma)	2974, 1695, 1627, 1589, 1526, 1474, 1428, 1400, 1344, 1254, 1237, 1177, 1155, 1127, 1091, 1039, 973, 872, 852, 801, 724, 702
<b>HR-MS, gef.:</b>	461.0578
<b>ber.:</b>	461.0563

NMR-Spektren von (*E*)-Ethyl-3-(3,7-di(thiophen-2-yl)-10*H*-phenothiazin-10-yl)acrylat

IR-Spektrum von (*E*)-Ethyl-3-(3,7-di(thiophen-2-yl)-10*H*-phenothiazin-10-yl)acrylat

Kristallstrukturdaten von (*E*)-Ethyl-3-(3,7-di(thiophen-2-yl)-10*H*-phenothiazin-10-yl)acrylat

## Asymmetrische Einheit samt Fehlordnungen

**Table 1. Crystal data and structure refinement for 12080o.**

Identification code	12080o	
Empirical formula	C <sub>25</sub> H <sub>19</sub> N O <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	
Formula weight	461.59	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 1 2 <sub>1</sub> /n 1	
Unit cell dimensions	a = 15.11090(10) Å	α = 90°.
	b = 21.9896(2) Å	β = 99.8490(10)°.
	c = 19.82780(10) Å	γ = 90°.
Volume	6491.33(8) Å <sup>3</sup>	
Z	12	
Density (calculated)	1.417 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	3.318 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2880	
Crystal size	0.19 x 0.17 x 0.14 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	3.41 to 62.75°.	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 16, -21 ≤ k ≤ 25, -18 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	29028	
Independent reflections	10353 [R(int) = 0.0266]	
Completeness to theta = 62.75°	99.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.6537 and 0.5713	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	10353 / 78 / 973	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.057	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0366, wR2 = 0.1051	
R indices (all data)	R1 = 0.0441, wR2 = 0.1083	
Largest diff. peak and hole	0.604 and -0.426 e.Å <sup>-3</sup>	



**Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 12080o.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.**

	x	y	z	U(eq)
S(2)	5812(1)	2433(1)	8881(1)	29(1)
N(1)	6165(1)	2349(1)	7442(1)	28(1)
C(1)	6445(1)	2910(1)	7776(1)	28(1)
C(2)	6320(1)	3002(1)	8449(1)	27(1)
C(3)	6571(1)	3545(1)	8781(1)	28(1)
C(4)	6957(1)	4012(1)	8454(1)	29(1)
C(5)	7083(1)	3917(1)	7782(1)	34(1)
C(6)	6839(1)	3373(1)	7452(1)	32(1)
C(7)	6347(1)	1802(1)	7823(1)	27(1)
C(8)	6232(1)	1788(1)	8509(1)	27(1)
C(9)	6451(1)	1276(1)	8905(1)	29(1)
C(10)	6786(1)	755(1)	8631(1)	29(1)
C(11)	6887(1)	769(1)	7941(1)	29(1)
C(12)	6677(1)	1287(1)	7547(1)	28(1)
C(13)	7247(1)	4580(1)	8817(1)	30(1)
C(14)	7977(1)	4957(1)	8734(1)	24(1)
C(15)	8037(1)	5459(1)	9196(1)	37(1)
C(16)	7405(1)	5459(1)	9602(1)	40(1)
S(1)	6703(1)	4851(1)	9448(1)	40(1)
C(17)	7055(1)	227(1)	9067(1)	35(1)
C(18)	7308(2)	208(1)	9770(1)	53(1)
C(19)	7543(2)	-385(1)	10012(1)	62(1)
C(20)	7466(2)	-803(1)	9518(1)	50(1)
S(3)	7098(1)	-491(1)	8736(1)	45(1)
C(21)	5695(1)	2363(1)	6782(1)	29(1)
C(22)	5318(1)	1898(1)	6405(1)	31(1)
C(23)	4684(1)	2028(1)	5783(1)	34(1)
O(1)	4199(1)	1535(1)	5562(1)	45(1)
O(2)	4569(1)	2516(1)	5501(1)	53(1)
C(24)	3365(1)	1652(1)	5102(1)	49(1)
C(25)	2667(2)	1879(2)	5498(1)	89(1)
S(5)	8646(1)	2022(1)	8556(1)	31(1)
N(2)	8604(1)	1976(1)	7040(1)	26(1)
C(26)	8945(1)	2533(1)	7350(1)	26(1)
C(27)	9011(1)	2607(1)	8058(1)	27(1)
C(28)	9349(1)	3144(1)	8370(1)	27(1)
C(29)	9617(1)	3624(1)	7985(1)	27(1)
C(30)	9575(1)	3533(1)	7280(1)	27(1)
C(31)	9252(1)	2996(1)	6970(1)	26(1)
C(32)	8895(1)	1421(1)	7386(1)	28(1)
C(33)	8949(1)	1390(1)	8096(1)	29(1)
C(34)	9225(1)	854(1)	8441(1)	33(1)
C(35)	9442(1)	338(1)	8091(1)	34(1)
C(36)	9377(1)	379(1)	7381(1)	34(1)
C(37)	9122(1)	917(1)	7034(1)	31(1)
C(38)	10018(3)	4177(1)	8329(2)	19(1)
C(39)	10288(4)	4327(3)	9005(3)	50(2)
C(40)	10529(4)	4899(3)	9120(3)	53(2)
C(41)	10454(3)	5239(2)	8554(3)	40(2)
S(4)	10062(1)	4816(1)	7854(1)	32(1)
C(38A)	9894(4)	4221(2)	8284(3)	35(2)
C(39A)	10084(4)	4773(3)	7986(3)	36(2)
C(40A)	10432(4)	5213(3)	8446(3)	43(2)
C(41A)	10563(4)	5016(3)	9120(3)	37(1)
S(4A)	10277(1)	4278(1)	9152(1)	37(1)
C(42)	9793(2)	-206(1)	8479(1)	40(1)
C(43)	9545(2)	-413(2)	9122(2)	49(1)
C(44)	9995(3)	-987(2)	9285(2)	65(1)
C(45)	10465(2)	-1205(2)	8821(2)	59(1)
S(6)	10382(1)	-744(1)	8140(1)	54(1)
C(42A)	9689(3)	-263(2)	8398(1)	40(1)
C(43A)	10083(4)	-766(2)	8120(1)	49(1)

C(44A)	10520(4)	-1148(2)	8659(2)	65(2)
C(45A)	10311(3)	-1014(2)	9278(2)	69(2)
S(6A)	9707(2)	-358(1)	9259(1)	72(1)
C(46)	8010(1)	1952(1)	6433(1)	27(1)
C(47)	7613(1)	2418(1)	6056(1)	27(1)
C(48)	6983(1)	2286(1)	5430(1)	27(1)
O(3)	6762(1)	1788(1)	5200(1)	40(1)
O(4)	6678(1)	2804(1)	5114(1)	33(1)
C(49)	6088(1)	2742(1)	4456(1)	37(1)
C(50)	6176(1)	3313(1)	4058(1)	39(1)
S(8)	13910(1)	1822(1)	7577(1)	32(1)
N(3)	11928(1)	1686(1)	7353(1)	28(1)
C(51)	12229(1)	2275(1)	7593(1)	26(1)
C(52)	13149(1)	2402(1)	7713(1)	27(1)
C(53)	13460(1)	2970(1)	7954(1)	28(1)
C(54)	12870(1)	3421(1)	8098(1)	27(1)
C(55)	11950(1)	3278(1)	7995(1)	30(1)
C(56)	11638(1)	2717(1)	7750(1)	28(1)
C(57)	12394(1)	1176(1)	7689(1)	27(1)
C(58)	13327(1)	1197(1)	7848(1)	28(1)
C(59)	13802(1)	711(1)	8185(1)	31(1)
C(60)	13355(1)	193(1)	8353(1)	33(1)
C(61)	12420(1)	177(1)	8180(1)	34(1)
C(62)	11941(1)	665(1)	7863(1)	31(1)
C(63)	13171(1)	4019(1)	8374(1)	28(1)
C(64)	12643(1)	4523(1)	8452(1)	33(1)
C(65)	13170(1)	5020(1)	8760(1)	39(1)
C(66)	14048(1)	4900(1)	8913(1)	40(1)
S(7)	14284(1)	4175(1)	8693(1)	42(1)
C(67)	13885(2)	-302(1)	8727(1)	33(1)
C(68)	14648(2)	-314(2)	9146(2)	42(1)
C(69)	14968(2)	-855(2)	9466(1)	48(1)
C(70)	14362(2)	-1291(1)	9286(1)	45(1)
S(9)	13423(1)	-1031(1)	8727(1)	40(1)
C(67A)	13729(6)	-355(3)	8720(5)	33(1)
C(68A)	13476(11)	-969(7)	8820(7)	40(1)
C(69A)	14118(9)	-1296(6)	9196(6)	45(2)
C(70A)	14896(11)	-934(7)	9373(7)	48(1)
S(9A)	14841(2)	-235(2)	9144(2)	51(1)
C(71)	11249(1)	1598(1)	6807(1)	27(1)
C(72)	10791(1)	2022(1)	6403(1)	29(1)
C(73)	10142(1)	1824(1)	5811(1)	29(1)
O(5)	9953(1)	1307(1)	5640(1)	41(1)
O(6)	9753(1)	2311(1)	5461(1)	29(1)
C(74)	9087(1)	2178(1)	4860(1)	31(1)
C(75)	8718(1)	2780(1)	4576(1)	35(1)

Table 3. Bond lengths [Å] (left) and angles [°] (right) for 12080o.

S(2)-C(2)	1.7632(18)	C(2)-S(2)-C(8)	98.58(8)
S(2)-C(8)	1.7662(17)	C(21)-N(1)-C(7)	122.97(14)
N(1)-C(21)	1.378(2)	C(21)-N(1)-C(1)	118.95(14)
N(1)-C(7)	1.423(2)	C(7)-N(1)-C(1)	118.00(12)
N(1)-C(1)	1.430(2)	C(6)-C(1)-C(2)	118.41(16)
C(1)-C(6)	1.390(3)	C(6)-C(1)-N(1)	122.28(14)
C(1)-C(2)	1.395(2)	C(2)-C(1)-N(1)	119.31(15)
C(2)-C(3)	1.384(2)	C(3)-C(2)-C(1)	120.51(16)
C(3)-C(4)	1.394(2)	C(3)-C(2)-S(2)	119.19(12)
C(3)-H(3)	0.9500	C(1)-C(2)-S(2)	120.29(13)
C(4)-C(5)	1.395(2)	C(2)-C(3)-C(4)	121.20(15)
C(4)-C(13)	1.470(2)	C(2)-C(3)-H(3)	119.4
C(5)-C(6)	1.382(3)	C(4)-C(3)-H(3)	119.4
C(5)-H(5)	0.9500	C(3)-C(4)-C(5)	117.97(16)
C(6)-H(6)	0.9500	C(3)-C(4)-C(13)	120.85(14)
C(7)-C(12)	1.387(2)	C(5)-C(4)-C(13)	121.15(16)

C(7)-C(8)	1.401(2)	C(22)-C(23)	C(6)-C(5)-C(4)	120.93(17)
C(8)-C(9)	1.381(2)	C(22)-H(22)	C(6)-C(5)-H(5)	119.5
C(9)-C(10)	1.398(2)		C(4)-C(5)-H(5)	119.5
C(9)-H(9)	0.9500		C(5)-C(6)-C(1)	120.97(15)
C(10)-C(11)	1.402(2)		C(5)-C(6)-H(6)	119.5
C(10)-C(17)	1.464(2)		C(1)-C(6)-H(6)	119.5
C(11)-C(12)	1.386(2)		C(12)-C(7)-C(8)	118.53(15)
C(11)-H(11)	0.9500		C(12)-C(7)-N(1)	122.19(14)
C(12)-H(12)	0.9500		C(8)-C(7)-N(1)	119.21(15)
C(13)-C(14)	1.412(2)		C(9)-C(8)-C(7)	120.79(16)
C(13)-S(1)	1.7163(15)		C(9)-C(8)-S(2)	119.08(12)
C(14)-C(15)	1.429(2)		C(7)-C(8)-S(2)	120.13(13)
C(14)-H(14)	0.9500		C(8)-C(9)-C(10)	120.95(15)
C(15)-C(16)	1.350(2)		C(8)-C(9)-H(9)	119.5
C(15)-H(15)	0.9500		C(10)-C(9)-H(9)	119.5
C(16)-S(1)	1.7036(17)		C(9)-C(10)-C(11)	117.93(16)
C(16)-H(16)	0.9500		C(9)-C(10)-C(17)	120.12(15)
C(17)-C(18)	1.381(3)		C(11)-C(10)-C(17)	121.89(16)
C(17)-S(3)	1.7163(19)		C(12)-C(11)-C(10)	120.99(16)
C(18)-C(19)	1.415(3)		C(12)-C(11)-H(11)	119.5
C(18)-H(18)	0.9500		C(10)-C(11)-H(11)	119.5
C(19)-C(20)	1.335(3)		C(11)-C(12)-C(7)	120.80(15)
C(19)-H(19)	0.9500		C(11)-C(12)-H(12)	119.6
C(23)-O(2)	1.210(2)		C(7)-C(12)-H(12)	119.6
C(23)-O(1)	1.340(2)		C(14)-C(13)-C(4)	127.95(14)
O(1)-C(24)	1.448(2)		C(14)-C(13)-S(1)	111.31(11)
C(24)-C(25)	1.503(4)		C(4)-C(13)-S(1)	120.71(12)
C(24)-H(24A)	0.9900		C(13)-C(14)-C(15)	110.09(13)
C(24)-H(24B)	0.9900		C(13)-C(14)-H(14)	125.0
C(25)-H(25A)	0.9800		C(15)-C(14)-H(14)	125.0
C(25)-H(25B)	0.9800		C(16)-C(15)-C(14)	114.18(15)
C(25)-H(25C)	0.9800		C(16)-C(15)-H(15)	122.9
S(5)-C(27)	1.7662(17)		C(14)-C(15)-H(15)	122.9
S(5)-C(33)	1.7662(18)		C(15)-C(16)-S(1)	112.01(13)
N(2)-C(46)	1.375(2)		C(15)-C(16)-H(16)	124.0
N(2)-C(26)	1.426(2)		S(1)-C(16)-H(16)	124.0
N(2)-C(32)	1.432(2)		C(16)-S(1)-C(13)	92.40(8)
C(26)-C(31)	1.392(2)		C(18)-C(17)-C(10)	128.39(17)
C(26)-C(27)	1.398(2)		C(18)-C(17)-S(3)	109.69(15)
C(27)-C(28)	1.390(2)		C(10)-C(17)-S(3)	121.92(13)
C(28)-C(29)	1.402(2)		C(17)-C(18)-C(19)	112.33(18)
C(28)-H(28)	0.9500		C(17)-C(18)-H(18)	123.8
C(29)-C(30)	1.401(2)		C(19)-C(18)-H(18)	123.8
C(29)-C(38A)	1.472(3)		C(20)-C(19)-C(18)	113.63(19)
C(29)-C(38)	1.473(3)		C(20)-C(19)-H(19)	123.2
C(30)-C(31)	1.383(2)		C(18)-C(19)-H(19)	123.2
C(30)-H(30)	0.9500		C(19)-C(20)-S(3)	111.47(16)
C(31)-H(31)	0.9500		C(19)-C(20)-H(20)	124.3
C(32)-C(37)	1.384(3)		S(3)-C(20)-H(20)	124.3
C(32)-C(33)	1.398(2)		C(20)-S(3)-C(17)	92.87(10)
C(33)-C(34)	1.390(2)		C(22)-C(21)-N(1)	127.94(17)
C(34)-C(35)	1.396(3)		C(22)-C(21)-H(21)	116.0
C(34)-H(34)	0.9500		N(1)-C(21)-H(21)	116.0
C(35)-C(36)	1.398(3)		C(21)-C(22)-C(23)	118.61(17)
C(35)-C(42)	1.471(3)		C(21)-C(22)-H(22)	120.7
C(35)-C(42A)	1.475(4)		C(23)-C(22)-H(22)	120.7
C(36)-C(37)	1.391(3)		O(2)-C(23)-O(1)	122.71(16)
C(36)-H(36)	0.9500		O(2)-C(23)-C(22)	126.04(17)
C(37)-H(37)	0.9500		O(1)-C(23)-C(22)	111.20(16)
C(38)-C(39)	1.373(7)		C(23)-O(1)-C(24)	115.47(16)
C(38)-S(4)	1.700(4)		O(1)-C(24)-C(25)	110.05(17)
C(39)-C(40)	1.320(9)		O(1)-C(24)-H(24A)	109.7
C(39)-H(39)	0.9500		C(25)-C(24)-H(24A)	109.7
C(40)-C(41)	1.337(8)		O(1)-C(24)-H(24B)	109.7
C(40)-H(40)	0.9500		C(25)-C(24)-H(24B)	109.7
C(41)-S(4)	1.691(5)		H(24A)-C(24)-H(24B)	108.2
C(41)-H(41)	0.9500		C(24)-C(25)-H(25A)	109.5
C(38A)-C(39A)	1.403(8)		C(24)-C(25)-H(25B)	109.5

C(38A)-S(4A)	1.723(5)	H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5
C(39A)-C(40A)	1.371(9)	C(24)-C(25)-H(25C)	109.5
C(39A)-H(39A)	0.9500	H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5
C(40A)-C(41A)	1.386(9)	H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5
C(40A)-H(40A)	0.9500	C(27)-S(5)-C(33)	98.70(8)
C(41A)-S(4A)	1.683(7)	C(46)-N(2)-C(26)	123.02(14)
C(41A)-H(41A)	0.9500	C(46)-N(2)-C(32)	119.12(14)
C(42)-C(43)	1.462(5)	C(26)-N(2)-C(32)	117.86(12)
C(42)-S(6)	1.688(3)	C(31)-C(26)-C(27)	119.05(15)
C(43)-C(44)	1.444(5)	C(31)-C(26)-N(2)	121.53(14)
C(43)-H(43)	0.9500	C(27)-C(26)-N(2)	119.35(15)
C(44)-C(45)	1.344(6)	C(28)-C(27)-C(26)	120.20(16)
C(44)-H(44)	0.9500	C(28)-C(27)-S(5)	119.71(12)
C(45)-S(6)	1.674(4)	C(26)-C(27)-S(5)	120.08(13)
C(45)-H(45)	0.9500	C(27)-C(28)-C(29)	120.97(14)
C(42A)-C(43A)	1.413(3)	C(27)-C(28)-H(28)	119.5
C(42A)-S(6A)	1.716(2)	C(29)-C(28)-H(28)	119.5
C(43A)-C(44A)	1.429(3)	C(30)-C(29)-C(28)	117.96(14)
C(43A)-H(43A)	0.9500	C(30)-C(29)-C(38A)	119.3(3)
C(44A)-C(45A)	1.351(3)	C(28)-C(29)-C(38A)	122.6(3)
C(44A)-H(44A)	0.9500	C(30)-C(29)-C(38)	121.6(2)
C(45A)-S(6A)	1.705(2)	C(28)-C(29)-C(38)	120.1(2)
C(45A)-H(45A)	0.9500	C(38A)-C(29)-C(38)	8.4(3)
C(46)-C(47)	1.347(2)	C(31)-C(30)-C(29)	121.13(15)
C(46)-H(46)	0.9500	C(31)-C(30)-H(30)	119.4
C(47)-C(48)	1.458(2)	C(29)-C(30)-H(30)	119.4
C(47)-H(47)	0.9500	C(30)-C(31)-C(26)	120.57(14)
C(48)-O(3)	1.210(2)	C(30)-C(31)-H(31)	119.7
C(48)-O(4)	1.344(2)	C(26)-C(31)-H(31)	119.7
O(4)-C(49)	1.4543(19)	C(37)-C(32)-C(33)	119.47(16)
C(49)-C(50)	1.501(3)	C(37)-C(32)-N(2)	121.59(14)
C(49)-H(49A)	0.9900	C(33)-C(32)-N(2)	118.95(15)
C(49)-H(49B)	0.9900	C(34)-C(33)-C(32)	119.85(16)
C(50)-H(50A)	0.9800	C(34)-C(33)-S(5)	119.76(13)
C(50)-H(50B)	0.9800	C(32)-C(33)-S(5)	120.38(13)
C(50)-H(50C)	0.9800	C(33)-C(34)-C(35)	121.38(16)
S(8)-C(58)	1.7654(18)	C(33)-C(34)-H(34)	119.3
S(8)-C(52)	1.7690(17)	C(35)-C(34)-H(34)	119.3
N(3)-C(71)	1.373(2)	C(34)-C(35)-C(36)	117.76(16)
N(3)-C(57)	1.427(2)	C(34)-C(35)-C(42)	119.69(18)
N(3)-C(51)	1.428(2)	C(36)-C(35)-C(42)	122.4(2)
C(51)-C(56)	1.390(2)	C(34)-C(35)-C(42A)	125.94(18)
C(51)-C(52)	1.397(2)	C(36)-C(35)-C(42A)	116.22(18)
C(52)-C(53)	1.390(2)	C(42)-C(35)-C(42A)	9.3(2)
C(53)-C(54)	1.396(2)	C(37)-C(36)-C(35)	121.28(17)
C(53)-H(53)	0.9500	C(37)-C(36)-H(36)	119.4
C(54)-C(55)	1.405(2)	C(35)-C(36)-H(36)	119.4
C(54)-C(63)	1.466(2)	C(32)-C(37)-C(36)	120.22(15)
C(55)-C(56)	1.379(2)	C(32)-C(37)-H(37)	119.9
C(55)-H(55)	0.9500	C(36)-C(37)-H(37)	119.9
C(56)-H(56)	0.9500	C(39)-C(38)-C(29)	132.9(4)
C(57)-C(62)	1.390(3)	C(39)-C(38)-S(4)	108.0(3)
C(57)-C(58)	1.392(2)	C(29)-C(38)-S(4)	118.6(2)
C(58)-C(59)	1.393(2)	C(40)-C(39)-C(38)	115.2(5)
C(59)-C(60)	1.392(3)	C(40)-C(39)-H(39)	122.4
C(59)-H(59)	0.9500	C(38)-C(39)-H(39)	122.4
C(60)-C(61)	1.397(3)	C(39)-C(40)-C(41)	114.0(5)
C(60)-C(67A)	1.471(4)	C(39)-C(40)-H(40)	123.0
C(60)-C(67)	1.474(2)	C(41)-C(40)-H(40)	123.0
C(61)-C(62)	1.382(3)	C(40)-C(41)-S(4)	110.4(4)
C(61)-H(61)	0.9500	C(40)-C(41)-H(41)	124.8
C(62)-H(62)	0.9500	S(4)-C(41)-H(41)	124.8
C(63)-C(64)	1.391(3)	C(41)-S(4)-C(38)	92.4(2)
C(63)-S(7)	1.7272(17)	C(39A)-C(38A)-C(29)	131.8(5)
C(64)-C(65)	1.425(3)	C(39A)-C(38A)-S(4A)	107.4(3)
C(64)-H(64)	0.9500	C(29)-C(38A)-S(4A)	119.5(3)
C(65)-C(66)	1.336(3)	C(40A)-C(39A)-C(38A)	114.3(5)
C(65)-H(65)	0.9500	C(40A)-C(39A)-H(39A)	122.8

C(66)-S(7)	1.707(2)	C(38A)-C(39A)-H(39A)	122.8
C(60)-C(67)	1.474(2)	C(39A)-C(40A)-C(41A)	113.4(5)
C(66)-H(66)	0.9500	C(39A)-C(40A)-H(40A)	123.3
C(67)-C(68)	1.302(4)	C(41A)-C(40A)-H(40A)	123.3
C(67)-S(9)	1.749(2)	C(40A)-C(41A)-S(4A)	110.0(5)
C(68)-C(69)	1.395(5)	C(40A)-C(41A)-H(41A)	125.0
C(68)-H(68)	0.9500	S(4A)-C(41A)-H(41A)	125.0
C(69)-C(70)	1.332(5)	C(41A)-S(4A)-C(38A)	94.5(3)
C(69)-H(69)	0.9500	C(43)-C(42)-C(35)	125.8(3)
C(70)-S(9)	1.741(3)	C(43)-C(42)-S(6)	111.1(2)
C(70)-H(70)	0.9500	C(35)-C(42)-S(6)	122.0(2)
C(67A)-C(68A)	1.425(17)	C(44)-C(43)-C(42)	106.6(3)
C(67A)-S(9A)	1.765(10)	C(44)-C(43)-H(43)	126.7
C(68A)-C(69A)	1.328(19)	C(42)-C(43)-H(43)	126.7
C(68A)-H(68A)	0.9500	C(45)-C(44)-C(43)	116.2(3)
C(69A)-C(70A)	1.41(2)	C(45)-C(44)-H(44)	121.9
C(69A)-H(69A)	0.9500	C(43)-C(44)-H(44)	121.9
C(70A)-S(9A)	1.600(16)	C(44)-C(45)-S(6)	111.2(3)
C(70A)-H(70A)	0.9500	C(44)-C(45)-H(45)	124.4
C(71)-C(72)	1.343(2)	S(6)-C(45)-H(45)	124.4
C(71)-H(71)	0.9500	C(45)-S(6)-C(42)	94.35(17)
C(72)-C(73)	1.461(2)	C(43A)-C(42A)-C(35)	129.4(3)
C(72)-H(72)	0.9500	C(43A)-C(42A)-S(6A)	110.88(18)
C(73)-O(5)	1.206(2)	C(35)-C(42A)-S(6A)	118.6(2)
C(73)-O(6)	1.354(2)	C(42A)-C(43A)-C(44A)	109.9(2)
O(6)-C(74)	1.4524(19)	C(42A)-C(43A)-H(43A)	125.1
C(74)-C(75)	1.507(3)	C(44A)-C(43A)-H(43A)	125.1
C(74)-H(74A)	0.9900	C(45A)-C(44A)-C(43A)	113.7(2)
C(74)-H(74B)	0.9900	C(45A)-C(44A)-H(44A)	123.1
C(75)-H(75A)	0.9800	C(43A)-C(44A)-H(44A)	123.1
C(75)-H(75B)	0.9800	C(44A)-C(45A)-S(6A)	111.8(2)
C(75)-H(75C)	0.9800	C(44A)-C(45A)-H(45A)	124.1
		S(6A)-C(45A)-H(45A)	124.1
		C(45A)-S(6A)-C(42A)	92.46(14)
		C(47)-C(46)-N(2)	128.21(16)
		C(47)-C(46)-H(46)	115.9
		N(2)-C(46)-H(46)	115.9
		C(46)-C(47)-C(48)	119.02(16)
		C(46)-C(47)-H(47)	120.5
		C(48)-C(47)-H(47)	120.5
		O(3)-C(48)-O(4)	122.77(14)
		O(3)-C(48)-C(47)	126.73(16)
		O(4)-C(48)-C(47)	110.49(14)
		C(48)-O(4)-C(49)	116.51(13)
		O(4)-C(49)-C(50)	107.28(15)
		O(4)-C(49)-H(49A)	110.3
		C(50)-C(49)-H(49A)	110.3
		O(4)-C(49)-H(49B)	110.3
		C(50)-C(49)-H(49B)	110.3
		H(49A)-C(49)-H(49B)	108.5
		C(49)-C(50)-H(50A)	109.5
		C(49)-C(50)-H(50B)	109.5
		H(50A)-C(50)-H(50B)	109.5
		C(49)-C(50)-H(50C)	109.5
		H(50A)-C(50)-H(50C)	109.5
		H(50B)-C(50)-H(50C)	109.5
		C(58)-S(8)-C(52)	98.26(8)
		C(71)-N(3)-C(57)	119.95(14)
		C(71)-N(3)-C(51)	122.96(14)
		C(57)-N(3)-C(51)	117.03(12)
		C(56)-C(51)-C(52)	118.75(16)
		C(56)-C(51)-N(3)	121.86(15)
		C(52)-C(51)-N(3)	119.27(15)
		C(53)-C(52)-C(51)	120.41(16)
		C(53)-C(52)-S(8)	120.65(13)
		C(51)-C(52)-S(8)	118.92(13)
		C(52)-C(53)-C(54)	121.20(15)
		C(52)-C(53)-H(53)	119.4

C(54)-C(53)-H(53)	119.4
C(53)-C(54)-C(55)	117.49(16)
C(53)-C(54)-C(63)	122.98(15)
C(55)-C(54)-C(63)	119.48(15)
C(56)-C(55)-C(54)	121.48(16)
C(56)-C(55)-H(55)	119.3
C(54)-C(55)-H(55)	119.3
C(55)-C(56)-C(51)	120.61(16)
C(55)-C(56)-H(56)	119.7
C(51)-C(56)-H(56)	119.7
C(62)-C(57)-C(58)	119.57(16)
C(62)-C(57)-N(3)	121.80(15)
C(58)-C(57)-N(3)	118.63(15)
C(57)-C(58)-C(59)	120.11(16)
C(57)-C(58)-S(8)	119.74(13)
C(59)-C(58)-S(8)	120.05(13)
C(60)-C(59)-C(58)	120.72(16)
C(60)-C(59)-H(59)	119.6
C(58)-C(59)-H(59)	119.6
C(59)-C(60)-C(61)	118.27(15)
C(59)-C(60)-C(67A)	128.9(4)
C(61)-C(60)-C(67A)	112.8(4)
C(59)-C(60)-C(67)	118.62(17)
C(61)-C(60)-C(67)	123.07(18)
C(67A)-C(60)-C(67)	10.2(4)
C(62)-C(61)-C(60)	121.41(17)
C(62)-C(61)-H(61)	119.3
C(60)-C(61)-H(61)	119.3
C(61)-C(62)-C(57)	119.88(17)
C(61)-C(62)-H(62)	120.1
C(57)-C(62)-H(62)	120.1
C(64)-C(63)-C(54)	127.54(16)
C(64)-C(63)-S(7)	109.96(13)
C(54)-C(63)-S(7)	122.44(13)
C(63)-C(64)-C(65)	111.71(17)
C(63)-C(64)-H(64)	124.1
C(65)-C(64)-H(64)	124.1
C(66)-C(65)-C(64)	114.02(18)
C(66)-C(65)-H(65)	123.0
C(64)-C(65)-H(65)	123.0
C(65)-C(66)-S(7)	111.62(15)
C(65)-C(66)-H(66)	124.2
S(7)-C(66)-H(66)	124.2
C(66)-S(7)-C(63)	92.67(9)
C(68)-C(67)-C(60)	133.0(2)
C(68)-C(67)-S(9)	106.92(19)
C(60)-C(67)-S(9)	119.61(16)
C(67)-C(68)-C(69)	120.5(3)
C(67)-C(68)-H(68)	119.7
C(69)-C(68)-H(68)	119.7
C(70)-C(69)-C(68)	108.9(3)
C(70)-C(69)-H(69)	125.5
C(68)-C(69)-H(69)	125.5
C(69)-C(70)-S(9)	112.4(2)
C(69)-C(70)-H(70)	123.8
S(9)-C(70)-H(70)	123.8
C(70)-S(9)-C(67)	91.12(13)
C(68A)-C(67A)-C(60)	139.1(9)
C(68A)-C(67A)-S(9A)	109.4(7)
C(60)-C(67A)-S(9A)	111.5(5)
C(69A)-C(68A)-C(67A)	113.7(13)
C(69A)-C(68A)-H(68A)	123.1
C(67A)-C(68A)-H(68A)	123.1
C(68A)-C(69A)-C(70A)	109.4(13)
C(68A)-C(69A)-H(69A)	125.3
C(70A)-C(69A)-H(69A)	125.3
C(69A)-C(70A)-S(9A)	118.0(11)
C(69A)-C(70A)-H(70A)	121.0

S(9A)-C(70A)-H(70A)	121.0
C(70A)-S(9A)-C(67A)	89.5(6)
C(72)-C(71)-N(3)	127.74(16)
C(72)-C(71)-H(71)	116.1
N(3)-C(71)-H(71)	116.1
C(71)-C(72)-C(73)	118.63(16)
C(71)-C(72)-H(72)	120.7
C(73)-C(72)-H(72)	120.7
O(5)-C(73)-O(6)	122.72(15)
O(5)-C(73)-C(72)	126.87(16)
O(6)-C(73)-C(72)	110.41(15)
C(73)-O(6)-C(74)	116.10(13)
O(6)-C(74)-C(75)	106.83(14)
O(6)-C(74)-H(74A)	110.4
C(75)-C(74)-H(74A)	110.4
O(6)-C(74)-H(74B)	110.4
C(75)-C(74)-H(74B)	110.4
H(74A)-C(74)-H(74B)	108.6
C(74)-C(75)-H(75A)	109.5
C(74)-C(75)-H(75B)	109.5
H(75A)-C(75)-H(75B)	109.5
C(74)-C(75)-H(75C)	109.5
H(75A)-C(75)-H(75C)	109.5
H(75B)-C(75)-H(75C)	109.5

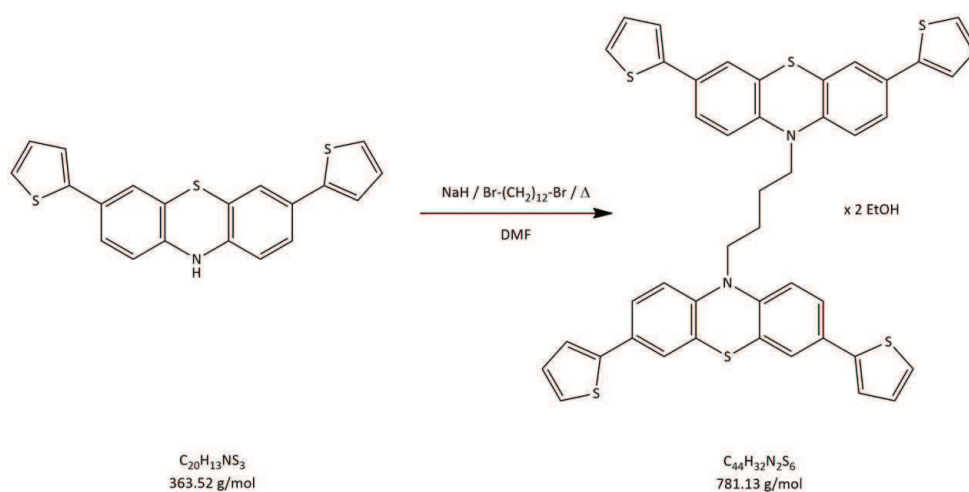
Table 6. Torsion angles [°] for 12080o.

C(21)-N(1)-C(1)-C(6)	-45.1(2)	S(4)-C(38)-C(39)-C(40)	-1.7(7)
C(7)-N(1)-C(1)-C(6)	137.95(17)	C(38)-C(39)-C(40)-C(41)	1.1(9)
C(21)-N(1)-C(1)-C(2)	134.63(16)	C(39)-C(40)-C(41)-S(4)	0.1(8)
C(7)-N(1)-C(1)-C(2)	-42.3(2)	C(40)-C(41)-S(4)-C(38)	-0.9(5)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	0.9(2)	C(39)-C(38)-S(4)-C(41)	1.4(4)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-178.91(15)	C(29)-C(38)-S(4)-C(41)	174.0(3)
C(6)-C(1)-C(2)-S(2)	179.29(13)	C(30)-C(29)-C(38A)-C(39A)	5.3(7)
N(1)-C(1)-C(2)-S(2)	-0.5(2)	C(28)-C(29)-C(38A)-C(39A)	-171.7(5)
C(8)-S(2)-C(2)-C(3)	-147.64(13)	C(38)-C(29)-C(38A)-C(39A)	113(3)
C(8)-S(2)-C(2)-C(1)	33.93(15)	C(30)-C(29)-C(38A)-S(4A)	-160.3(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.1(2)	C(28)-C(29)-C(38A)-S(4A)	22.8(5)
S(2)-C(2)-C(3)-C(4)	-178.56(13)	C(38)-C(29)-C(38A)-S(4A)	-52(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-0.1(2)	C(29)-C(38A)-C(39A)-C(40A)	-172.3(5)
C(2)-C(3)-C(4)-C(13)	-178.15(15)	S(4A)-C(38A)-C(39A)-C(40A)	-5.4(7)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.5(3)	C(38A)-C(39A)-C(40A)-C(41A)	2.4(8)
C(13)-C(4)-C(5)-C(6)	177.59(16)	C(39A)-C(40A)-C(41A)-S(4A)	2.0(7)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	1.3(3)	C(40A)-C(41A)-S(4A)-C(38A)	-4.4(5)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-1.4(3)	C(39A)-C(38A)-S(4A)-C(41A)	5.6(5)
N(1)-C(1)-C(6)-C(5)	178.34(16)	C(29)-C(38A)-S(4A)-C(41A)	174.3(4)
C(21)-N(1)-C(7)-C(12)	47.0(2)	C(34)-C(35)-C(42)-C(43)	33.5(4)
C(1)-N(1)-C(7)-C(12)	-136.20(16)	C(36)-C(35)-C(42)-C(43)	-151.4(3)
C(21)-N(1)-C(7)-C(8)	-136.04(17)	C(42A)-C(35)-C(42)-C(43)	-100.7(15)
C(1)-N(1)-C(7)-C(8)	40.7(2)	C(34)-C(35)-C(42)-S(6)	-159.18(17)
C(12)-C(7)-C(8)-C(9)	0.7(2)	C(36)-C(35)-C(42)-S(6)	15.9(3)
N(1)-C(7)-C(8)-C(9)	-176.38(15)	C(42A)-C(35)-C(42)-S(6)	66.6(13)
C(12)-C(7)-C(8)-S(2)	-179.88(12)	C(35)-C(42)-C(43)-C(44)	175.4(3)
N(1)-C(7)-C(8)-S(2)	3.1(2)	S(6)-C(42)-C(43)-C(44)	7.0(3)
C(2)-S(2)-C(8)-C(9)	144.19(14)	C(42)-C(43)-C(44)-C(45)	-3.5(4)
C(2)-S(2)-C(8)-C(7)	-35.27(14)	C(43)-C(44)-C(45)-S(6)	-1.5(4)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-0.4(2)	C(44)-C(45)-S(6)-C(42)	5.0(3)
S(2)-C(8)-C(9)-C(10)	-179.90(13)	C(43)-C(42)-S(6)-C(45)	-7.1(2)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-0.5(2)	C(35)-C(42)-S(6)-C(45)	-176.0(2)
C(8)-C(9)-C(10)-C(17)	176.98(16)	C(34)-C(35)-C(42A)-C(43A)	-166.1(4)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	1.2(2)	C(36)-C(35)-C(42A)-C(43A)	17.4(6)
C(17)-C(10)-C(11)-C(12)	-176.21(16)	C(42)-C(35)-C(42A)-C(43A)	-115.9(17)
C(10)-C(11)-C(12)-C(7)	-1.0(2)	C(34)-C(35)-C(42A)-S(6A)	0.8(5)
C(8)-C(7)-C(12)-C(11)	0.1(2)	C(36)-C(35)-C(42A)-S(6A)	-175.7(3)
N(1)-C(7)-C(12)-C(11)	177.00(15)	C(42)-C(35)-C(42A)-S(6A)	51.1(12)
C(3)-C(4)-C(13)-C(14)	147.10(16)	C(35)-C(42A)-C(43A)-C(44A)	157.3(5)
C(5)-C(4)-C(13)-C(14)	-30.9(2)	S(6A)-C(42A)-C(43A)-C(44A)	-10.4(6)

C(3)-C(4)-C(13)-S(1)	-30.7(2)	C(42A)-C(43A)-C(44A)-C(45A)	12.3(8)
C(5)-C(4)-C(13)-S(1)	151.33(14)	C(43A)-C(44A)-C(45A)-S(6A)	-8.6(7)
C(4)-C(13)-C(14)-C(15)	-178.74(14)	C(44A)-C(45A)-S(6A)-C(42A)	2.0(5)
S(1)-C(13)-C(14)-C(15)	-0.81(15)	C(43A)-C(42A)-S(6A)-C(45A)	5.1(5)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	0.45(19)	C(35)-C(42A)-S(6A)-C(45A)	-164.2(4)
C(14)-C(15)-C(16)-S(1)	0.12(18)	C(26)-N(2)-C(46)-C(47)	-4.5(3)
C(15)-C(16)-S(1)-C(13)	-0.50(13)	C(32)-N(2)-C(46)-C(47)	175.16(17)
C(14)-C(13)-S(1)-C(16)	0.76(12)	N(2)-C(46)-C(47)-C(48)	-178.61(16)
C(4)-C(13)-S(1)-C(16)	178.86(13)	C(46)-C(47)-C(48)-O(3)	0.5(3)
C(9)-C(10)-C(17)-C(18)	-23.2(3)	C(46)-C(47)-C(48)-O(4)	-178.14(15)
C(11)-C(10)-C(17)-C(18)	154.2(2)	O(3)-C(48)-O(4)-C(49)	-2.7(2)
C(9)-C(10)-C(17)-S(3)	157.10(14)	C(47)-C(48)-O(4)-C(49)	176.04(14)
C(11)-C(10)-C(17)-S(3)	-25.5(2)	C(48)-O(4)-C(49)-C(50)	-153.97(16)
C(10)-C(17)-C(18)-C(19)	-178.7(2)	C(71)-N(3)-C(51)-C(56)	52.5(2)
S(3)-C(17)-C(18)-C(19)	1.1(3)	C(57)-N(3)-C(51)-C(56)	-130.27(16)
C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	-0.5(4)	C(71)-N(3)-C(51)-C(52)	-131.44(17)
C(18)-C(19)-C(20)-S(3)	-0.3(3)	C(57)-N(3)-C(51)-C(52)	45.8(2)
C(19)-C(20)-S(3)-C(17)	0.8(2)	C(56)-C(51)-C(52)-C(53)	-3.1(2)
C(18)-C(17)-S(3)-C(20)	-1.08(19)	N(3)-C(51)-C(52)-C(53)	-179.27(14)
C(10)-C(17)-S(3)-C(20)	178.71(17)	C(56)-C(51)-C(52)-S(8)	175.16(12)
C(7)-N(1)-C(21)-C(22)	2.3(3)	N(3)-C(51)-C(52)-S(8)	-1.0(2)
C(1)-N(1)-C(21)-C(22)	-174.44(17)	C(58)-S(8)-C(52)-C(53)	142.90(13)
N(1)-C(21)-C(22)-C(23)	166.24(17)	C(58)-S(8)-C(52)-C(51)	-35.34(14)
C(21)-C(22)-C(23)-O(2)	13.6(3)	C(51)-C(52)-C(53)-C(54)	1.6(2)
C(21)-C(22)-C(23)-O(1)	-163.99(16)	S(8)-C(52)-C(53)-C(54)	-176.56(12)
O(2)-C(23)-O(1)-C(24)	-17.8(3)	C(52)-C(53)-C(54)-C(55)	0.5(2)
C(22)-C(23)-O(1)-C(24)	159.86(16)	C(52)-C(53)-C(54)-C(63)	177.90(15)
C(23)-O(1)-C(24)-C(25)	-76.9(3)	C(53)-C(54)-C(55)-C(56)	-1.1(2)
C(46)-N(2)-C(26)-C(31)	-45.2(2)	C(63)-C(54)-C(55)-C(56)	-178.65(15)
C(32)-N(2)-C(26)-C(31)	135.16(16)	C(54)-C(55)-C(56)-C(51)	-0.4(2)
C(46)-N(2)-C(26)-C(27)	137.67(16)	C(52)-C(51)-C(56)-C(55)	2.4(2)
C(32)-N(2)-C(26)-C(27)	-42.0(2)	N(3)-C(51)-C(56)-C(55)	178.53(15)
C(31)-C(26)-C(27)-C(28)	2.3(2)	C(71)-N(3)-C(57)-C(62)	-45.6(2)
N(2)-C(26)-C(27)-C(28)	179.44(14)	C(51)-N(3)-C(57)-C(62)	137.04(16)
C(31)-C(26)-C(27)-S(5)	-178.84(12)	C(71)-N(3)-C(57)-C(58)	134.78(16)
N(2)-C(26)-C(27)-S(5)	-1.7(2)	C(51)-N(3)-C(57)-C(58)	-42.5(2)
C(33)-S(5)-C(27)-C(28)	-146.59(14)	C(62)-C(57)-C(58)-C(59)	-0.6(2)
C(33)-S(5)-C(27)-C(26)	34.50(15)	N(3)-C(57)-C(58)-C(59)	179.00(14)
C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	0.9(2)	C(62)-C(57)-C(58)-S(8)	175.76(12)
S(5)-C(27)-C(28)-C(29)	-177.97(12)	N(3)-C(57)-C(58)-S(8)	-4.6(2)
C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	-3.1(2)	C(52)-S(8)-C(58)-C(57)	38.48(14)
C(27)-C(28)-C(29)-C(38A)	173.8(3)	C(52)-S(8)-C(58)-C(59)	-145.16(14)
C(27)-C(28)-C(29)-C(38)	-176.8(2)	C(57)-C(58)-C(59)-C(60)	1.6(2)
C(28)-C(29)-C(30)-C(31)	2.1(2)	S(8)-C(58)-C(59)-C(60)	-174.77(13)
C(38A)-C(29)-C(30)-C(31)	-174.9(3)	C(58)-C(59)-C(60)-C(61)	-0.6(2)
C(38)-C(29)-C(30)-C(31)	175.7(2)	C(58)-C(59)-C(60)-C(67A)	-178.3(5)
C(29)-C(30)-C(31)-C(26)	1.0(2)	C(58)-C(59)-C(60)-C(67)	-178.34(17)
C(27)-C(26)-C(31)-C(30)	-3.2(2)	C(59)-C(60)-C(61)-C(62)	-1.3(2)
N(2)-C(26)-C(31)-C(30)	179.64(14)	C(67A)-C(60)-C(61)-C(62)	176.7(5)
C(46)-N(2)-C(32)-C(37)	42.7(2)	C(67)-C(60)-C(61)-C(62)	176.31(18)
C(26)-N(2)-C(32)-C(37)	-137.69(16)	C(60)-C(61)-C(62)-C(57)	2.3(3)
C(46)-N(2)-C(32)-C(33)	-137.36(16)	C(58)-C(57)-C(62)-C(61)	-1.3(2)
C(26)-N(2)-C(32)-C(33)	42.3(2)	N(3)-C(57)-C(62)-C(61)	179.13(15)
C(37)-C(32)-C(33)-C(34)	-0.4(2)	C(53)-C(54)-C(63)-C(64)	170.93(16)
N(2)-C(32)-C(33)-C(34)	179.66(14)	C(55)-C(54)-C(63)-C(64)	-11.7(3)
C(37)-C(32)-C(33)-S(5)	-179.06(13)	C(53)-C(54)-C(63)-S(7)	-12.1(2)
N(2)-C(32)-C(33)-S(5)	1.0(2)	C(55)-C(54)-C(63)-S(7)	165.31(13)
C(27)-S(5)-C(33)-C(34)	147.15(14)	C(54)-C(63)-C(64)-C(65)	178.09(16)
C(27)-S(5)-C(33)-C(32)	-34.16(15)	S(7)-C(63)-C(64)-C(65)	0.80(19)
C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	-0.8(3)	C(63)-C(64)-C(65)-C(66)	-0.4(2)
S(5)-C(33)-C(34)-C(35)	177.92(13)	C(64)-C(65)-C(66)-S(7)	-0.2(2)
C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	0.4(3)	C(65)-C(66)-S(7)-C(63)	0.57(15)
C(33)-C(34)-C(35)-C(42)	175.66(19)	C(64)-C(63)-S(7)-C(66)	-0.79(14)
C(33)-C(34)-C(35)-C(42A)	-176.1(3)	C(54)-C(63)-S(7)-C(66)	-178.24(14)
C(34)-C(35)-C(36)-C(37)	1.2(3)	C(59)-C(60)-C(67)-C(68)	27.2(4)
C(42)-C(35)-C(36)-C(37)	-173.94(19)	C(61)-C(60)-C(67)-C(68)	-150.4(3)
C(42A)-C(35)-C(36)-C(37)	178.0(3)	C(67A)-C(60)-C(67)-C(68)	-153(3)
C(33)-C(32)-C(37)-C(36)	1.9(3)	C(59)-C(60)-C(67)-S(9)	-161.35(16)



N{2}-C{32}-C{37}-C{36}	-178.10(15)	C{61}-C{60}-C{67}-S{9}	21.1(3)
C{35}-C{36}-C{37}-C{32}	-2.4(3)	C{67A}-C{60}-C{67}-S{9}	19(3)
C{30}-C{29}-C{38}-C{39}	-166.1(5)	C{60}-C{67}-C{68}-C{69}	175.6(3)
C{28}-C{29}-C{38}-C{39}	7.3(6)	S{9}-C{67}-C{68}-C{69}	3.4(4)
C{38A}-C{29}-C{38}-C{39}	117(3)	C{67}-C{68}-C{69}-C{70}	-2.6(5)
C{30}-C{29}-C{38}-S{4}	23.6(4)	C{68}-C{69}-C{70}-S{9}	0.4(4)
C{28}-C{29}-C{38}-S{4}	-163.0(2)	C{69}-C{70}-S{9}-C{67}	1.2(3)
C{38A}-C{29}-C{38}-S{4}	-53(2)	C{68}-C{67}-S{9}-C{70}	-2.4(2)
C{29}-C{38}-C{39}-C{40}	-172.7(5)	C{60}-C{67}-S{9}-C{70}	-175.9(2)
		C{59}-C{60}-C{67A}-C{68A}	-162.2(13)
		C{61}-C{60}-C{67A}-C{68A}	20.0(17)
		C{67}-C{60}-C{67A}-C{68A}	-162(4)
		C{59}-C{60}-C{67A}-S{9A}	14.9(9)
		C{61}-C{60}-C{67A}-S{9A}	-162.8(4)
		C{67}-C{60}-C{67A}-S{9A}	15(2)
		C{60}-C{67A}-C{68A}-C{69A}	177.0(12)
		S{9A}-C{67A}-C{68A}-C{69A}	-0.2(16)
		C{67A}-C{68A}-C{69A}-C{70A}	-1.8(18)
		C{68A}-C{69A}-C{70A}-S{9A}	3.5(17)
		C{69A}-C{70A}-S{9A}-C{67A}	-3.0(12)
		C{68A}-C{67A}-S{9A}-C{70A}	1.8(11)
		C{60}-C{67A}-S{9A}-C{70A}	-176.2(8)
		C{57}-N{3}-C{71}-C{72}	-174.56(17)
		C{51}-N{3}-C{71}-C{72}	2.6(3)
		N{3}-C{71}-C{72}-C{73}	174.89(16)
		C{71}-C{72}-C{73}-O{5}	1.1(3)
		C{71}-C{72}-C{73}-O{6}	-179.34(15)
		O{5}-C{73}-O{6}-C{74}	0.0(2)
		C{72}-C{73}-O{6}-C{74}	-179.62(14)
		C{73}-O{6}-C{74}-C{75}	177.35(14)

1,4-Bis(3,7-di(thiophen-2-yl)-10H-phenothiazin-10-yl)butan ( $\cdot 2$  EtOH)

**Darstellung:** 2,7-(Dithien-2-yl)-10H-phenothiazin (2.45 g, 6.74 mmol) wird unter Schutzgasatmosphäre in trockenem DMF (50 mL) suspendiert und mit KO $t$ Bu (8.10 mmol, 8.1 mL einer 1.00 M Lösung in THF) versetzt. Zur Suspension wird nach 30 min unter heftigem Rühren 1,4-Dibrombutan (10.1 mmol, 2.18 g, 1.21 mL) getropft. Es wird für 6 h auf 80 °C erwärmt, wobei sich binnen kurzer Zeit eine gelbgrüne Suspension bildet. Nach Abkühlen der Mischung auf 80 °C werden wenige mL EtOH zugesetzt. Der entstandene Niederschlag wird filtriert, mit kaltem EtOH (3 x 10 mL) gewaschen und an Luft getrocknet. Das Produkt kristallisiert mit zwei Äquivalenten EtOH, die auch beim Trocknen im Vakuum nicht entfernt werden können.

**Ausbeute:** 830 mg (746 mg o. Solvens, 0.95 mmol, 28.3%)

**Form:** gelbe Mikrokristalle

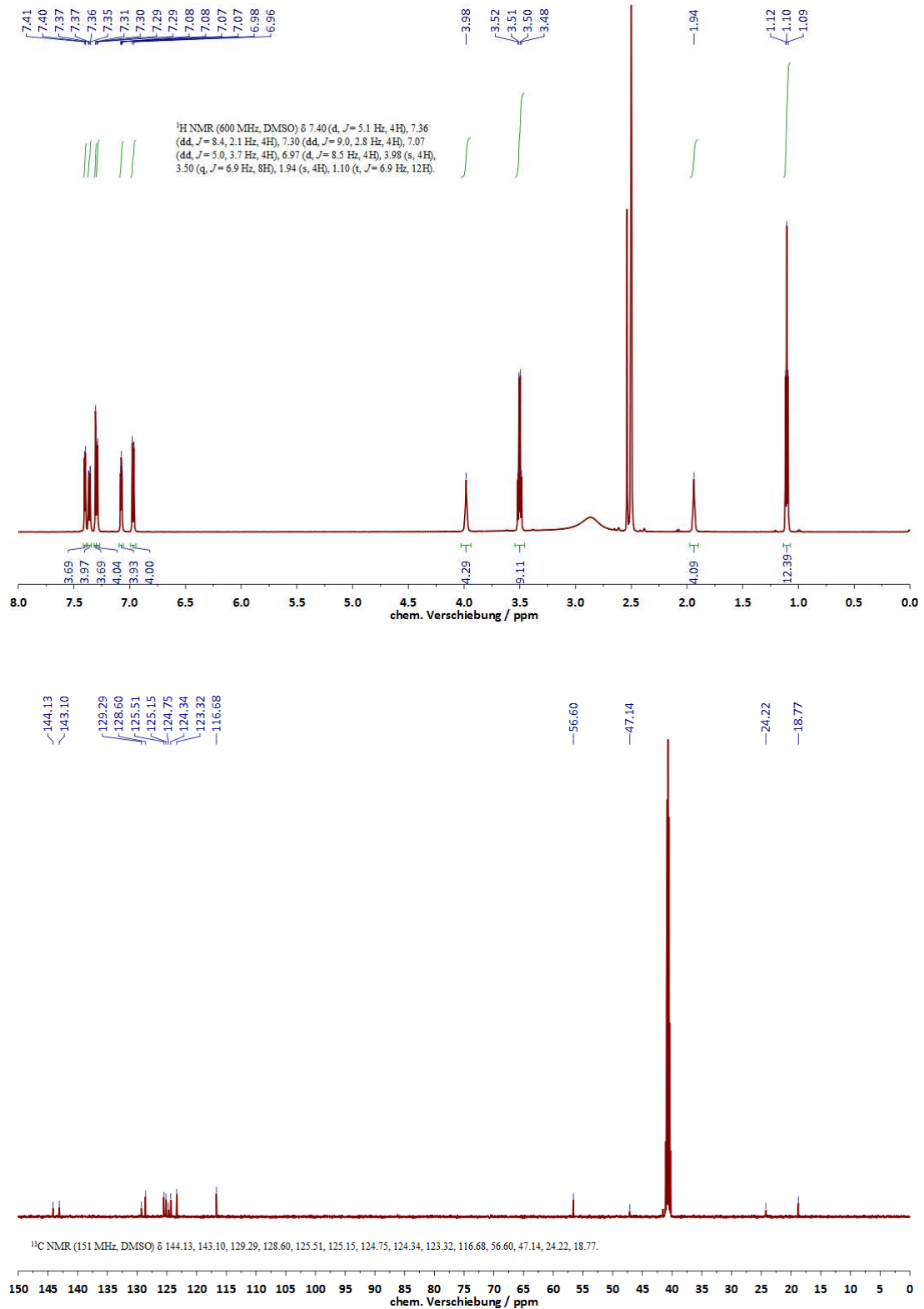
**Löslichkeit:** DMSO, DMF (mäßig);  
EtOH (schlecht)

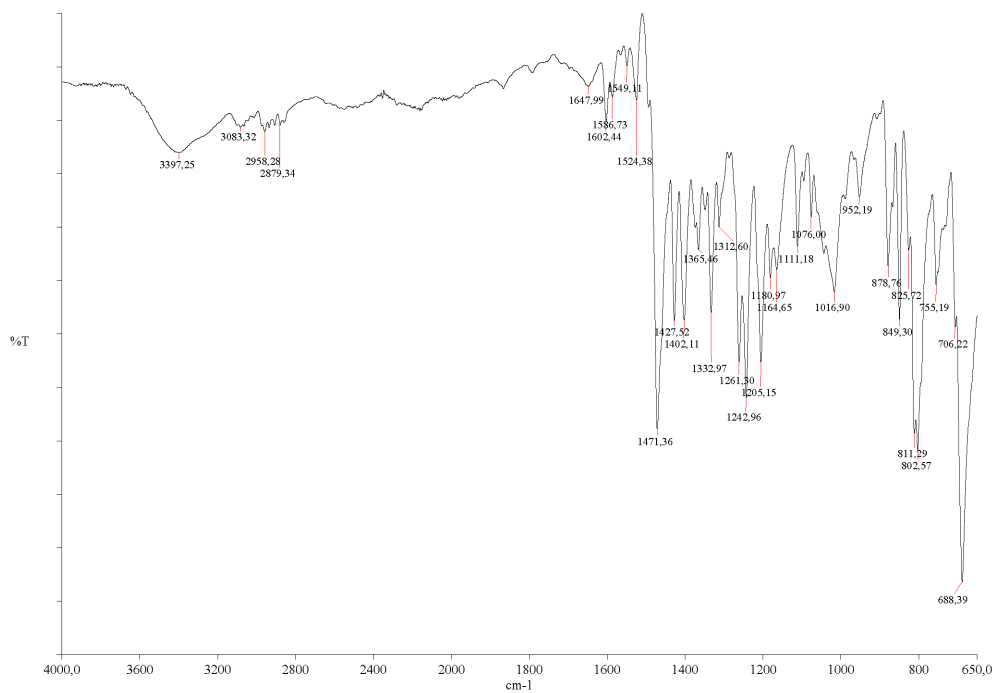
**$^1$ H-NMR, ppm:**  
(600 MHz, CDCl $_3$ )

7.40 (d,  $^3J_{HH} = 5.1$  Hz, 4 H, arom.);  
 7.36 (dd,  $^3J_{HH} = 8.4, 2.1$  Hz, 4 H, arom.);  
 7.30 (dd,  $^3J_{HH} = 9.0, 2.8$  Hz, 4 H, arom.);  
 7.07 (dd,  $^3J_{HH} = 5.0, 3.7$  Hz, 4 H, arom.);  
 6.97 (d,  $^3J_{HH} = 8.5$  Hz, 4 H, arom.);  
 3.98 (s, 4 H, NCH $_2$ -);  
 3.50 (q,  $^3J_{HH} = 6.9$  Hz, 8H, EtOH);  
 1.94 (s, 4 H, -CH $_2$ -);  
 1.10 (t,  $^3J_{HH} = 6.9$  Hz, 12H, EtOH)

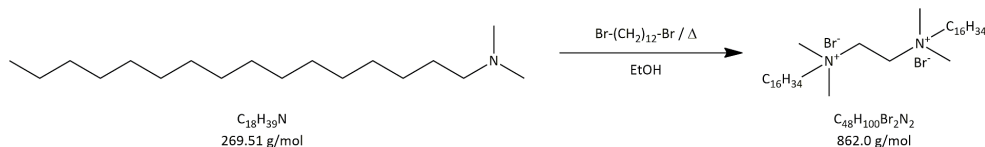
---

<b><math>^{13}\text{C-NMR}</math>, ppm:</b> (151 Mhz, $\text{CDCl}_3$ )	144.1, 143.1, 129.3, 128.6, 125.5, 125.2, 124.8, 124.3, 123.3, 116.7, 56.6 (EtOH); 47.14 ( $\text{NCH}_2^-$ ); 24.22 ( $-\text{CH}_2^-$ ); 18.77 (EtOH)
<b>IR, <math>\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})</math>:</b> (ZnSe-Prisma)	3398, 3083, 2928, 2879, 1471, 1428, 1402, 1366, 1333, 1261, 1243, 1205, 1181, 1165, 1111, 1076, 1017, 952, 879, 849, 803, 755, 688
<b>HR-MS, gef.:</b>	780.0890
<b>ber.:</b>	780.0856

NMR-Spektren von 1,4-Bis(3,7-di(thiophen-2-yl)-10*H*-phenothiazin-10-yl)butan ( $\cdot 2$  EtOH)

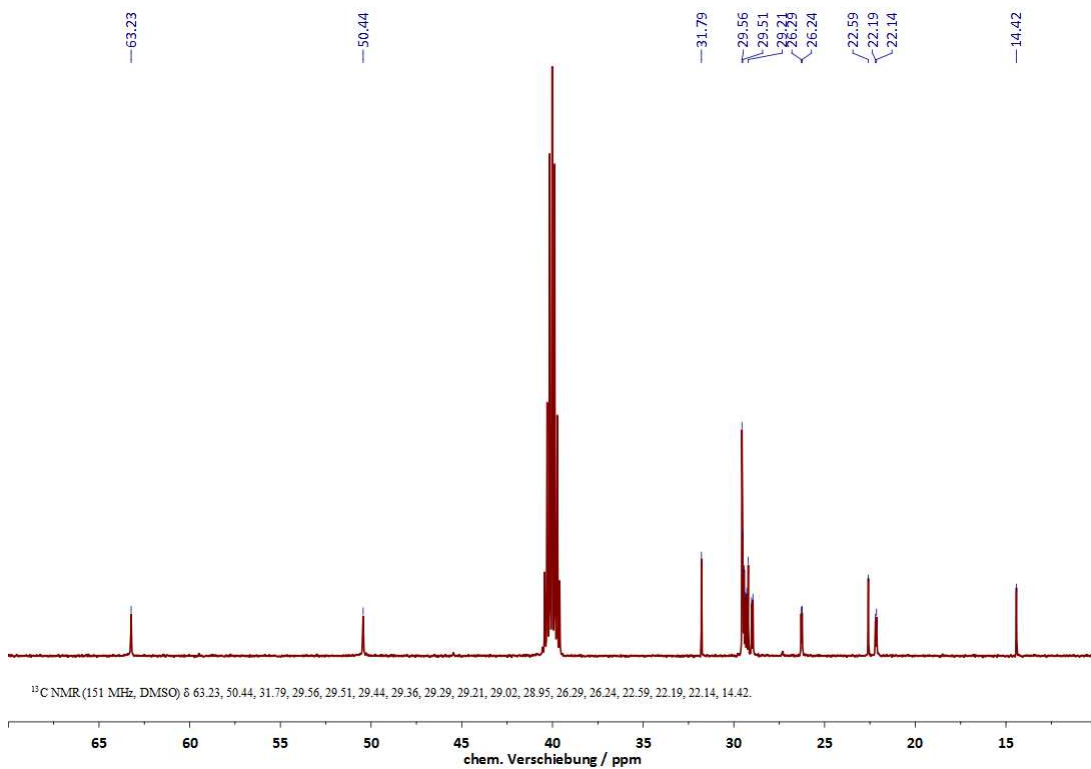
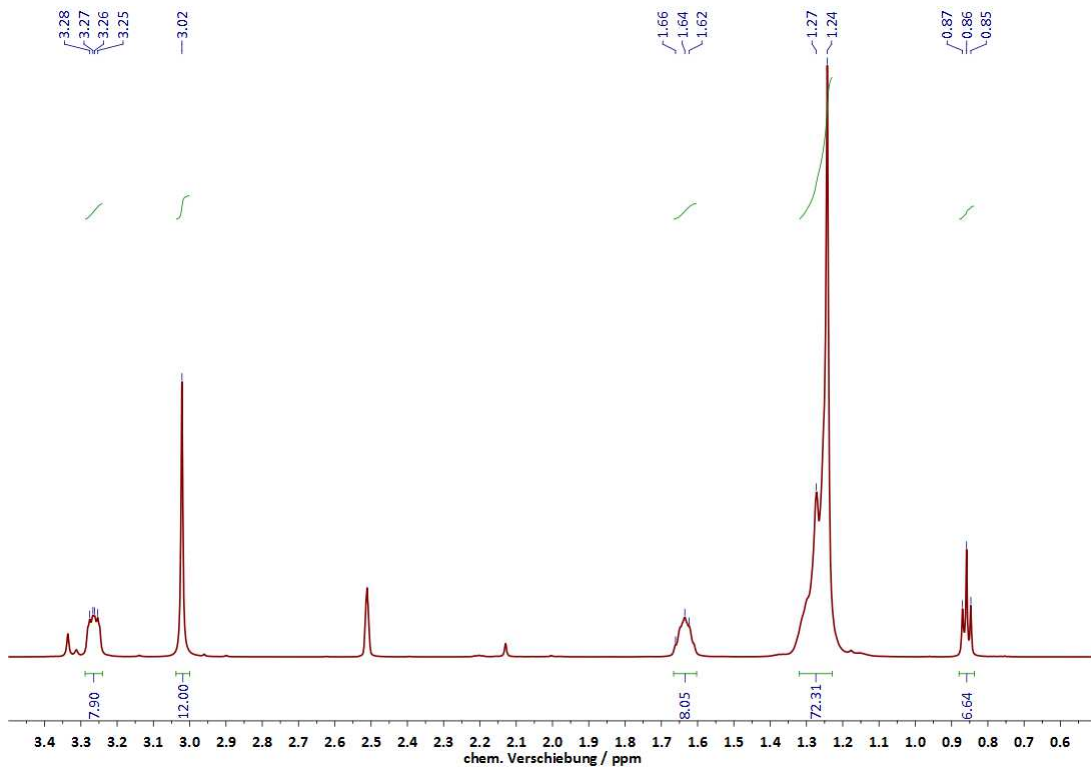
IR-Spektrum von 1,4-Bis(3,7-di(thiophen-2-yl)-10H-phenothiazin-10-yl)butan ( $\cdot 2$  EtOH)

## 6.4 Templatmoleküle

*N,N'*-Distearyl-*N,N,N',N'*-tetramethyldodecyldiammoniumdibromid

**Darstellung:** Dimethylhexadecylamin (100 mmol, 27.0 g, 33.7 mL) wird unter Rühren zu einer Lösung von 1,12-Dibromdodekan (50 mmol, 16.4 g) in EtOH (250 mL) gegeben. Die Lösung wird für 3 d unter Rückfluss auf 80 °C erwärmt und anschließend auf 25 °C abgekühlt. Durch Zugabe von wenigen mL Et<sub>2</sub>O kommt es zum schlagartigen Ausfallen eines farblosen Feststoffes, der abfiltriert und mit Et<sub>2</sub>O (3 x 30 mL) gewaschen wird. Das Produkt wird im Vakuum getrocknet.

<b>Ausbeute:</b>	36.7 g (45.5 mmol, 91.0%)
<b>Form:</b>	farbloser Feststoff
<b>Löslichkeit:</b>	EtOH, MeOH (gut); H <sub>2</sub> O (mäßig); Et <sub>2</sub> O (schlecht)
<b><sup>1</sup>H-NMR, ppm:</b> (600 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> )	3.29-3.22 (m, 8 H, NCH <sub>2</sub> -); 3.02 (s, 12 H, NCH <sub>3</sub> ); 1.73-1.57 (m, 8 H), 1.39-1.21 (m, 64 H) (alkyl); 0.86 (t, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 6 H, -CH <sub>3</sub> )
<b><sup>13</sup>C-NMR, ppm:</b> (151 Mhz, DMSO-d <sub>6</sub> )	63.2 (N-alkyl); 50.4 (N-alkyl); 31.8, 29.6, 29.5, 29.4 (x 2), 29.3, 29.2, 29.0 (x 2), 26.3, 26.2, 22.6, 22.2, 22.1 (alkyl); 14.4 (-CH <sub>3</sub> )
<b>HR-MS:</b>	nicht möglich für Salze

NMR-Spektren von *N,N'*-Distearyl-*N,N,N',N'*-tetramethyldodecyldiammoniumdibromid





## LEBENSLAUF DES AUTORS

---



### Persönliche Daten

---

Name, Vorname: Hemgesberg, Maximilian  
Nationalität: Deutsch

### Promotion

---

10/2009 bis 03/2014      **Technische Universität Kaiserslautern**  
Arbeitskreis von Prof. Dr. Werner R. Thiel:  
*Anorganisch-organische Hybridmaterialien*  
*basierend auf photolumineszierenden Sol-Gel-Vorstufen*  
Gesamturteil: mit Auszeichnung

## LEBENS LAUF DES AUTORS (FORTSETZUNG)

---

### Ausbildung und Studium

---

10/2006 bis 08/2008	<b>Technische Universität Kaiserslautern</b> Aufbaustudium „English as a Technical Language“ Gesamtnote <i>very good</i>
10/2004 bis 09/2009	<b>Technische Universität Kaiserslautern</b> Chemiestudium, Vertiefungsrichtung Anorganik Diplomnote: 1,1 (mit Auszeichnung) Diplomarbeit bei Prof. Dr. Werner R. Thiel / Heidelberger Druckmaschinen AG: <i>Synthese, Charakterisierung und Modifizierung oberflächenaktiver Hydroxamsäuren und ihre Anwendung im Bogenoffset-Druck</i>
8/1994 bis 06/2003	<b>Gymnasium Johanneum, Homburg</b> Allgemeine Hochschulreife, Gesamtnote: 1,0

### Zivildienst

---

08/2003 bis 05/2004	<b>Caritas Speyer</b> Nachmittagsbetreuung der freiwilligen Ganztagschule Johanneum, Homburg
---------------------	--

### Berufserfahrung

---

seit 10/2013	<b>BASF SE, Ludwigshafen</b> Laborleiter Biological & Effect Systems Research Formulation Hybrid Systems (GVM/F)
--------------	--

### Praktika

---

01/2009 bis 09/2009	<b>Heidelberger Druckmaschinen AG, Heidelberg</b> Diplomand F & E („Pre-Development“), Oberflächenchemie / -analytik
04/2008 bis 08/2008	<b>Heidelberger Druckmaschinen AG, Heidelberg</b> Werkstudent F & E („Pre-Development“), Oberflächenchemie / -analytik
06/2004 bis 04/2005	<b>Mecadi GmbH, Homburg</b> Hilfskraft im Bereich Polymersynthese und Membran-Permeationsmessung

## LEBENS LAUF DES AUTORS (FORTSETZUNG)

---

### Weitere Tätigkeiten

---

- 12/2005 bis 04/2008      **Technische Universität Kaiserslautern**  
Studium Integrale: Wissenschaftliche Hilfskraft  
(Layout und Grafikdesign, Pflegen der Website, etc.)
- 05/2006 bis 07/2006      **Technische Universität Kaiserslautern**  
Lehrstuhl für physikalische Chemie:  
Wissenschaftliche Hilfskraft  
Erstellung von Skripten mittels *Mathematica*

### Auslandserfahrung

---

- 12/2012 bis 05/2013      **BASF South East Asia Pte Ltd., Singapur**  
„Explore-Together“-Forschungspraktikum,  
Bereich Organic Electronics
- 08/2008 bis 12/2008      **University of Edinburgh, United Kingdom**  
Department of Chemistry, Betreuer: Dr. Philip Bailey  
Forschungsprojekt: *Approach on the synthesis of novel  
soft scorpionate ligands and their transition metal complexes  
from (N,N)-dimethylaminotris(methimazolyl)borate*

### Zusatzqualifikationen

---

- seit 2013      **GDCh e. V.**  
Geprüfter Projektmanager Wirtschaftschemie
- seit 2012      **Fachbereich Chemie der TU Kaiserslautern**  
Betreuung des MAS-NMR-Spektrometers
- seit 2012      **SF+**  
Mentor für Studentinnen und Studenten
- 2011      **DAAD**  
Teilnehmer als Betreuer am Projekt RISE

## LEBENSLAUF DES AUTORS (FORTSETZUNG)

---

### Auszeichnungen und Stipendien

---

11/2004 bis 10/13	<b>Konrad-Adenauer-Stiftung e. V.</b> Promotions- und Studienstipendiat
10/2010	<b>Einstein-Stiftung</b> Teilnahme an der Falling Walls Conference, Berlin
04/2010	<b>Sparkassenstiftung Kaiserslautern e. V.</b> Diplompreis
09/2009	<b>Prof. Dr. Drs. h.c. A. Steinhof-Stiftung</b> Diplompreis
08/2009	<b>Freundeskreis der TU Kaiserslautern e. V.</b> Preis für die beste Wissenschaftsreportage
06/2009	<b>59. Nobel Laureate Congress</b> Teilnahme am Nobelpreisträgertreffen für Chemie, Lindau

### Sprachen

---

Deutsch	Muttersprache
Englisch	verhandlungssicher (GERR C1+)
Französisch	fließend (GERR C1)