

Diversitätsorientierte Synthese von 3,10-Diaryl- phenothiazinen

**Konformative Feinjustierung von elektronischen Eigenschaften
im Grund- und angeregten Zustand**

Inaugural-Dissertation

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

Laura Mayer
aus Bruchsal

Düsseldorf, August 2022

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

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

Referent: Prof. Dr. *Thomas J. J. Müller*
Korreferent: PD Dr. *Klaus Schaper*

Tag der mündlichen Prüfung: 19.08.2022

Die hier vorgelegte Arbeit habe ich eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, den 19. August 2022

(Laura Mayer)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2017 bis August 2022 am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Leitung von Prof. Dr. *Thomas J. J. Müller* angefertigt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert beziehungsweise zur Publikation vorbereitet oder durch Poster bei wissenschaftlichen Tagungen präsentiert:

Publikationen:

- [3] L. Mayer, T. J. J. Müller, *3,10-Diaryl Phenothiazines – One-pot Synthesis and Conformational Tuning of Ground and Excited State Electronics*. *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 2021, 3516-3527, DOI: 10.1002/ejoc.202100659.
- [2] L. Mayer, R. Kohlbecher, T. J. J. Müller, *Concatenating Suzuki Arylation and Buchwald–Hartwig Amination by A Sequentially Pd-Catalyzed One-Pot Process – Consecutive Three-Component Synthesis of C,N-Diarylated Heterocycles*. *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 15130-15134, DOI: 10.1002/chem.202003837.
- [1] L. Mayer, L. May, T. J. J. Müller, *The interplay of conformations and electronic properties in N-aryl phenothiazines*. *Org. Chem. Front.* **2020**, 7, 1206-1217, DOI: 10.1039/D0QO00182A. **(cover picture) (highlighted in *The ISHC-Bulletins Issue 49*)**

Darüber hinaus erschien folgende Publikation, die jedoch nicht direkt Teil der vorliegenden Arbeit sind:

- [1] M. Elek, M. Dubiel, L. Mayer, A. Zivkovic, T. J. J. Müller, H. Stark, *BOPPY-based novel fluorescent dopamine D2 and D3 receptor ligands*. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2022**, 59, 128573, DOI: 10.1016/j.bmcl.2022.128573.

Betreute Bachelorarbeiten

Zwei Bachelorarbeiten wurden basierend auf den der vorliegenden Arbeit zugrundeliegenden Promotionsstudien von mir konzipiert und betreut. Die Betreuung belief sich jeweils auf die Anleitung zum praktischen Arbeiten und die Unterstützung bei der Interpretation der Ergebnisse.

- [2] F. Brölsch, Bachelorarbeit, *Sequenzielle Mehrkomponentensynthese und photophysikalische Eigenschaften von Donor-Acceptor-substituierten Diarylphenothiazinen*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2020**.
- [1] R. Kohlbecher, Bachelorarbeit, *Sequenziell-Palladium-katalysierte Mehrkomponentensynthese von 1,5-Di(hetero)arylindolen*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2019**.

Teilnahme an Fachtagungen

- [1] *Natural products and analogs against therapy-resistant tumours and microorganisms*, Symposium GRK 2158, **2020**, Düsseldorf, Deutschland. (**chairman**)

Posterpräsentationen auf Fachtagungen:

- [7] *One-pot Sequentially Pd-catalyzed Suzuki-Buchwald-Hartwig Coupling – Consecutive Three-component Synthesis of Functional Heterocycles*, L. Mayer, R. Kohlbecher, T. J. J. Müller, *20th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Chemistry*, **2019**, Heidelberg, Deutschland. (**Preis für das beste Poster**)
- [6] *Diversity-oriented Synthesis of Diaryl Substituted Heterocycles via Sequential Palladium Catalysis*, L. Mayer, R. Kohlbecher, T. J. J. Müller, *21st European Symposium on Organic Chemistry*, **2019**, Wien, Österreich.
- [5] *One-pot Synthesis of Diaryl Substituted Heterocycles Employing Sequentially Pd-catalyzed Suzuki and Buchwald-Hartwig Coupling*, L. Mayer, R. Kohlbecher, T. J. J. Müller, *17th Ferrocene Colloquium*, **2019**, Rostock, Deutschland.
- [4] *Sequentially Pd-catalyzed One-pot Synthesis and Characterization of 3,10-Diaryl Phenothiazines*, L. Mayer, T. J. J. Müller, *ORCHEM 2018*, **2018**, Berlin, Deutschland.
- [3] *Diversity-oriented Three-component Synthesis of 3,10-Diaryl Phenothiazines via Sequential Palladium Catalysis*, L. Mayer, T. J. J. Müller, *7th International Conference on Multicomponent Reactions and Related Chemistry*, **2018**, Düsseldorf, Deutschland.
- [2] *Synthesis and Characterization of N-Aryl Phenothiazines*, L. Mayer, T. J. J. Müller, *13. Fachtagung über Iminiumsalze*, **2017**, Goslar, Deutschland.
- [1] *Synthesis and Characterization of N-Aryl Phenothiazines*, L. Mayer, T. J. J. Müller, *22nd International Krutyn Summer School*, **2017**, Krutyn, Polen.

EIGENBETEILIGUNG

Teile der Ergebnisse aus **3.3 Synthese von 3,10-Diarylphenothiazinen** und **4 Anhang** wurden bereits in einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift veröffentlicht (L. Mayer, R. Kohlbecher, T. J. J. Müller, *Concatenating Suzuki Arylation and Buchwald–Hartwig Amination by A Sequentially Pd-Catalyzed One-Pot Process – Consecutive Three-Component Synthesis of C,N-Diarylated Heterocycles*. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 15130-15134, DOI: 10.1002/chem.202003837).

Prof. Dr. *Thomas J. J. Müller* hat das thematische Vorgehen allzeit begleitet und das Konzept für die Veröffentlichung formuliert. Die synthetische Ausarbeitung sowie die erste Anfertigung des Manuskriptes erfolgten durch mich. Die synthetischen Arbeiten wurden von *Regina Kohlbecher* unter meiner Anleitung im Rahmen einer Bachelorarbeit unterstützt (Synthese der Verbindungen **7a–n**). Die folgenden Schemata, Tabellen und Abbildungen sind inhaltlich bereits in englischer Sprache veröffentlicht und wurden für die Verwendung in dieser Arbeit teilweise erheblich verändert und in die deutsche Sprache übersetzt:

Schemata:

Schema 21: Synthese von 3,10-Diarylphenothiazinen **4a–y** mittels der sequenziell katalysierten *Suzuki-Kupplungs-Buchwald-Hartwig-Aminierungssequenz*.

Schema 22: Synthese von 3,10-Di(hetero)arylphenothiazinen **4z–ah** mittels der sequenziell katalysierten *Suzuki-Kupplungs-Buchwald-Hartwig-Aminierungssequenz*.

Schema 32: Synthese von 3,9-Diarylcarbazolen **6** mittels der sequenziell katalysierten *Suzuki-Kupplungs-Buchwald-Hartwig-Aminierungssequenz*.

Schema 33: Synthese von 1,5-Diarylindolen **7** mittels der sequenziell katalysierten *Suzuki-Kupplungs-Buchwald-Hartwig-Aminierungssequenz*.

Abbildung:

Abbildung 109: C,N-Di(hetero)arylierte Indole und Carbazole mit beachtlicher krebshemmender Aktivität.

Teile der Ergebnisse aus **3.3 Synthese von 3,10-Diarylphenothiazinen**, **3.4 Strukturaufklärung der 3,10-Diarylphenothiazine** und **3.5 Elektronische Eigenschaften der 3,10-Diarylphenothiazine** wurden bereits in einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift veröffentlicht (L. Mayer, T. J. J. Müller, *3,10-Diaryl Phenothiazines – One-pot Synthesis and Conformational Tuning of Ground and Excited State Electronics*. *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 2021, 3516-3527, DOI: 10.1002/ejoc.202100659).

Prof. Dr. *Thomas J. J. Müller* hat das thematische Vorgehen allzeit begleitet und das Konzept für die Veröffentlichung formuliert. Die synthetische, elektrochemische, photophysikalische und quantenchemische Ausarbeitung sowie die erste Niederschrift des Manuskriptes erfolgten durch mich. Die folgenden Schemata, Tabellen und Abbildungen sind inhaltlich bereits in englischer Sprache veröffentlicht und wurden für die Verwendung in dieser Arbeit teilweise erheblich verändert und in die deutsche Sprache übersetzt:

Schema:

Schema 21: Synthese von 3,10-Diarylphenothiazinen **4a–y** mittels der sequenziell katalysierten *Suzuki-Kupplungs-Buchwald-Hartwig-Aminierungssequenz*.

Abbildungen:

Abbildung 24: Absorptions- und Emissionsverhalten der 3,10-Diarylphenothiazine **4c**, **4h**, **4m**, **4r** und **4w** (v.l.n.r) (aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 298\text{ K}$, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5}\text{ M}$, $\lambda_{exc} = 365\text{ nm}$).

Abbildung 26: UV/Vis-Absorptionsspektren der 3,10-Diarylphenothiazine **4c**, **4h**, **4m**, **4r** und **4w** in Abhängigkeit des Arylsubstituenten in Position 3 (aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 298\text{ K}$, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5}\text{ M}$).

Abbildung 27: Auftragung der Absorptionsmaxima $\tilde{\nu}_{max,abs}$ ($\tilde{\nu}_{max,abs} = -2630\text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^- + 30055\text{ cm}^{-1}$ ($R^2 = 0.875$)) und Emissionsmaxima $\tilde{\nu}_{max,em}$ ($\tilde{\nu}_{max,em} = -2650\text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^- + 21625\text{ cm}^{-1}$ ($R^2 = 0.994$)) der 3,10-Diarylphenothiazine **4h**, **4m**, **4r** und **4w** gegen die *Hammett*-Parameter σ_p^- .

Abbildung 28: Auftragung der relativen Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F der 3,10-Diarylphenothiazine **4h**, **4m**, **4r** und **4w** gegen die *Hammett*-Parameter σ_p^- ($\Phi_F = 0.315 \cdot \sigma_p^- + 0.203$ ($R^2 = 0.998$)).

Abbildung 32: Oben: Charge-Transfer-Charakter des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs der Verbindungen **4c**, **4h**, **4m**, **4r** und **4w** veranschaulicht anhand der Differenzen der Koeffizientendichten von HOMO und LUMO (rot = Abnahme der Koeffizientendichte; blau = Zunahme der Koeffizientendichte (PBE1hPBE/6-311++G**, PCM CH₂Cl₂, Isflächenwert bei 0.005 a.u.)); Unten: Grundzustandsdipolmomente $\vec{\mu}_G$ der Verbindungen **4c**, **4h**, **4m**, **4r** und **4w** (Pfeil von negativer Ladung zu positiver, PBE1hPBE/6-311++G**, PCM CH₂Cl₂).

Abbildung 34: Ausgewählte *Kohn-Sham*-Grenzmolekülorbitale (HOMO, LUMO und LUMO+1) und Grenzorbitalenergien der 3,10-Diarylphenothiazine **4c**, **4m** und **4w** (PBE1hPBE/6-311++G**, PCM CH₂Cl₂, Isflächenwert bei 0.04 a.u.).

Abbildung 43: Vergleich der normierten UV/Vis-Absorptions- (aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 298\text{ K}$, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5}\text{ M}$, durchgezogene Linien) und Emissionsspektren (aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 298\text{ K}$, $c(\mathbf{4}) = 10^{-7}\text{ M}$, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5}\text{ M}$ für Verbindung **4n** and **4o**. $\lambda_{exc} = 360\text{ nm}$, gestrichelte Linie) der 3,10-Diarylphenothiazine **4k–o** in Abhängigkeit des Arylsubstituenten in Position 10.

Tabellen

Tabelle 3: Elektrochemische Daten der *para*-arylsubstituierten 3,10-Diarylphenothiazine **4a–aa**.

Tabelle 1: Elektrochemische Daten der (hetero)arylsubstituierten 3,10-Diarylphenothiazine **4ab–ah**.

Tabelle 5: Photophysikalische Daten der *para*-arylsubstituierten 3,10-Diarylphenothiazine **4a–aa**.

Tabelle 6: TD-DFT-Berechnungen der Absorptionsmaxima der 3,10-Diarylphenothiazine **4c**, **4h**, **4m**, **4r** und **4w** (PBEh1PBE /6-311++G**, PCM CH₂Cl₂).

Tabelle 9: TD-DFT-Berechnungen der Absorptionsmaxima der 3,10-Diarylphenothiazine **4k–o** (PBEh1PBE/6-311++G**, PCM CH₂Cl₂).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich in den Jahren meiner Promotion begleitet haben. Mit eurer Unterstützung – sowohl fachlich als auch moralisch – hat jeder von euch einen Teil zu dieser Arbeit beigetragen. Vielen Dank dafür!

Im Einzelnen möchte ich mich zunächst bei meinem Doktorvater Prof. Dr. *Thomas J. J. Müller* bedanken. Die interessante Thematik sowie die mir eingeräumte Freiheit bei der Verfolgung eigener Ideen gab mir die Möglichkeit mich persönlich sowie fachlich weiterzubilden. Darüber hinaus konnte ich durch die Aufnahme in den Arbeitskreis meine Begeisterung für die wissenschaftliche Forschung weiter festigen. Danke dafür!

PD Dr. *Klaus Schaper* gebührt der Dank für die Übernahme des Zweitgutachtens sowie für seine Hilfsbereitschaft in allen Belangen und seine stets unterhaltsame Plauderbereitschaft. In diesem Sinne - Halt die Ohren steif!

Des Weiteren möchte ich allen Festangestellten für ihre Unterstützung im Laboralltag und für die Übernahme der analytischen Messungen und organisatorischen Angelegenheiten danken. Insbesondere danke ich *Heidi Webers* – Ohne dich wäre der Lehrstuhl aufgeschmissen! Besonders möchte ich auch meinem Namensvetter Dr. *Bernhard Mayer* für die regen wissenschaftlichen Diskussionen und Anregungen danken – Genießen Sie Ihren wohlverdienten Ruhestand!

Meine Zeit am *AK Müller* war geprägt von vielen großartigen Menschen. Danke für die konstruktiven Diskussionen und Albernheiten, sei es über wissenschaftlichen Themen oder die kleinen Dinge im Leben. Zu viele lustige Momente und Erlebnisse haben meine Promotion zu einem unvergesslichen Lebensabschnitt gemacht. Verzeiht mir daher, dass ich auf große Worte verzichte (vielleicht auch besser so)!

In diesem Sinne in guter alter Manier - Danke euch für die schöne Zeit!

Zu guter Letzt möchte ich von Herzen meiner Familie und meinen Freunden danken – Eure Unterstützung in jeglichen Lebenslagen hat mich dort hingebacht, wo ich heute stehe!

Der größte Dank gebührt jedoch „*Bildungstv!*“ *Nasrin*, *Felix* und *Tobi* ohne euren grenzenlosen moralischen Beistand und eure stets offenen Ohren wäre diese Arbeit niemals zustande gekommen. Verzeiht mir, dass ich die letzten Jahre euer Chemiewissen gegen euren Willen erweitert habe!

Euch allen ist diese Arbeit gewidmet – Viel Spaß beim Lesen!

Inhaltsverzeichnis

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	III
1 ZUSAMMENFASSUNG UND ABSTRACT	1
1.1 Zusammenfassung	1
1.2 Abstract	5
2 EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	9
3 ALLGEMEINER TEIL	12
3.1 Phenothiazine	12
3.1.1 Synthese von Phenothiazinen	14
3.1.2 Anwendungsgebiete von Phenothiazinen	17
3.2 Synthesestrategie	22
3.2.1 Suzuki-Kupplung.....	25
3.2.2 Buchwald-Hartwig-Aminierung	26
3.3 Synthese von 3,10-Diarylphenothiazinen	28
3.3.1 Dargestellte Verbindungen	33
3.4 Strukturaufklärung der 3,10-Diarylphenothiazine	36
3.5 Elektronische Eigenschaften der 3,10-Diarylphenothiazine	43
3.5.1 Quantitative Beschreibungsmöglichkeiten von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen.....	43
3.5.2 Cyclovoltammetrie ^[204-207]	46
3.5.3 Elektrochemische Eigenschaften der 3,10-Diarylphenothiazine	51
3.5.4 Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie ^[230-233]	64
3.5.5 Photophysikalische Eigenschaften der 3,10-Diarylphenothiazine.....	67
3.5.6 Multifunktionale Materialien ^[253-254]	105
3.6 Fazit und Ausblick zu den 3,10-Diarylphenothiazinen	140
3.7 Synthese von 3,7,10-Triarylphenothiazinen	143
3.8 Strukturaufklärung der 3,7,10-Triarylphenothiazine	147
3.9 Elektronische Eigenschaften der 3,7,10-Triarylphenothiazine	151
3.9.1 Elektrochemische Eigenschaften der 3,7,10-Triarylphenothiazine	151
3.9.2 Photophysikalische Eigenschaften der 3,7,10-Triarylphenothiazine.....	153
3.10 Fazit und Ausblick zu den 3,7,10-Triarylphenothiazinen	161
4 ANHANG	163
4.1 Synthese von 3,9-Diarylcarbazolen und 1,5-Diarylindolen	165
5 EXPERIMENTELLER TEIL	168
5.1 Allgemeine Angaben zu Versuchsbedingungen und analytischen Methoden	
.....	168

5.2	Synthese von Startmaterialien	170
5.3	Synthese von 3,10-Diarylphenothiazinen 4	174
5.3.1	Allgemeine Synthesevorschrift (AS1) und experimentelle Daten	174
1.1.1	Spektroskopische Daten	182
5.4	Synthese von 3,7,10-Triarylphenothiazinen 5	216
5.4.1	Allgemeine Synthesevorschrift (AS2) und experimentelle Daten	216
5.4.2	Spektroskopische Daten	218
5.5	Synthese von 3,9-Diarylcarbazolen 6.....	222
5.5.1	Allgemeine Synthesevorschrift (AS3) und experimentelle Daten	222
5.5.3	Spektroskopische Daten	224
5.6	Synthese von 1,5-Diarylindolen 7	230
5.6.1	Allgemeine Synthesevorschrift (AS4) und experimentelle Daten	230
5.6.2	Spektroskopische Daten	234
5.7	Daten der quantenchemischen Berechnungen.....	249
5.8	NMR-Spektren der unveröffentlichten Verbindungen.....	251
6	MOLEKÜLVERZEICHNIS.....	VIII
7	LITERATURVERZEICHNIS	XV

Abkürzungsverzeichnis

[]	katalytische Mengen
<i>a</i>	Radius der Lösungsmittelkavität
<i>A</i>	Elektrodenoberfläche oder Absorption
A	Akzeptor (<i>acceptor</i>)
abs	Absorption
Ac	Acetylgruppe
Acc	Akzeptor (<i>acceptor</i>)
ACQ	aggregationsbedingten Löschung (<i>aggregation caused quenching</i>)
AIDF	aggregationsinduzierte verzögerte Fluoreszenz (<i>aggregation-induced delayed fluorescence</i>)
AIE	aggregationsinduzierte Emission (<i>aggregation-induced emission</i>)
AIEE	aggregationsinduzierte verstärkte Emission (<i>aggregation-induced enhanced emission</i>)
Äq.	Äquivalente
a.u.	willkürliche Einheit (<i>arbitrary units</i>)
ber.	Berechnet
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonylgruppe
Bu	Butylgruppe
<i>c</i>	Konzentration oder Lichtgeschwindigkeit
CIE	Internationale Beleuchtungskommission (<i>Commission Internationale de l'Éclairage</i>)
CIEE	kristallinduzierte Emissionsverstärkung (<i>crystal-induced emission enhancement</i>)
COSY	<i>correlation spectroscopy</i> (2D-NMR-Experiment)
COVID-19	Coronavirus-Krankheit-2019 (<i>coronavirus disease 2019</i>)
Cp	Cyclopentadienylgruppe
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienylgruppe
CT	Ladungstransfer (<i>charge-transfer</i>)
Cy	Cyclohexan
<i>d</i>	Schichtdicke
D	Donor (<i>donor</i>)
<i>D</i>	CT-Länge zwischen den Schwerpunkten von Loch und Elektron
dba	Dibenzylidenaceton
DEPT	<i>distortionless enhancement by polarisation transfer</i> (NMR-Experiment)
DFT	Dichtefunktionaltheorie (<i>density functional theory</i>)

D_i	Diffusionskoeffizient
DME	Ethylenglycoldimethylether
DMSO	Dimethylsulfochoxid
DNA	Desoxyribonukleinsäure (<i>deoxyribonucleic acid</i>)
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphano)ferrocen
DSSC	farbstoffsensibilisierte Solarzelle (<i>dye-sensitized solar cell</i>)
E	Energie oder Potential
E_{0-0}	Energiedifferenz zwischen dem schwingungsrelaxierten S_0 - und S_1 -Zustand
EA	Elementaranalyse
EI	Elektronenstoßionisation (Massenspektrometrie)
em	Emission
EQE	externe Quanteneffizienz (<i>external quantum efficiency</i>)
Et	Ethylgruppe
<i>et al.</i>	und andere (<i>et alii</i>)
exc	Anregung (<i>excitation</i>)
f	Oszillatorstärke
F	<i>Faraday</i> -Konstante
FDA	US-Behörde für Lebens- und Arzneimittel (<i>U.S. Food and Drug Administration</i>)
FI	Fluoreszenz
FMO	Grenzmolekülorbital (<i>frontier molecule orbital</i>)
gef.	gefunden
GIAO	<i>gauge-independent atomic orbital</i>
ges.	gesättigt
h	<i>Plancksches</i> Wirkungsquantum
HOMO	höchste besetzte Molekülorbital (<i>highest occupied molecular orbital</i>)
HONTO	höchste besetzte natürliche Übergangorbital (<i>highest occupied natural transition orbital</i>)
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (<i>high performance liquid chromatography</i>)
HPS	Hexaphenylsilol
HR	hochauflösend (<i>high resolution</i>)
HSQC	<i>heteronuclear single quantum coherence</i> (2D-NMR-Experiment)
HTM	lochtransportierendes Material (<i>hole transporting material</i>)
i	Stromfluss
I	Lichtintensität
IC	interne Konversion (<i>internal conversion</i>)

IEF	Integralgleichungsformalismus (<i>integral equation formalism</i>)
IQE	interne Quanteneffizienz (<i>internal quantum efficiency</i>)
IR	Infrarot
ISC	Interkombination (<i>intersystem crossing</i>)
IUPAC	Internationale Union für reine und angewandte Chemie (<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
j	Stromdichte
nJ	Kopplungskonstante über n Bindungen
k	Geschwindigkeitskonstante oder allgemeine Konstante
K	Gleichgewichtskonstante
K_{SEM}	Semichinonbildungskonstante
L	Ligand
LE	lokal angeregt (<i>locally excited</i>)
LFER	lineare freie-Energie-Beziehung (<i>linear free energy relationship</i>)
LUMO	niedrigste unbesetzte Molekülorbital (<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
LUMO	niedrigste unbesetzte natürliche Übergangorbital (<i>lowest unoccupied natural transition Orbital</i>)
LW	lange Wellenlänge (<i>long-wavelength</i>)
m	Multipllett
m	<i>meta</i> (Präfix)
M	molar (mol/L)
MCL	Mechanolumineszenz (<i>mechanochromic luminescence</i>)
MCR	Multikomponentenreaktion (<i>multi-component reaction</i>)
Me	Methylgruppe
MS	Massenspektrometrie
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
N	Anzahl
n	unverzweigt
n	Brechungsindex
N_A	Avogadro-Konstante
NIMAG	Anzahl von imaginären/negativen Frequenzen (<i>number of imaginary frequencies</i>)
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (<i>nuclear magnetic resonance</i>)
NTO	natürliches Übergangorbital (<i>natural transition orbital</i>)
o	<i>ortho</i> (Präfix)
OFET	Organischer Feldeffekttransistor (<i>organic field effect transistor</i>)
OLED	Organische Leuchtdiode (<i>organic light-emitting diode</i>)

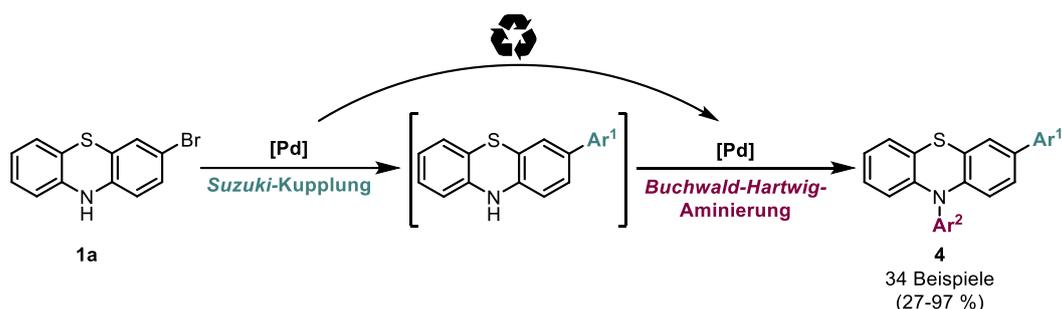
OSC	Organische Solarzellen (<i>organic solar cells</i>)
ox	Oxidation
<i>p</i>	<i>para</i> (Präfix)
PBE	Hybridfunktional nach <i>Perdew, Burke und Ernzerhof</i>
PCE	Leistungsumwandlungseffizienz (<i>power conversion efficiency</i>)
PCM	Modell des polarisierbaren Kontinuums (<i>polarizable continuum model</i>)
Ph	Phosphoreszenz
pK_s	negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante
PL	Photolumineszenz
PMMA	Polymethylmethacrylat
PTZ	Phenothiazin
PXRD	Röntgenpulverdiffraktometrie (<i>powder X-ray diffraction</i>)
quart	quartär
R	Rest
<i>R</i>	universelle Gaskonstante
R^2	Bestimmtheitsmaß
red	Reduktion
RFID	Identifizierung mit Hilfe elektromagnetischer Wellen (Technologie für Sender-Empfänger-Systeme) (<i>radio-frequency identification</i>)
RIM	Einschränkung der intramolekularen Bewegungen (<i>restriction of intramolecular motions</i>)
<i>S</i>	schwingungsrelaxierter Singulettzustand
<i>S*</i>	elektronisch angeregter, nicht schwingungsrelaxierter Singulettzustand
SARS-CoV-2	Schweres akutes Atemwegssyndrom-Coronavirus Typ 2 (<i>severe acute respiratory syndrome coronavirus type 2</i>)
sh	Schulter (<i>shoulder</i>)
SMD	Variante des Kontinuum-Solvationsmodell (<i>solvation model density</i>)
Smp.	Schmelzpunkt
SPhos	2-Dicyclohexylphosphano-2',6'-dimethoxybiphenyl
S_r	Überlappung von Loch und Elektron
<i>SW</i>	kurze Wellenlänge (<i>short-wavelength</i>)
<i>t</i>	tertiär (Präfix)
<i>T</i>	Temperatur
TCSPC	zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung (<i>time-correlated single photon counting</i>)
TADF	thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (<i>thermally activated delayed fluorescence</i>)

TBAB	Tetrabutylammoniumbromid
<i>tert</i>	tertiär (Präfix)
Tf	Triflylgruppe
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TICT	verdrehter intramolekularer Ladungstransfer (<i>twisted intramolecular charge transfer</i>)
Tol	Toluol
TPE	Tetraphenylethen
TRZ	2,4-Diphenyl-1,3,5-triazinrest
uPBEh1PBE	<i>unrestricted</i> PBEh1PBE
UV	ultraviolette Strahlung (190–380 nm)
v	Vorschubgeschwindigkeit
Vis	sichtbares Licht (380–800 nm) (<i>visible light</i>)
α	Durchtrittsfaktor oder Relais-Koeffizienten
δ	chemische Verschiebung
Δ	Differenz oder Erwärmen
Δf	Orientierungspolarisierbarkeit
ΔG	freie Enthalpie
$\Delta\tilde{\nu}$	<i>Stokes</i> -Verschiebung
ε	Absorptionskoeffizient
ε_0	Permittivitätskonstante im Vakuum
ε_r	Permittivität
θ	Faltungswinkel
λ	Wellenlänge
μ	Dipolmoment oder Übergangsdipolmoment
ν	Frequenz
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
ρ	Reaktionskonstante oder Dichteverteilung von Loch bzw. Elektron
σ	Substituentenparameter
τ	Fluoreszenzlebensdauer
τ_p	Phosphoreszenzlebensdauer
Φ_F	Fluoreszenzquantenausbeute

1 Zusammenfassung und Abstract

1.1 Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit der Konzeptionierung neuer Synthesestrategien zum effizienten und diversitätsorientierten Aufbau von *C,N*-diarylsubstituierten Heterocyclen. Die Entwicklung der *Suzuki-Kupplungs-Buchwald-Hartwig-Aminierungssequenz* ermöglicht erstmalig einen schnellen und modularen Zugang zu 3,10-Diarylphenothiazinen im Sinne der „Idealen Synthese“ und kombiniert die Konzepte der Multikomponentenreaktion und sequenziellen Katalyse (Schema 1).



Schema 1: Synthese von 3,10-Diarylphenothiazinen **4** mittels der sequenziell katalysierten *Suzuki-Kupplungs-Buchwald-Hartwig-Aminierungssequenz*.

Ausgehend vom einfach bromierten 10*H*-Phenothiazin **1a** kann durch Variation der Arylboronsäure(ester) sowie der Arylbromide eine breite Substanzbibliothek bestehend aus 34 verschiedenen 3,10-Diarylphenothiazinen **4** in moderaten bis sehr guten Ausbeuten aufgebaut werden. Die Synthesestrategie ermöglicht eine einfache Modifizierung der Substituenten und erlaubt eine hohe Toleranz an funktionellen Gruppen.

Neben der Etablierung dieser neuartigen sequenziellen Multikomponentenreaktion lag der Fokus auf der systematischen Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften der Zielmoleküle, um signifikante Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zu erarbeiten. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf den Einfluss der Molekülstruktur sowie den elektronischen Charakter der funktionellen Gruppen gelegt. Für ein umfassendes Verständnis wurden die experimentellen Ergebnisse durch quantenchemische Rechnungen untermauert.

Durch die einzigartige schmetterlingsähnliche Struktur des Phenothiazingrundgerüsts können die *N*-Arylsubstituenten zwei unterschiedliche Konformationen einnehmen, die aufgrund der niedrigen Inversionsbarriere ineinander umgewandelt werden können. Mit Hilfe quantenchemischer Geometrieoptimierungen konnte die bevorzugte Konformation der dargestellten 3,10-Diarylphenothiazine **4** ermittelt werden und gezeigt werden, dass die Präferenz der *intra*- oder *extra*-Konformation mit der elektronischen Natur des entfernten *N*-Arylsubstituenten variiert.

In Anbetracht der starken Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Molekülstruktur kann ebenfalls anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren eine Vorhersage über die bevorzugte Konformation der 3,10-Diarylphenothiazine auf Basis von experimentellen Daten getroffen werden, welche im Einklang mit der theoretischen Konformationsanalyse stehen.

Die Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften zeigt, dass das reversible Redoxverhalten der 3,10-Diarylphenothiazine **4** von der *intra*-Konformation geprägt wird und in Abhängigkeit des Substitutionsmusters über einen breiten Potentialbereich feinabgestimmt werden kann. Dabei beeinflussen die entfernten *para*-Arylsubstituenten in Position 3 (R^1) und 10 (R^2) das erste Oxidationspotential unabhängig voneinander, wodurch eine multilineare Korrelation mit den *Hammett*-Parametern $\sigma_p^+(R^1)$ und $\sigma_p(R^2)$ erzielt werden kann (Abbildung 1).

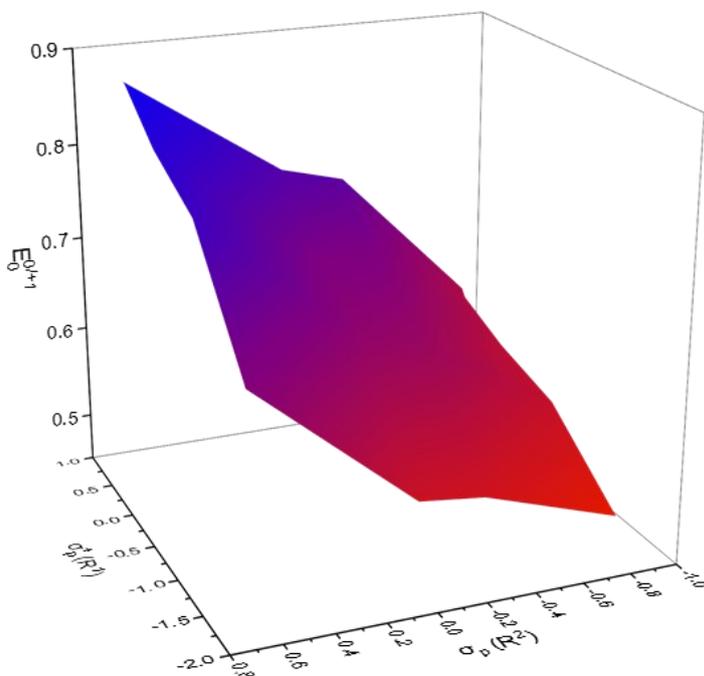


Abbildung 1: Auftragung der ersten Oxidationspotentiale $E_0^{0/+1}$ gegen die *Hammett*-Parameter $\sigma_p^+(R^1)$ und $\sigma_p(R^2)$ ($N = 20$; $E_0^{0/+1} = 0.074 \text{ V} \cdot \sigma_p^+(R^1) + 0.163 \text{ V} \cdot \sigma_p(R^2) + 0.718 \text{ V}$ ($R^2 = 0.962$)).

Diese dreidimensionale Struktur-Eigenschafts-Beziehung ermöglicht eine schnelle und semiempirische Vorhersage der ersten Oxidationspotentialen von 3,10-Diarylphenothiazinen in Abhängigkeit von ihrem Substitutionsmuster und ebnet damit den Weg zu einem rationalen Design von maßgeschneiderten 3,10-Diarylphenothiazinen mit einstellbaren elektrochemischen Eigenschaften.

Darüber hinaus wurden die dargestellten 3,10-Diarylphenothiazine **4** systematisch hinsichtlich ihrer photophysikalischen Eigenschaften mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht, um den Einfluss der Molekülstruktur sowie der elektronischen Natur der Substituenten auf das Absorptions- und Emissionsverhalten ableiten zu können.

So können die photophysikalischen Eigenschaften durch die grundlegende Konformationsänderung von der *intra*- in die *extra*-Konformation sowie durch den elektronischen Charakter der Substituenten feinabgestimmt werden. Die physikalisch-organische Untersuchung der experimentellen Daten ausgewählter Derivate ermöglicht die Erstellung semiquantitativer LFERs in Abhängigkeit des Substituenten R¹.

Die elektronische Natur des Arylsubstituenten R² übt hingegen lediglich indirekt, über die Präferenz der *intra*- oder *extra*-Konformation, Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften aus. *N*-akzeptorsubstituierte 3,10-Diarylphenothiazine weisen aufgrund der Existenz von zwei konformationsbedingten angeregten Zuständen ein wesentlich komplexeres Lumineszenzverhalten auf, welches sich im Auftreten einer dualen Emission manifestiert.

Anhand der Verbindungen **4e** und **4i** kann eindrucksvoll demonstriert werden, dass 3,10-Diarylphenothiazine mit konformativer Heterogenität vielversprechende Kandidaten in der Entwicklung von effizienten multifunktionalen Emittern darstellen (Abbildung 2). Aufgrund der Sensitivität gegenüber von physikalischen Umgebungsbedingungen wie beispielsweise Temperatur, Druck, *pH*-Wert sowie Lösungsmittelpolarität erweist sich diese Substanzklasse als ideale Materialien im Bereich der Sensorik. Darüber hinaus konnte auch das AIE-Verhalten tiefergehend untersucht werden.

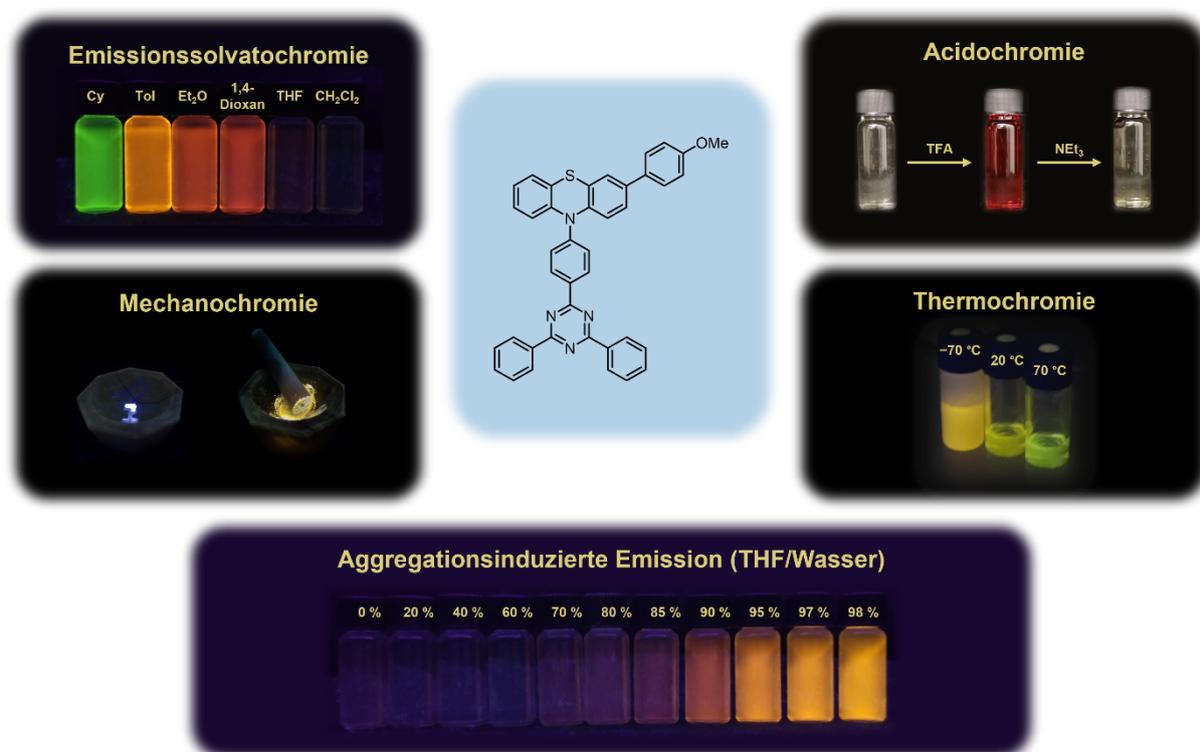
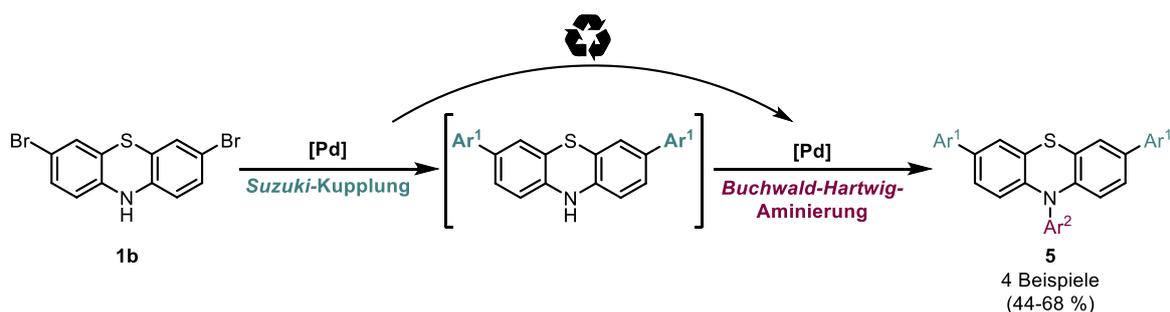


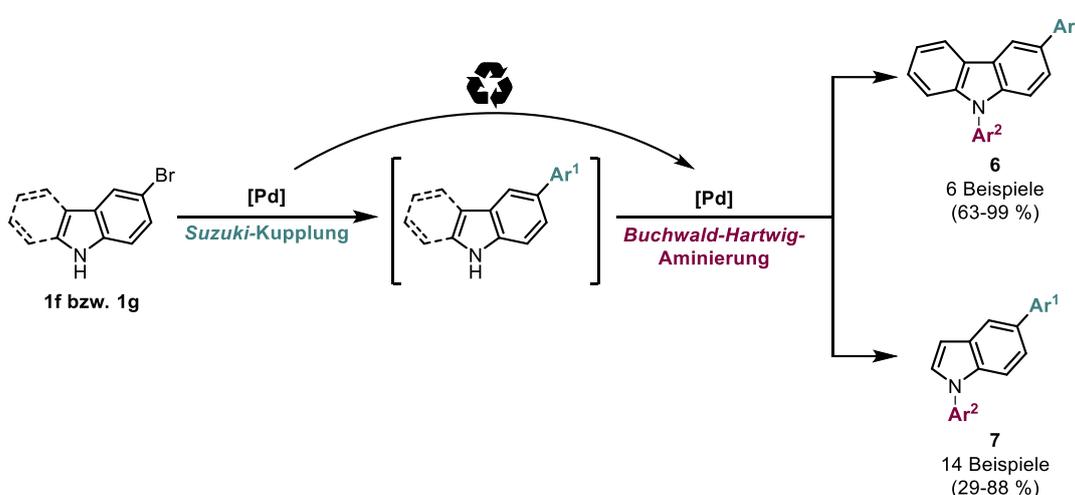
Abbildung 2: Emissionsverhalten des 3,10-Diarylphenothiazins **4i** in Abhängigkeit von Lösungsmittelpolarität, Druck, *pH*-Wert und Temperatur sowie von binären Lösungsmittelgemischen ($c(\mathbf{4}) = 10^{-5} \text{ M}$, $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$).

Des Weiteren konnte die etablierte Kupplungs-Aminierungssequenz erfolgreich um einen weiteren Syntheseschritt erweitert werden. Basierend auf den optimierten Bedingungen zur Darstellung von 3,10-Diarylphenothiazinen **4** konnte eine *Pseudo*-Vierkomponentensynthese entwickelt werden, die den modularen Aufbau von vier neuartigen symmetrischen 3,7,10-Triarylphenothiazinen **5** im Ein-Topf-Verfahren ermöglicht (Schema 2). Dabei konnten moderate bis gute Ausbeuten erzielt werden. Durch Untersuchungen der elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften konnte ein umfassendes Bild dieser Stoffklasse gewonnen werden, welche für ein tiefergehendes Verständnis durch quantenchemische Rechnungen untermauert wurden.



Schema 2: Synthese von 3,7,10-Triarylphenothiazinen **5** mittels der sequenziell katalysierten *Suzuki*-Kupplungs-*Buchwald-Hartwig*-Aminierungssequenz.

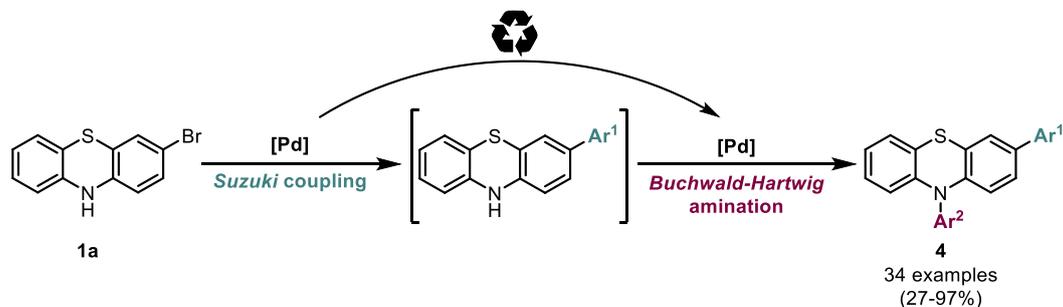
Ferner konnte durch die Variation des bromierten *C,N*-Heterocyclus die Vielseitigkeit der entwickelten Multikomponentenreaktion evaluiert werden. So ermöglicht der neuartige *Suzuki*-Kupplungs-*Buchwald-Hartwig*-Aminierungssequenz ebenfalls die schnelle und diversitätsorientierte Darstellung von di(hetero)arylierten Carbazolen und Indolen (Schema 3). In Anbetracht des breiten Angebots an kommerziell verfügbaren bzw. leicht zugänglichen Ausgangsmaterialien kann diese Methodik zum Aufbau weiterer Substanzbibliotheken mit potentiell interessanten biologisch aktiven und/oder funktionellen Materialien verwendet werden.



Schema 3: Synthese von 3,9-Diarylcarbazolen **6** und 1,5-Diarylindolen **7** mittels der sequenziell katalysierten *Suzuki*-Kupplungs-*Buchwald-Hartwig*-Aminierungssequenz.

1.2 Abstract

The present thesis deals with the design of new synthetic strategies for the efficient and diversity-oriented construction of *C,N* diaryl functionalized heterocycles. The development of this novel *Suzuki-coupling-Buchwald-Hartwig-amination* sequence provides a rapid and modular access to 3,10-diaryl phenothiazines in the sense of an "ideal synthesis" and combines the concepts of multicomponent reaction and sequential catalysis (Scheme 1).



Scheme 1: Sequentially Pd-catalyzed arylation-amination synthesis of 3,10-diaryl phenothiazines **4**.

A broad library of compounds consisting of 34 different 3,10-diarylphenothiazines **4** can be prepared in moderate to very good yields starting from 3-bromo-10*H*-phenothiazine (**1a**) by variation of the aryl boronic acid (ester) as well as the aryl bromide. Due to the easy modification of the substituent, a high tolerance of functional groups is possible.

In addition to the establishment of this novel sequential synthesis strategy, the focus was on the systematic characterization of the electronic properties of the target molecules to elaborate significant structure-property relationships. A particular attention was paid to the influence of the molecular structure as well as the electronic character of the functional groups. For a comprehensive understanding, the experimental results could be confirmed by quantum chemical calculations.

Due to the unique butterfly-like structure of the phenothiazine backbone, the *N*-aryl substituents can adopt two different conformations which can be converted into each other due to the low inversion barrier. Quantum chemical geometry optimizations were carried out to determine the preferred conformation of the synthesized 3,10 diaryl phenothiazines **4** and demonstrated that the preference of *intra*- or *extra*-conformation varies with the electronic nature of the remote *N*-aryl substituent.

Due to the strong dependence of the chemical shift on the molecular structure, a prediction of the preferred conformation of the 3,10-diaryl phenothiazines **4** can also be obtained from the ¹H NMR spectra based on experimental data which are consistent with the theoretical conformational analysis.

The study of the electrochemical properties indicates that the reversible redox behavior of the 3,10-diaryl phenothiazines **4** is influenced by the *intra*-conformation and can be tuned over a wide potential range depending on the substitution pattern. Herein, the remote *para*-aryl substituents in positions 3 (R^1) and 10 (R^2) affect the first oxidation potential independently of each other, allowing a multilinear correlation with the Hammett parameters $\sigma_p^+(R^1)$ and $\sigma_p(R^2)$ to be obtained (Figure 1).

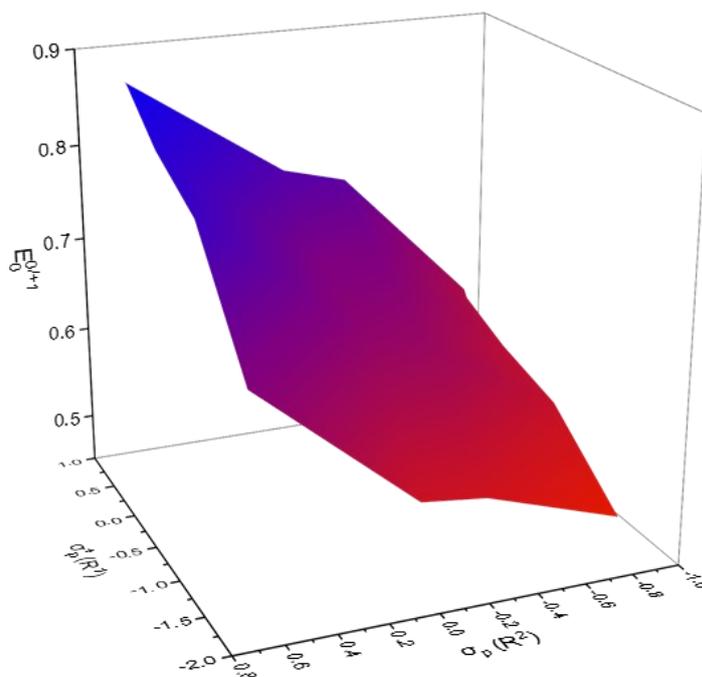


Figure 1: Three-dimensional correlation between the first oxidation potentials $E_0^{0/+1}$ and the *Hammett* parameters $\sigma_p^+(R^1)$ and $\sigma_p(R^2)$ ($N = 20$; $E_0^{0/+1} = 0.074 \text{ V} \cdot \sigma_p^+(R^1) + 0.163 \text{ V} \cdot \sigma_p(R^2) + 0.718 \text{ V}$ ($R^2 = 0.962$)).

This three-dimensional structure-property relationship enables a rapid and semiempirical prediction of the first oxidation potentials of 3,10-diaryl phenothiazines depending on the substitution pattern and opens new opportunities for a rational design of tailored 3,10-diaryl phenothiazines with tunable electrochemical properties.

Moreover, the synthesized 3,10-diaryl phenothiazines **4** were systematically investigated in terms of their photophysical properties by UV/Vis and fluorescence spectroscopy to deduce the influence of the molecular structure as well as the electronic nature of the substituents on the absorption and emission behavior.

The photophysical properties can be fine-tuned by the fundamental conformational change from *intra*- to *extra*-conformation and electronic influence of the substituents. The physical-organic treatment of the experimental data of a consanguineous series of this library allows establishing semiquantitative LFERs depending on the substituent R^1 .

In contrast, the electronic nature of the aryl substituent R^2 affects the photophysical properties only indirectly via the preference of *intra*- or *extra*-conformation. *N*-acceptor-substituted 3,10-diaryl phenothiazines exhibit a significantly more complex luminescence behavior due to the existence of two conformationally excited states which appears in the occurrence of dual emission.

Based on the measurements of compounds **4e** and **4i**, it can be impressively demonstrated that 3,10-diaryl phenothiazines with conformational heterogeneity are promising candidates in the development of efficient multifunctional emitters (Figure 2). This class of compounds proves that they are attractive materials in the field of sensor technology due to their sensitivity to physical environmental conditions, such as temperature, pressure, *pH* as well as solvent polarity. Furthermore, the AIE behavior could be investigated in more detail.

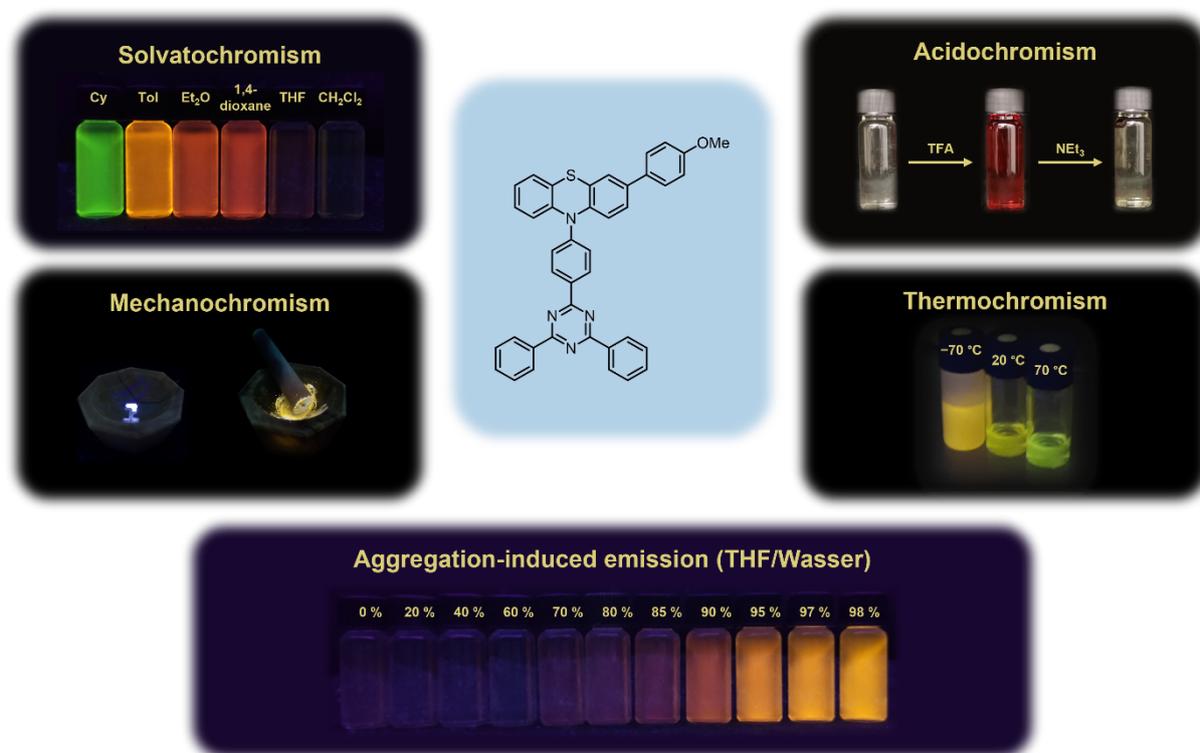
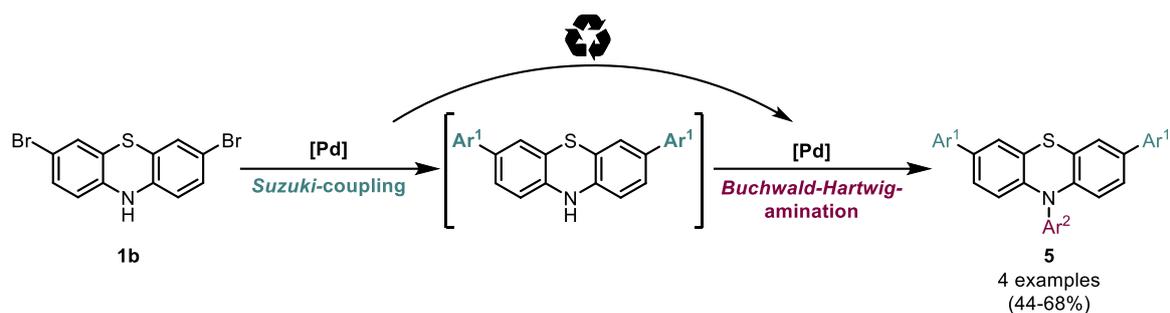


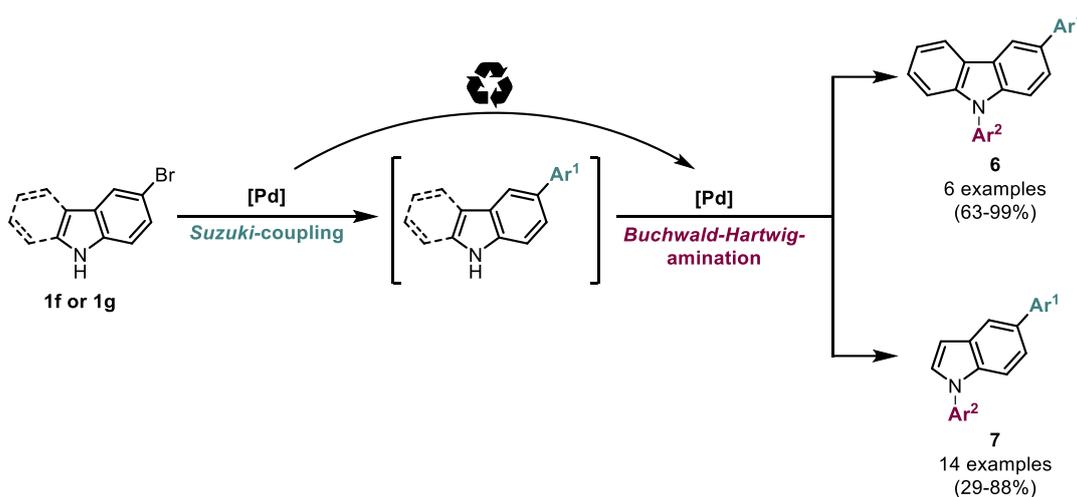
Figure 2: Emission behavior of 3,10-diaryl phenothiazine **4i** depending on solvent polarity, pressure, *pH*, temperature and binary solvent mixtures ($c(\mathbf{4}) = 10^{-5}$ M, $\lambda_{exc} = 365$ nm).

Furthermore, the established coupling-amination sequence was successfully extended by an additional synthetic step. Based on the optimized conditions for the preparation of 3,10-diaryl phenothiazines **4**, a *pseudo* four-component synthesis could be developed, allowing the modular construction of four novel symmetrical 3,7,10-triaryl phenothiazines **5** in a one-pot fashion (Scheme 2). Moderate to good yields were obtained. Investigations of the electrochemical and photophysical properties provided comprehensive insights into this class of compounds which were supported by quantum chemical calculations for a comprehensive understanding.



Scheme 2: Sequentially Pd-catalyzed arylation-amination synthesis of 3,7,10-triaryl phenothiazines **5**.

Furthermore, the variation of the brominated *C,N*-heterocycle allowed to evaluate the potential of the developed multicomponent reaction. Thus, the novel *Suzuki-coupling-Buchwald-Hartwig-amination* sequence enables the rapid and diversity-oriented preparation of di(hetero)arylated carbazoles and indoles (Scheme 3). Considering the wide range of commercially available or readily accessible starting materials, this methodology can be used to build further compound libraries with potentially interesting biologically active and/or functional materials.



Scheme 3: Sequentially Pd-catalyzed arylation-amination synthesis of 3,9-diaryl carbazoles **6** and 1,5-diaryl indoles **7**.

2 Einleitung und Aufgabenstellung

Licht ist für die Existenz und das Überleben von Menschen, Tieren und Pflanzen unverzichtbar und dient als Grundlage vieler neuen Technologien. So stellt Licht – neben der Verfügbarkeit von Wasser – als abiotischer Faktor einen unabdinglichen Bestandteil der Photosynthese dar. Die natürliche Photosynthese ist ein faszinierender und komplexer Mechanismus, der von der Natur über Milliarden von Jahren perfektioniert wurde. Es handelt sich dabei um biochemische Prozesse, bei denen Pflanzen, Algen und bestimmte Bakterien mithilfe von lichtabsorbierenden Farbstoffen wie Chlorophyll Lichtenergie in chemische Energie umwandeln. Diese Energie wird schließlich genutzt, um ausgehend von Kohlenstoffdioxid und Wasser organische Verbindungen aufzubauen. Die Photosynthese erzeugt Schätzungen zufolge jährlich mehr als 100 Milliarden Tonnen trockene Biomasse, was einer durchschnittlichen Energiespeicherrate von etwa 100 TW entspräche.^[1] Somit liefert die Photosynthese den größten Teil der Energie, welche die Biosphäre antreibt, und beeinflusst über fossile Brennstoffe – Millionen Jahre alte gespeicherte Sonnenenergie – letztlich auch das menschliche Leben maßgeblich.

Angesichts der zunehmenden Besorgnis über die Ressourcenverknappung und die Folgen des anthropogenen Klimawandels wächst das Interesse an Technologien zur alternativen Energiegewinnung, mit denen der Energiebedarf der stetig wachsenden Bevölkerung nachhaltig gedeckt werden kann.^[2] Die Umwandlung von Sonnenenergie in elektrische Energie durch den Einsatz von Solarzellen ist daher eine äußerst attraktive Technologie.^[3] Der weltweite Photovoltaikmarkt wird mit einem Marktanteil von über 90 % von kristallinen Silizium-solarzellen dominiert, welche einen Wirkungsgrad von bis zu 26.7 % erreichen.^[4-5] Allerdings sind die Herstellungsprozesse dieser starren anorganischen Solarzellen komplex und kostenintensiv, sodass die von ihnen erzeugte Energie im Vergleich zu herkömmlichen Energiequellen (z. B. Kohle, Erdgas, Wasserkraft) nicht wettbewerbsfähig ist.^[6] Diese Nachteile sowie die Toxizität der Materialien sind einige der Gründe, die die Forschung dazu veranlasst hat, alternative Materialien für die Solarenergieerzeugung zu entwickeln. Aufgrund einer Reihe von vielversprechenden Eigenschaften gehören Organische Solarzellen (*organic solar cells*, OSCs) auf Grundlage von π -konjugierten Polymeren und kleinen Molekülen zu den vielversprechendsten Alternativen.^[7]

Organische Halbleiter bieten neben günstigen elektronischen Eigenschaften und der Vielseitigkeit der Komponenten den Vorteil von niedrigen Produktions- und Installationskosten.^[8] Gegenwärtig können die Organischen Photovoltaikmodule jedoch angesichts ihrer niedrigen Wirkungsgrade und den Problemen in der Langzeitstabilität noch nicht mit den bestehenden kommerziellen Photovoltaiktechnologien konkurrieren.^[7]

Allerdings können sie als dünne, leichte sowie flexible Solarmodule hergestellt werden, wodurch sie sich ideal für tragbare Elektronikgeräte eignen und somit einen attraktiven Lösungsansatz zur mobilen Energieversorgung bieten.^[9] In Anbetracht der kontinuierlichen Fortschritte bei der Entwicklung neuer maßgeschneiderter Materialien sowie der ständigen Optimierung der Fertigungstechnik und Gerätearchitektur konnte die Leistungsumwandlungseffizienz in den letzten Jahren erheblich auf über 18 % gesteigert werden.^[10]

Die Organische Elektronik bietet nicht nur enormes Potential im Bereich der alternativen Energiegewinnung. Der Stromverbrauch für die Beleuchtung liegt bei über 15 % des weltweiten Gesamtstromverbrauchs und trägt somit zu 5 % der weltweiten Treibhausgasemissionen bei.^[11] Die Reduzierung dieser Energieverschwendung ist daher für eine nachhaltige Entwicklung von zentraler Bedeutung. Organische Leuchtdioden (*organic light-emitting diodes*, OLEDs) haben aufgrund ihres geringen Stromverbrauchs, der hohen Effizienz sowie ihrer ultradünnen und flexiblen Displayeigenschaften große Aufmerksamkeit auf sich gezogen.^[12] OLEDs haben sich in den letzten Jahren als gängige Lichtquelle für Displayanwendungen etabliert und sind heute in vielen elektronischen Alltagsgeräten wie Smartphones und Fernsehern zu finden.^[13] Darüber hinaus eignen sich innovative flexible OLEDs als sogenannte „wearable“ Displays, da ihre niedrige Prozesstemperatur die Verwendung diverser unkonventioneller Substrate, z.B. Gewebe, ermöglicht.^[14] So kann beispielsweise eine Reihe von optoelektronischen Funktionsweisen wie die Sensorik, triboelektrische Stromerzeugung, Solarenergieumwandlung und Energiespeicherung in Textilien integriert werden, um intelligente Kleidung zu schaffen.^[15]

Mit den Organischen Feldeffekttransistoren (*organic field-effect transistors*, OFETs) findet die Organische Elektronik ebenfalls Anwendung im Bereich der Transistortechnik. OFETs sind für zahlreiche Anwendungen wie Bildschirmtreiber, RFID-Transponder und Chipkarten von großem Interesse, da sie sich durch niedrige Kosten, Flexibilität und geringes Gewicht auszeichnen.^[16] Neben der Verwendung als elektronische Schalter und Speichermedien sind OFETs darüber hinaus in der Sensorik oder medizinischen Diagnostik einsetzbar.^[17]

Aufgrund des enormen Anwendungspotentials hat das rationale Design von maßgeschneiderten funktionalen π -Systemen mit optimierten und spezifischen elektronischen Eigenschaften in der Organischen Elektronik und Materialforschung zunehmend an Bedeutung gewonnen. Folglich stellt die stetige Nachfrage nach neuartigen funktionellen Chromophoren eine große Herausforderung für die Synthetische und Physikalisch-organische Chemie dar, um geeignete Substanzbibliotheken durch effiziente und nachhaltige Synthesemethoden bereitzustellen.^[18]

Insbesondere elektronenreiche heterocyclische π -Systeme wie Phenothiazine erfüllen aufgrund ihres inhärent reversiblen Oxidationspotentials und der günstigen Ladungsträgereigenschaften die Anforderungen der Organischen Elektronik.^[19-21] Die gezielte Funktionalisierung des Phenothiazingerüsts ist eine effiziente Strategie zur Entwicklung π -konjugierter Materialien mit abstimmbaren optoelektronischen Eigenschaften und ermöglicht eine vielseitige Anwendung im Bereich der Molekularen Elektronik.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit lag in der Entwicklung und Etablierung einer neuartigen diversitätsorientierten Multikomponentenreaktion zur Darstellung von *C,N*-diarylsubstituierten Heterocyclen – insbesondere von Phenothiazinen – aus leicht zugänglichen Startmaterialien. Die angestrebte Methode zur Darstellung von 3,10-Diarylphenothiazinen sollte dem Konzept der „Idealen Synthese“ entsprechen und daher über eine sequenzielle Katalyse erfolgen. Die neuartige *Suzuki-Kupplungs-Buchwald-Hartwig-Aminierungssequenz* sollte anschließend genutzt werden, um nach dem Baukastenprinzip eine umfassende Substanzbibliothek zu erstellen.

Darüber hinaus sollten die elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften systematisch durch Korrelationsanalysen und quantenchemische Berechnungen untersucht werden, um ein tieferes Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von 3,10-Diarylphenothiazinderivaten zu erhalten. Die entwickelten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen können zukünftig eine schnelle und semiempirische Vorhersage der elektronischen Eigenschaften von 3,10-Diarylphenothiazinen in Abhängigkeit des Substitutionsmuster ermöglichen und damit den Weg zu einem rationalen Design von maßgeschneiderten 3,10-Diarylphenothiazinen mit einstellbaren Eigenschaften ebnen.

3 Allgemeiner Teil

3.1 Phenothiazine

10*H*-Phenothiazin ist eine elektronenreiche heterocyclische Verbindung, dessen zentraler 1,4-Thiazinring zwei anellierte Benzolringe trägt, welche als strukturelles Analogon des Anthracens miteinander verbunden sind (Abbildung 3, links).

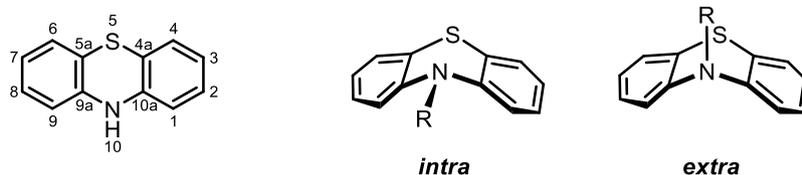


Abbildung 3: Links: Struktur und systematische Nummerierung des 10*H*-Phenothiazins nach IUPAC; Mitte/rechts: *Intra*- und *extra*-Konformation des 10*H*-Phenothiazins.

Aufgrund der sp^3 -hybridisierten Heteroatome im Ringsystem und der daraus resultierenden tetraedrischen Bindungsmodalität verfügen Phenothiazine im Grundzustand über eine gewinkelte, schmetterlingsähnliche Struktur, deren Faltungswinkel θ entlang der *S/N*-Achse durch die Art des Substituenten am Stickstoffatom geprägt wird.^[22-25] Aufgrund dieser einzigartigen Molekülgeometrie können die Substituenten am Stickstoffatom zwei verschiedene Konformationen – *intra* (quasi-äquatorial) und *extra* (quasi-axial) – einnehmen (Abbildung 3, Mitte/rechts). Diese nichtplanare Struktur der Phenothiazine ermöglicht die Unterdrückung der molekularen Aggregation sowie die intramolekulare Excimerbildung.^[26] Dabei kann eine Umwandlung von der *intra*- in die *extra*-Konformation durch Ring- oder Stickstoffinversion erfolgen, da die niedrigen Inversionsbarrieren (4.3 kcal/mol für das *N*-Phenylphenothiazin)^[27] bei Raumtemperatur theoretisch eine schnelle Gleichgewichtseinstellung zulassen.

So führt die Wechselwirkung des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms mit den π -Systemen der anellierten Benzolringe beim unsubstituierten 10*H*-Phenothiazin zu einer niedrigeren energetischen Lage der *intra*-Konformation und folglich auch zu einer Bevorzugung dieser Molekülgeometrie.^[28]

Bei *N*-arylsubstituierten Phenothiazinen ist ebenso wie der Faltungswinkel θ die bevorzugte Konformation des Phenothiazins laut Röntgenstrukturanalysen und quantenchemischer Berechnungen abhängig von der elektronischen Natur des am Stickstoffatom gebundenen Substituenten.^[25, 27, 29-31] Elektronenschiebende und neutrale funktionelle Gruppen in *para*-Position des *N*-Phenylsubstituenten führen dabei tendenziell zu einer Bevorzugung der *intra*-Konformation, während elektronenziehende Substituenten die *extra*-Konformation, bei welcher der Substituent eine quasi-axiale Stellung einnimmt, bevorzugen. Die Bildung eines energetisch günstigeren *push-pull*-Systems zwischen dem freien Elektronenpaar des Thiazinstickstoffatoms und dem elektronenziehenden Substituenten ist dabei entscheidend für die Begünstigung der *extra*-Konformation.

Die Korrelation der quantenchemisch berechneten Differenzen der elektronischen und thermischen freien Energien $\Delta\Delta G_{extra-intra}$ mit den Substituentenparametern σ_p erlauben zusätzlich die Zuordnung einer substituentenabhängigen Präferenz der Konformationen aufgrund der elektronischen Natur des entfernten *N*-Arylsubstituenten.^[27] Demnach bevorzugen *N*-Arylphenothiazine mit einem Substituenten, dessen σ_p -Wert größer als 0.37 ist, die *extra*-Konformation.

Alkylsubstituenten am Thiazinstickstoffatom nehmen aus sterischen Gründen ebenfalls bevorzugt die quasi-axiale Stellung ein, was zu einer Unterbindung der Wechselwirkung zwischen den α -Wasserstoffatomen der Alkylkette und den Wasserstoffatomen an Position 1 und 9 des Phenothiazingerüsts führt.

Die elektrochemischen Eigenschaften der Phenothiazine zeichnen sich im Allgemeinen durch reversible Elektronentransferreaktionen aus, die zur Bildung von stabilen Radikalkationen führen und somit hervorragende Voraussetzungen für die Anwendung in Organischen Halbleitern darstellen.^[20] Die Stabilität der Radikalkationen beruht auf der Planarisierung des Ringsystems, wodurch die positive Ladung des Radikals durch die Überlappung der C–N- und C–S- π -Orbitale vollständig delokalisiert wird.^[32] Mittels Resonanz-Raman-Spektroskopie konnte die Erstoxidation dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms zugewiesen werden, während eine weitere Ein-Elektronen-Oxidation am freien Elektronenpaar des Schwefelatoms zu der Bildung des Dikations führt (Abbildung 4).^[33] Die elektrochemischen Eigenschaften sind dabei durch die Substitution des Phenothiazingerundgerüsts über einen sehr breiten Bereich einstellbar.^[27, 34-36]

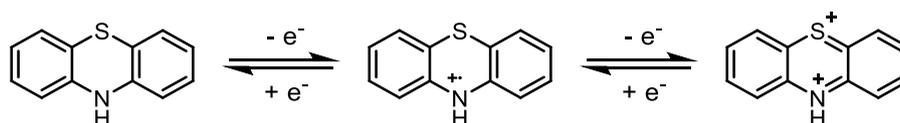


Abbildung 4: Reversibles, zweistufiges Oxidationsverhalten des 10*H*-Phenothiazins.

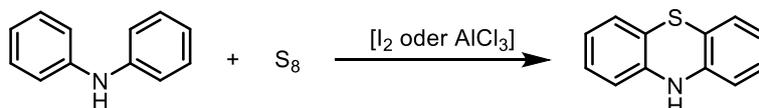
3.1.1 Synthese von Phenothiazinen

Aus Perspektive der Organischen Synthese bietet das 10*H*-Phenothiazin, dessen natürlicher Ursprung bisher nicht nachgewiesen ist, ein vielseitiges Grundgerüst mit zahlreichen funktionellen Positionen. Historisch gesehen liegen die Anfänge der Phenothiazinsynthese in der Herstellung der Textilfarbstoffe *Lauth's Violett* und Methyleneblau (Abbildung 5), welche erstmals im Jahr 1876 von *Lauth* und *Caro* synthetisiert wurden ohne dabei die chemische Struktur der Moleküle weiter zu betrachten.^[37-38]



Abbildung 5: Struktur des *Lauth's Violetts* (links) und des Methyleneblaus (rechts).

Neben der Strukturaufklärung des Methyleneblaus gelang *Berthsen* im Jahr 1883 die erste gezielte Synthese von 10*H*-Phenothiazin durch die Reaktion von Diphenylamin mit elementarem Schwefel.^[39] Durch den Einsatz von Iod bzw. Aluminiumchlorid als *Lewis*-Säure-Katalysator konnten die drastischen Reaktionsbedingungen von *Berthsen* optimiert werden (Schema 4).^[38]

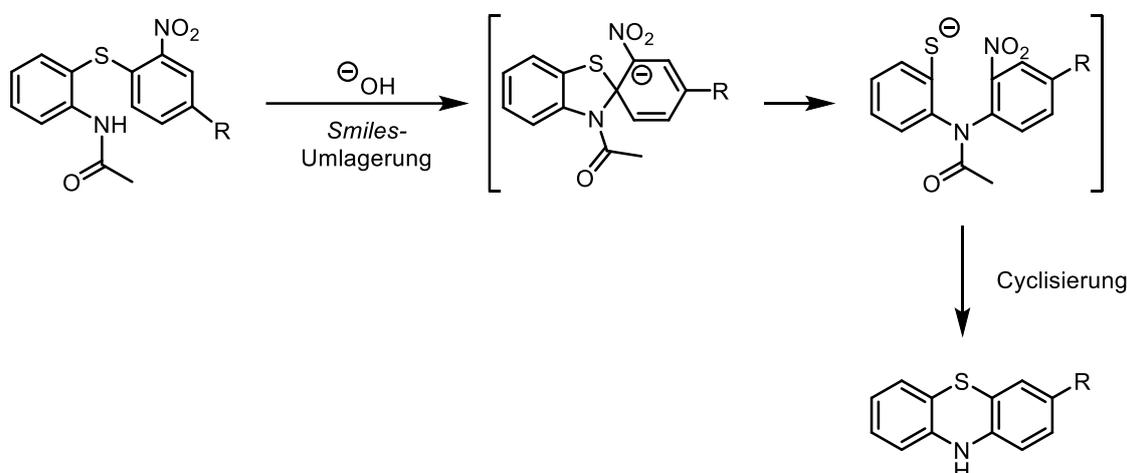


Schema 4: Synthese von 10*H*-Phenothiazin ausgehend von Diphenylamin und Schwefel.

Die Verwendung von *ortho*- bzw. *para*-substituierten Diarylaminen führt dabei zu entsprechenden Substitutionsmustern am Phenothiazingerüst. Bei Verwendung von *meta*-substituierten Diphenylaminen verläuft die Thionierung jedoch wenig regioselektiv und führt zur Bildung von zwei Regioisomeren, die aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit sehr schwer zu isolieren sind.^[40]

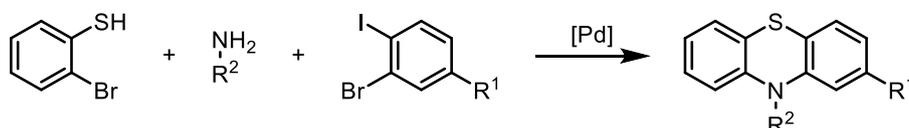
Die *Smiles*-Umlagerung stellt daher eine effiziente Methode zur Darstellung von unsymmetrischen Phenothiazinderivaten dar (Schema 5).^[41] Dabei verläuft die Cyclisierung ausgehend von nitro- und aminosubstituierten Diphenylthioethern über eine intramolekulare nukleophile aromatische Substitution, die durch Deprotonierung der acetylgeschützten Aminogruppe initiiert wird. Der Angriff *ipso* zum Schwefelatom erzeugt eine spirocyclische, anionische Zwischenstufe, die durch den elektronenziehenden Substituenten in *ortho*-Position stabilisiert wird. Durch eine weitere intramolekulare nukleophile Substitution wird unter Abspaltung der Nitrogruppe das tricyclische System aufgebaut. Aufgrund der Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen können durch die Auswahl der Edukte unterschiedliche Substitutionsmuster realisiert werden.

Insbesondere 3-bromsubstituierte 10-Phenothiazine können über diesen Syntheseweg einfach und im großen Maßstab dargestellt werden, jedoch erhöht der mehrstufige Syntheseweg sowohl den synthetischen Aufwand sowie die Kosten.



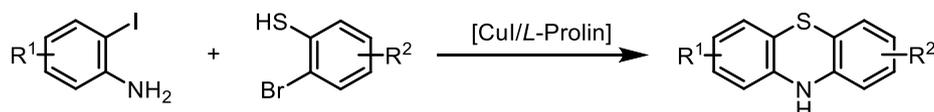
Schema 5: Synthese von 3-substituierten 10H-Phenothiazinen über eine intramolekulare *Smiles*-Umlagerung.

Die erste einstufige Kreuzkupplungsreaktion für den Aufbau von substituierten Phenothiazinen wurde 2008 von *Jørgensen et al.* beschrieben (Schema 6).^[42] Über diesen Syntheseweg können *N*-substituierte Phenothiazine unter Verwendung eines Palladiumkatalysators durch die Bildung einer C–S-Bindung sowie zwei weiterer C–N-Bindungen im Ein-Topf-Verfahren aufgebaut werden.



Schema 6: Synthese von 2,10-substituierten Phenothiazinen über eine palladiumkatalysierte Multikomponentenreaktion.

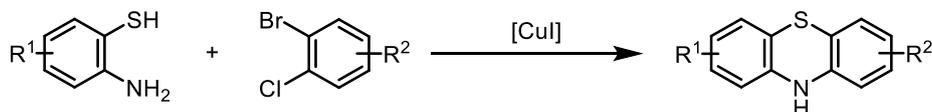
Aufgrund der leichteren Verfügbarkeit von 2-Iodanilinen gegenüber 1-Iod-2-brombenzolen entwickelten *Ma et al.* eine sequenziell kontrollierte kupferkatalysierte Tandemreaktion zur Synthese von substituierten Phenothiazinen ausgehend von Iodanilinen und 2-Bromthiophenolen (Schema 7).^[43]



Schema 7: Synthese von substituierten Phenothiazinen über eine kupferkatalysierte Tandemreaktion.

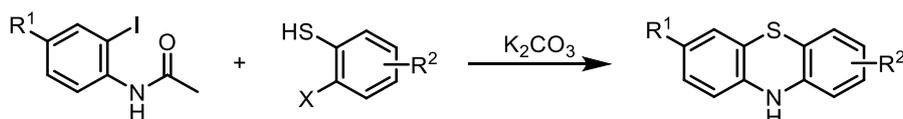
Die höhere Reaktivität von Thiophenole im Vergleich zu Anilinen erfordert allerdings eine strenge Temperaturkontrolle bei der Darstellung der gewünschten Phenothiazinderivate, um eine Homokupplung zu unterbinden.

Um die Bildung von Nebenprodukten zu vermeiden und das Problem der Regioselektivität zu lösen, entwickelten *Zeng et al.* eine CuI-katalysierte Tandemreaktion von *ortho*-Aminobenzolthiolen und *ortho*-Bromchlorbenzolen in Abwesenheit eines Liganden (Schema 8).^[44]



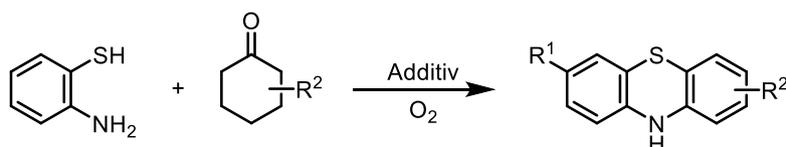
Schema 8: Synthese von substituierten Phenothiazinen über eine ligandenfreie kupferkatalysierte Tandemreaktion.

Trotz der bemerkenswerten Fortschritte im Bereich der Übergangsmetallkatalysierten Kupplungsreaktionen sind Übergangsmetalle in der Regel teuer und in unterschiedlichem Ausmaß toxisch. Insbesondere bei der Synthese von Phenothiazinderivaten für die pharmazeutische Anwendung sind Übergangsmetallfreie Reaktionsbedingungen aufgrund der niedrigen Resttoleranzschwelle für Metalle wünschenswert. Der Übergangsmetallfreie tricyclische Ringaufbau kann dabei über eine Kaliumcarbonatvermittelte intermolekulare C–S-Kupplungs- und intramolekulare C–N-Kupplungs-Tandemreaktion zwischen *N*-(2-Iodphenyl)acetamiden und 2-Halogenbenzolthiolen realisiert werden (Schema 9).^[45]



Schema 9: Synthese von substituierten Phenothiazinen über eine basenvermittelte Tandemreaktion.

Darüber hinaus ist auch die Synthese von substituierten Phenothiazinen aus Cyclohexanon und 2-Aminothiophenol unter Verwendung von molekularem Sauerstoff als Wasserstoffakzeptor möglich (Schema 10).^[40]



Schema 10: Synthese von substituierten Phenothiazinen unter Verwendung von molekularem Sauerstoff als Wasserstoffakzeptor.

Die Substitution des Phenothiazingerüsts kann jedoch nicht nur im ringaufbauenden Schritt erfolgen. So können ebenfalls neue Phenothiazinderivate durch die Modifikation der funktionellen Positionen des Phenothiazinkerns, *N*-10, *C*-2, *C*-3, *C*-7 und *C*-8 durch Reaktion mit Nucleophilen, *N*-Substitution mit Alkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppen, elektrophilen Substitutionen (beispielsweise Halogenierung, Nitrierung und Acylierung), Oxidation oder Formylierung realisiert werden.^[41] Dabei stabilisiert das freie Stickstoffatom die Areniumionen, die bei der elektrophilen aromatischen Substitution an den Positionen 3 und 7 gebildet werden. Insbesondere Halogenierungsreaktionen an den 3,7-Positionen liefern Vorstufen für diverse metallkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen, wie die *Suzuki-Miyaura*-Kreuzkupplung.^[20]

Die Vielzahl von Kupplungspartnern eröffnet Synthesewege für den nahezu unbegrenzte Aufbau verschiedenster π -konjugierter Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften und stellt somit eine der wesentlichen Stärken von 10*H*-Phenothiazin dar.^[46]

3.1.2 Anwendungsgebiete von Phenothiazinen

Der Ursprung der Phenothiazinchemie und deren anfängliches Anwendungsgebiet liegt angeregt durch den Fortschritt und die kommerzielle Bedeutung von Anilinfarbstoffen in der Blütezeit der Teerfarbenindustrie Mitte des 19. Jahrhunderts.

Wenig später – Ende der 1880er Jahre – begann die „Karriere“ von Phenothiazinderivaten in der Pharmakologie und Biomedizin in den Laboratorien des bedeutenden Mediziners *Paul Ehrlich*. Neben dem Einsatz von Metylenblau (Abbildung 5, rechts) zur histochemische Färbungen von Plasmodien sowie der möglichen Anwendung als erstes Malariamedikament untersuchten *Ehrlich et al.* auch den potentiellen therapeutischen Nutzen von Metylenblau als Analgetikum und Antipsychotikum.^[47]

In den 1930er und 40er Jahren konnte die insektizide^[48-50] und antibakterielle^[51] Wirkung von Phenothiazinen festgestellt werden, jedoch wurden sie nicht in großem Umfang für diese Zwecke eingesetzt. In Anbetracht der Tatsache, dass in Kriegszeiten der Zugang zu sanitären Einrichtungen oft nur eingeschränkt möglich war, stellten antiparasitäre und anthelmintische Behandlungen durch Phenothiazine einen wichtigen Beitrag zur Gesundheit von Tieren und Menschen dar.^[52-53]

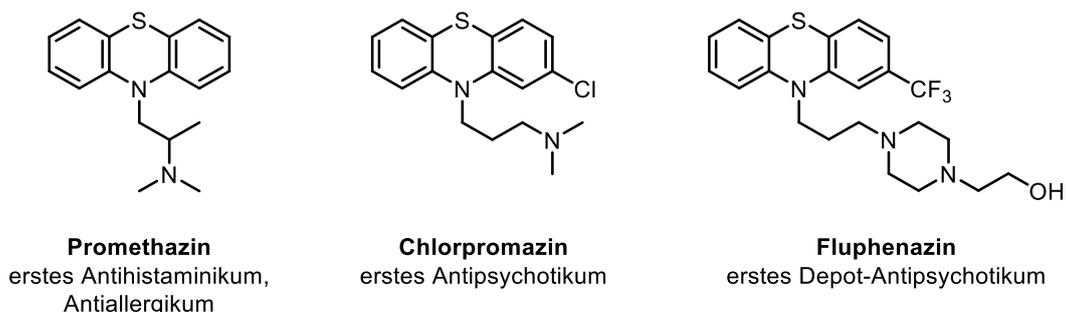


Abbildung 6: Berühmte Vertreter der pharmakologisch aktiven Phenothiazinderivate.

In den 1940er Jahren rückte aufgrund der antihistaminischen Wirkung das Phenothiazinderivat Promethazin (Abbildung 6, links), welches eine breite therapeutische Anwendung in der Anästhesie sowie in der Behandlung von allergischen Erkrankungen und Seekrankheit fand, in den Mittelpunkt des pharmazeutischen Interesses.^[54-55] Einige Jahre später wurde ebenfalls bei *Rhône-Poulenc* Chlorpromazin (Abbildung 6, Mitte) entwickelt, das neben seiner antihistaminischen Wirkung auch eine starke anxiolytische und antipsychotische Wirkung aufweist.^[56] Die Entdeckung von Chlorpromazin und dessen Anwendung als Antipsychotikum gelten daher als Grundstein der modernen Psychiatrie und Psychopharmakologie.^[57]

Phenothiazinbasierte Antipsychotika waren fast 40 Jahre lang unangefochten und sind auch heute noch unentbehrliche Neuroleptika.^[58] Nach Angaben der Weltgesundheitsorganisation zählen Chlorpromazin und Fluphenazin (Abbildung 6, rechts) auch noch im Jahr 2021 zu den unverzichtbaren Medikamenten bei psychotischen Störungen.^[59]

In den letzten Jahrzehnten hat mit dem zunehmenden Wissen über die Bedeutung von oxidativem Stress bei vielen degenerativen Erkrankungen das Interesse an Antioxidantien als potentielle Therapeutika zugenommen.^[58] Aufgrund ihrer redoxaktiven Eigenschaften bieten Phenothiazine daher eine vielversprechende Perspektive bei der Behandlung von neurodegenerativen Krankheiten wie Alzheimer und Parkinson.^[60-61]

Darüber hinaus stellt die zunehmende Resistenzentwicklung gegen Antibiotika eine wachsende Herausforderung bei der Behandlung von Infektionskrankheiten dar. Phenothiazine erweisen sich – entweder als Einzelwirkstoff oder in Kombination mit Antibiotika – als vielversprechende Kandidaten zur Überwindung der Antibiotikaresistenz, denn sie beeinträchtigen die Resistenzmechanismen und andere zelluläre Funktionen an mehreren Stellen. Außerdem sind Phenothiazine nachweislich imstande, Krebszellen zu eliminieren sowie diese für Chemotherapien zu sensibilisieren und könnten somit als unterstützende Mittel bei der Behandlung von Tumoren eingesetzt werden.^[62-64]

Die Infektionskrankheit COVID-19,^[65] welche durch den neuartigen Coronavirus SARS-CoV-2 verursacht wird, hat 2020 eine weltweite Pandemie ausgelöst und das alltägliche Leben zum Stillstand gebracht.^[66] Obwohl es bereits mehrere zugelassene Impfstoffe zum Schutz vor der Infektion gibt, sind derzeit keine Therapeutika zur Bekämpfung des Virus bei akut infizierten Personen verfügbar.^[67-69] In einer Reihe von Studien zum Einsatz von Medikamenten gegen die Hauptprotease SARS-CoV-2 M^{pro} wurden unter anderem auch zahlreiche Phenothiazine aufgrund ihrer pharmazeutischen Vielseitigkeit untersucht.^[70-72] Dabei konnten vielversprechende Kandidaten für weitere Untersuchungen gegen SARS-CoV-2 identifiziert werden, welche zum einen die Virusreplikation hemmen und zum anderen durch die Freisetzung von entzündungshemmenden Zytokinen die durch das Virus ausgelöste Entzündung eindämmen.^[72]

Die jüngsten wissenschaftlichen Erkenntnisse lassen somit vermuten, dass die Substanzklasse der Phenothiazine bald eine neue Renaissance in der Arzneimittelforschung erleben könnte.

Aufgrund der Redoxaktivität haben Phenothiazinderivate nicht nur in der pharmakologischen Forschung, sondern auch in der Materialwissenschaft und Organischen Elektronik große Beachtung gefunden. Insbesondere in den letzten Jahrzehnten sind π -konjugierte organische Materialien aufgrund ihrer Anwendung in optoelektronischen Bauelementen wie Solarzellen, Leuchtdioden, Feldeffekttransistoren, Sensoren und Batterien in den Mittelpunkt des wissenschaftlichen und industriellen Interesses gerückt.^[73-75]

Folglich stellt die stetige Nachfrage nach Organischen Halbleitern mit vorteilhaften Absorptionsbandbreiten und optischen Bandlücken in Kombination mit gut abgestimmten elektronischen Energieniveaus eine große Herausforderung für die Synthetische und Physikalisch-organische Chemie dar.^[76] Dabei sind vor allem Materialien auf Basis von Phenothiazinen aufgrund ihrer einzigartigen strukturellen und elektronischen Eigenschaften äußerst potente und vielseitige Bausteine für optoelektronische Anwendungen.^[20, 77]

Die Modifikation durch elektronenziehenden und -schiebenden Einheiten am konjugierten Grundgerüst der Phenothiazinderivate ermöglicht den Aufbau von D-PTZ-A- und D-PTZ-D-Strukturen, die Anwendung als lichtabsorbierende Materialien in farbstoffsensitiven Solarzellen und Organischen Solarzellen finden sowie als Lochtransportschicht in Perowskit-Solarzellen dienen.^[19, 77]

Bei den Organischen Solarzellen (*organic solar cells*, OSCs) handelt es sich um eine innovative Dünnschicht-Photovoltaik-Technologie, die ein enormes Potential für die Herstellung flexibler, leichter und kostengünstiger Geräte im Rolle-zu-Rolle-Verfahren bietet.^[7] OSCs bestehen typischerweise aus Organischen Halbleitern des p-Typs (Polymere oder kleine Moleküle) und des n-Typs (traditionell Fulleren-Derivate), die in einer *bulk-heterojunction* gemischt sind.^[78] In den letzten Jahren ist das Interesse an OSCs aufgrund der Entwicklung der sogenannten Nicht-Fulleren-Akzeptoren gestiegen, die zu einer erheblichen Steigerung der Leistungsumwandlungseffizienz (*power conversion efficiency*, PCE) auf bis zu 18 % geführt haben.^[79] Phenothiazine stellen dabei geeignete Farbstoffe für die Entwicklung von aktiven Materialien auf der Basis von Polymeren und kleinen Molekülen dar, die entweder als Elektronendonatoren (p-Typ) oder als Akzeptoren (n-Typ) in OSCs fungieren (Abbildung 7).^[20]

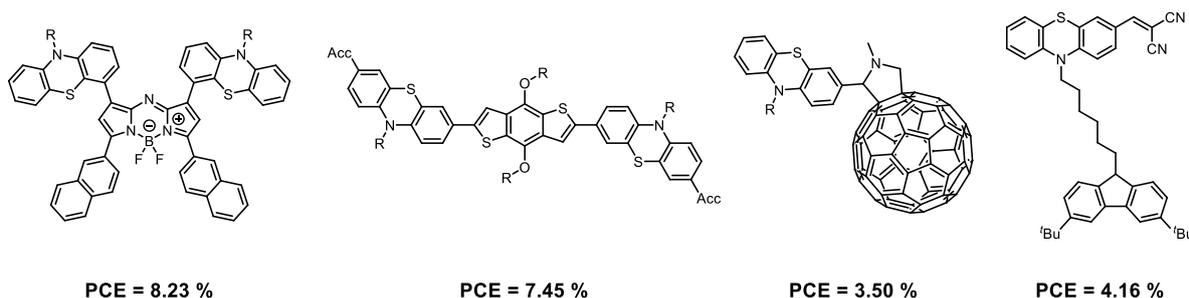


Abbildung 7: Donor- und Akzeptormaterialien auf Basis von Phenothiazinen.

Ein alternativer Ansatz zur Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie stellt die farbstoffsensibilisierte Solarzelle (*dye-sensitized solar cell*, DSSC) dar. Im Gegensatz zu klassischen OSCs werden in den sogenannten *Grätzel-Zellen*^[80] der Ladungsträgertransport und die Lichtabsorption jeweils von verschiedenen Materialien übernommen.^[81] Somit können die spektralen Eigenschaften durch die Modifizierung des Farbstoffs optimiert werden, während die Ladungstransporteigenschaften durch die Optimierung des Halbleiters und der Elektrolytzusammensetzung verbessert werden können.^[82]

Während die DSSC-Forschung zunächst auf der Entwicklung neuer metallkomplexierter Farbstoffe sowie der Optimierung der Gerätekomponenten ausgerichtet war, verlagerte sich im Laufe der Zeit der Fokus auf das Design geeigneter metallfreier und vollständig organischer Farbstoffe.^[83] Als einer der ersten metallfreien Sensibilisatoren wurde 2007 von *Tian et al.* ein phenothiazinbasierter Farbstoff für DSSCs vorgestellt.^[84] Seitdem wurden über 430 Chromophore auf Basis von Phenothiazinen für farbstoffsensibilisierte Solarzellen entwickelt, die teils beachtliche PCE-Werte von bis zu 12.10 % aufweisen (Abbildung 8).^[46]

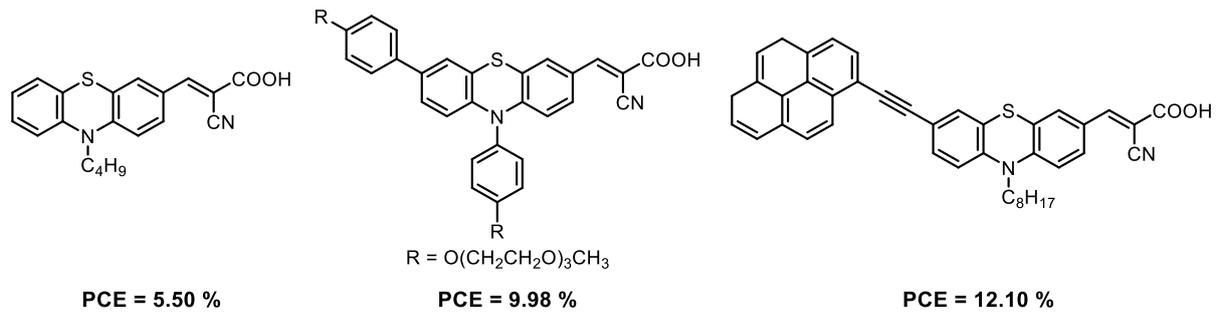


Abbildung 8: Metallfreie Organische Farbstoffe auf Basis von Phenothiazinen.

In den letzten Jahren haben sich insbesondere Perowskit-Solarzellen (*perovskite solar cells*, PSCs) zu einem der wichtigsten Forschungsthemen im Bereich der Optoelektronik entwickelt.^[85] Innerhalb eines Jahrzehnts konnte eine enorme Verbesserung der PCE (3.8 % auf 25.5 %) erzielt werden, die mit den kommerziell erhältlichen Siliziumsolarzellen konkurrenzfähig sind.^[86] Die erste PSC ist aus dem Konzept der DSSC hervorgegangen, bei der Organometallhalogenid-Perowskit den Farbstoff als Lichtsammelmaterial ersetzt.^[87] Die typische PSC-Struktur umfasst in der Regel fünf Komponenten: (I) transparente Elektrode, (II) elektronentransportierende Schicht, (III) lichtaktives Perowskit, (IV) Lochtransportierende Schicht und (V) Metallelektrode.^[88] Insbesondere kleine Moleküle wurden aufgrund ihrer relativ einfachen Verarbeitung und umfangreichen Modifizierbarkeit häufig als Lochtransportierende Materialien (*hole transporting materials*, HTMs) verwendet. Vor allem phenothiazinbasierte HTMs sind von besonderem Interesse, da sie eine kostengünstige und praktikable Alternative mit vergleichbaren PCE von ~20 % zu dem häufig verwendeten Spiro-OMeTAD darstellen.^[21]

Neben den Loch- und Elektronentransporteigenschaften zeichnen sich Phenothiazine auch durch ein mitunter starkes Emissionsvermögen aus.^[19] Die Emission von phenothiazinbasierten Derivaten kann aufgrund der Flexibilität des Syntheseprozesses leicht über einem breiten Wellenlängenbereich eingestellt werden, wodurch sich Phenothiazinfarbstoffe als interessante Kandidaten für OLED-Anwendungen erwiesen haben. Aufgrund der relativ hohen Quantenausbeute und externen Quanteneffizienz (*external quantum efficiency*, EQE) von bis 24.3 % decken OLEDs auf der Basis von Phenothiazinen heute bereits fast den gesamten CIE-Farbraum ab.^[20]

Im Allgemeinen werden diese Phenothiazine als Wirtsmatrix für die emittierende organische Schicht in OLEDs verwendet. Dabei können OLEDs sowohl auf der Grundlage der Fluoreszenz, Phosphoreszenz oder der thermisch aktivierten verzögerten Fluoreszenz der Moleküle konzipiert werden (vgl. Kapitel 3.5.6.2).

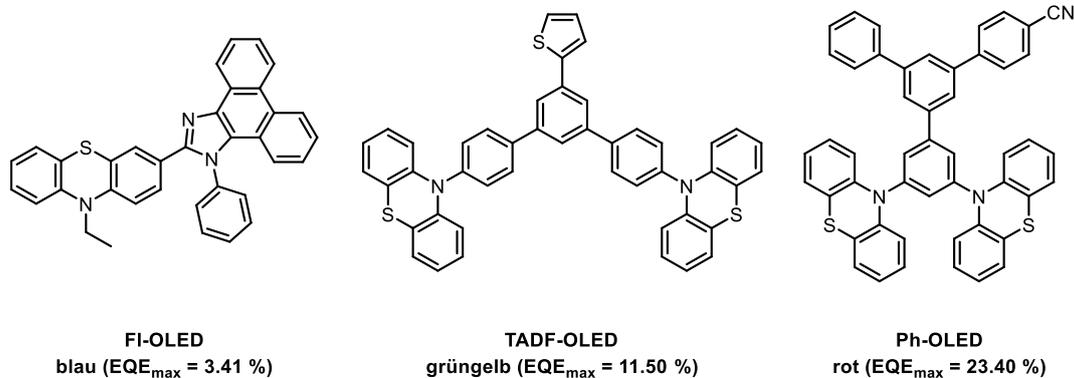


Abbildung 9: Chemische Strukturen von FI-OLED-, TADF-OLED- und Ph-OLED-Materialien auf Basis von Phenothiazinen.

Durch den stetigen Fortschritt in der mobilen Elektronik, welche derzeit von der Li-Ionen-Batterietechnologie abhängig ist, sind neue Geräte wie fortschrittliche Smartphones präsen- ter denn je in unserem Alltag. Angesichts dieses wachsenden Bedarfs an Energiespeichern ist die Entwicklung neuartiger Batterietechnologien unerlässlich.^[89] Organische Elektrodenmaterialien sind dabei vielversprechende Kandidaten für eine neue Generation „grüner Batterien“, da sie im Vergleich zu Übergangsmetalloxiden eine geringere Toxizität aufweisen und eine strukturelle Vielfalt aus vergleichsweise weniger begrenzten Ressourcen zugänglich ist.^[90] Darüber hinaus sind organische Elektroden flexibel und für spezielle Anwendungen abstimmbare, was ein Vorteil für die Anwendung in Verbraucherprodukten wie „wearable electronics“ oder flexiblen Displays darstellt.^[91]

Phenothiazin-Copolymere sind dabei als organische Kathoden eine aussichtsreiche Lösung, da diese eine langfristige Redoxzyklenstabilität und eine extrem hohe Ratenfähigkeit aufweisen, die denen von kommerziellen Li-Ionen-Batterien entsprechen.^[92-93] Phenothiazine haben sich ebenfalls als Überladungsschutz von Li-Ionen-Batterien und als interessante redoxaktive Materialien in wässrigen Redox-Flow-Batterien erwiesen.^[94-96]

Obwohl in den letzten Jahren enorme Fortschritte bei der Entwicklung von phenothiazinbasierten Materialien für verschiedene optoelektronische Anwendungen erzielt wurden, welche sich auch auf die Bereiche der Chemosensorik, nichtlineare Optik und supramolekulare Selbstmontage erstrecken, müssen zukünftig bestimmte Herausforderungen bewältigt werden, um eine bessere Leistungsfähigkeit zu gewährleisten.^[19, 77] Insbesondere multifunktionale Materialien könnten diesen Anforderungen gerecht werden (vgl. Kapitel 3.5.6.3).

3.2 Synthesestrategie

Im 20. Jahrhundert hat die Wissenschaft der komplexen Naturstofftotalsynthese durch die grundlegende Erkenntnisse, die über Reaktivitäts- und Selektivitätsprinzipien vermittelt wurden, die Grenzen der Organischen Chemie nachhaltig definiert.^[97-99] Bedingt durch die stetig wachsende Weltbevölkerung und den rasanten technischen sowie medizinischen Fortschritt haben sich die Ansprüche an die Organische Synthese jedoch gewandelt. Das grundlegende Konzept der „Idealen Synthese“, bei dem neben der Entwicklung von Zielmolekülen auch eine möglichst effiziente und nachhaltige Synthesepaltung ein entscheidendes Kriterium darstellt, wurde bereits 1975 von *Hendrickson* geprägt.^[100] Eine Synthese wird als „ideal“ definiert, wenn die gewünschten Substrate aus leicht zugänglichen Edukten möglichst einfach, sicher, ressourcenschonend und selektiv in quantitativer Ausbeute dargestellt werden können und dabei ein hohes Maß an molekularer Diversität aufweisen.^[101-103]

Im Vergleich zur konventionellen Synthese können Multikomponentenreaktionen (*multi-component reactions*, MCRs) diesen Ansprüchen gerecht werden und stehen heute im Fokus der modernen Organischen Synthesechemie.^[104] Bei MCRs werden typischerweise mehrfach substituierte Zielmoleküle aus mehr als zwei Ausgangsstoffen in einem Ein-Topf-Prozess aufgebaut, in denen ein signifikanter Anteil der Atome der Startmaterialien im Produkt wiederzufinden ist.^[18, 105] Im Gegensatz zur linearen Synthese, bei der die Komponenten nacheinander miteinander verknüpft werden, laufen bei der MCR mehrere Syntheseschritte nach- oder nebeneinander ab. Dies bringt den Vorteil mit sich, dass lediglich das finale Endprodukt isoliert und gereinigt wird, was neben einer Reduzierung der Ressourcen und Arbeitszeit auch oftmals eine höhere Gesamtausbeute mit sich bringt.^[106]

Anhand der Unterschiede in der präparativen Durchführung sowie der mechanistischen Betrachtung werden MCRs in drei Arten unterteilt – dominoartig, sequenziell und konsekutiv (Schema 11).^[107-108]

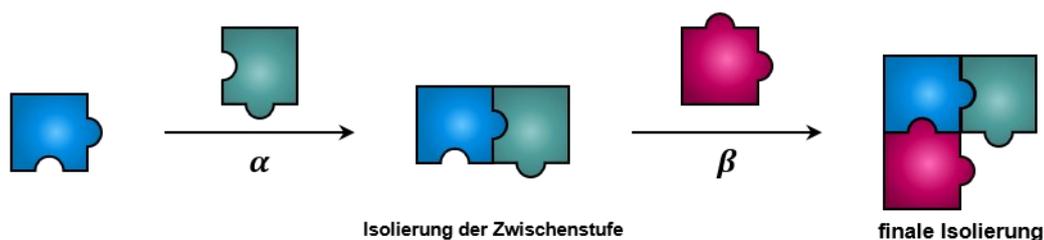
Bei der Dominoreaktion liegen alle benötigten Ausgangsverbindungen von Beginn an nebeneinander im Reaktionsgefäß vor und reagieren bei gleichbleibenden Reaktionsbedingungen zum gewünschten Zielmolekül. Im Zuge der Reaktion bilden sich reaktive Intermediate, welche aufgrund ihrer zuvor gebildeten Reaktivität bzw. Funktionalität dominoartig auf definierte Weise weiterreagieren können. Die Intermediate sind bei einer Dominoreaktion in der Regel nicht isolierbar.

Als eine der ersten Multikomponentenreaktionen können die *Strecker-Synthese*^[109] zur Darstellung von α -Aminonitrilen, die als Vorläufer von Aminosäuren dienen, und die *Hantzsch'sche Dihydropyridin-*^[110] und *Pyrrrol-Synthese*^[111] angesehen werden.

Der endgültige Durchbruch dieses Synthesekonzepts gelang jedoch erst Mitte des 20. Jahrhunderts mit der Entwicklung der *Ugi-Reaktion*.^[112] Diese Vierkomponentenreaktion, die eine Erweiterung der *Passerini-Reaktion* darstellt,^[113] ist aus der kombinatorischen und diversitätsorientierten Chemie sowie der Wirkstoffforschung nicht mehr wegzudenken.^[114-115]

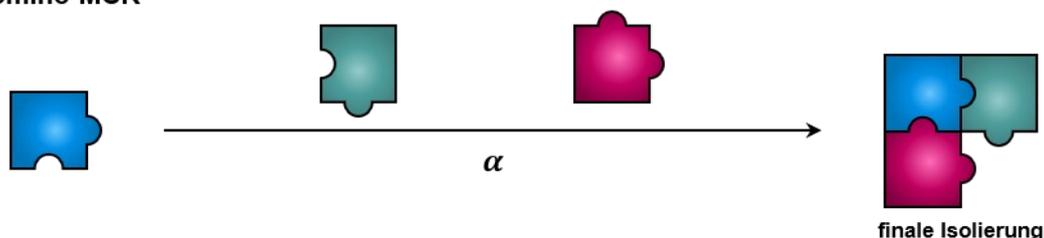
Bei sequenziellen und konsekutiven Reaktionsführungen erfolgt die Zugabe des nächsten Edukts hingegen erst, wenn ein Intermediat vollständig gebildet wurde. Die Isolierung der diversen Zwischenstufen ist somit möglich, aber nicht erforderlich. Während bei der konsekutiven MCR die Reaktionsbedingungen in jedem Syntheseschritt angepasst werden, laufen bei der sequenziell geführten Reaktion alle Teilschritte unter identischen Reaktionsbedingungen ab. Multikomponentenreaktionen gewährleisten eine hohe strukturelle und funktionelle Diversität und bieten aufgrund ihres modularen Charakters ein immenses Potential im Bereich der Synthese von funktionellen π -Elektronensystemen.^[18]

Konventionelle Reaktion

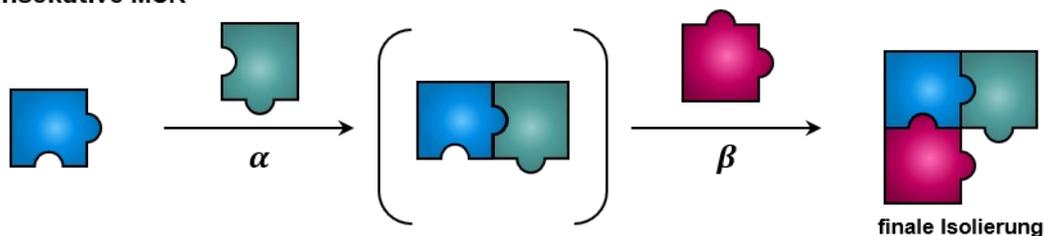


Multikomponentenreaktionen

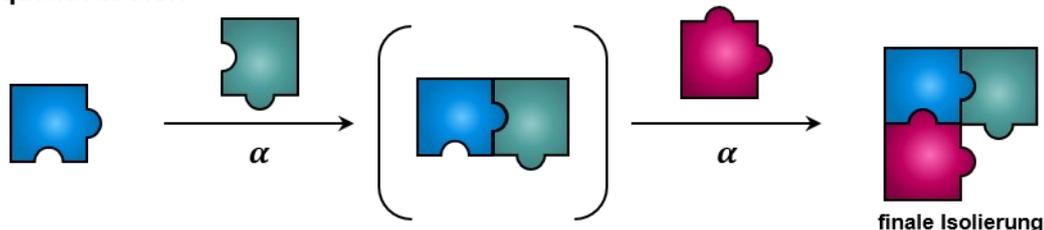
Domino-MCR



konsekutive MCR



sequentielle MCR



Schema 11: Schematischer Vergleich einer konventionellen Reaktion mit den drei MCR-Typen.

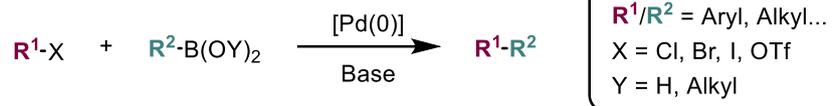
Die Implementierung von MCRs in diversitätsorientierten Synthesen^[116] von Chromophoren, Fluorophoren und redoxaktiven Molekülen ermöglicht es auf einfachem Weg Substanzbibliotheken aufzubauen und diese auf ihre Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zu untersuchen.^[117-119] Für den Zugang zu den gewünschten Zielstrukturen können zwei unterschiedliche Ansätze in Betracht gezogen werden.^[18] In der Arbeitsgruppe *Müller* konnten in den letzten Jahren eine Vielzahl an funktionalen π -Systemen auf Basis verschiedener Heterocyclen wie Quinoxalinen,^[120] Pyrazolen^[121-123] und Indolonen^[124-126] mit Hilfe von ringaufbauenden MCRs dargestellt werden. Beim eher konventionellen Baukastenprinzip wird hingegen ein bereits vorhandener Chromophor mit anderen Komponenten gekoppelt, um komplexere funktionelle π -Systeme zu erhalten. So lassen sich leicht Substanzbibliotheken mit verschiedenen Substitutionsmustern für die Untersuchung und Optimierung von Eigenschaften erstellen. Insbesondere bei der Synthese von neuartigen Farbstoffen wie beispielsweise Psoralencruziformen^[127] oder phenothiazinsubstituierten Merocyaninen^[128] können so die photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften nach Bedarf variiert werden und „maßgeschneiderte“ Chromophore und Fluorophore für verschiedene Anwendungen im Bereich der Optoelektronik entwickeln werden.

Insbesondere übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen^[129-130] haben den konzeptionellen Aufbau sowie die Synthese von funktionalen π -Elektronensystemen maßgeblich beeinflusst. Für die Entwicklung von konsekutiven MCRs bieten sich vor allem palladiumkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen an, da diese eine großen Anzahl an organischen Transformationen ermöglichen und eine ausgezeichnete Kompatibilität gegenüber funktionellen Gruppen aufweisen.^[131] Die gegenwärtig zunehmende Relevanz von Nachhaltigkeit und Umweltbewusstsein hat somit das Streben nach besonders effizienten Ein-Topf-Prozessen mit sich gebracht, welches durch die Kombination von MCRs mit der sequenziellen Katalyse realisiert werden kann.^[132] Unter sequenzieller Katalyse versteht man die Verwendung eines einzigen Katalysators für mehrere metallorganische Prozesse innerhalb einer Reaktionssequenz.^[133-134]

Die in dieser Arbeit angestrebte Methode zur Darstellung von 3,10-Diarylphenothiazinen sollte dem Konzept der „Idealen Synthese“ entsprechen. Dabei können die Vorteile einer sequenziell palladiumkatalysierten Multikomponentenreaktion genutzt werden, um auf einem schnellen, diversitätsorientierten Syntheseweg eine umfassende Substanzbibliothek zu generieren. Insbesondere die palladiumkatalysierte *Suzuki*-Kupplung stellt eine geeignete Methode zur Knüpfung von C–C-Bindungen in vielen Ein-Topf-Verfahren dar, wodurch konjugierte π -Systeme nach dem Baukastenprinzip aufgebaut werden können.^[128, 132, 135-136] Die *Buchwald-Hartwig*-Aminierung bietet hingegen die Möglichkeit durch eine genaue Einstellung der Reaktivitäten der Startmaterialien C–N-Bindungen selektiv zu knüpfen.

3.2.1 Suzuki-Kupplung

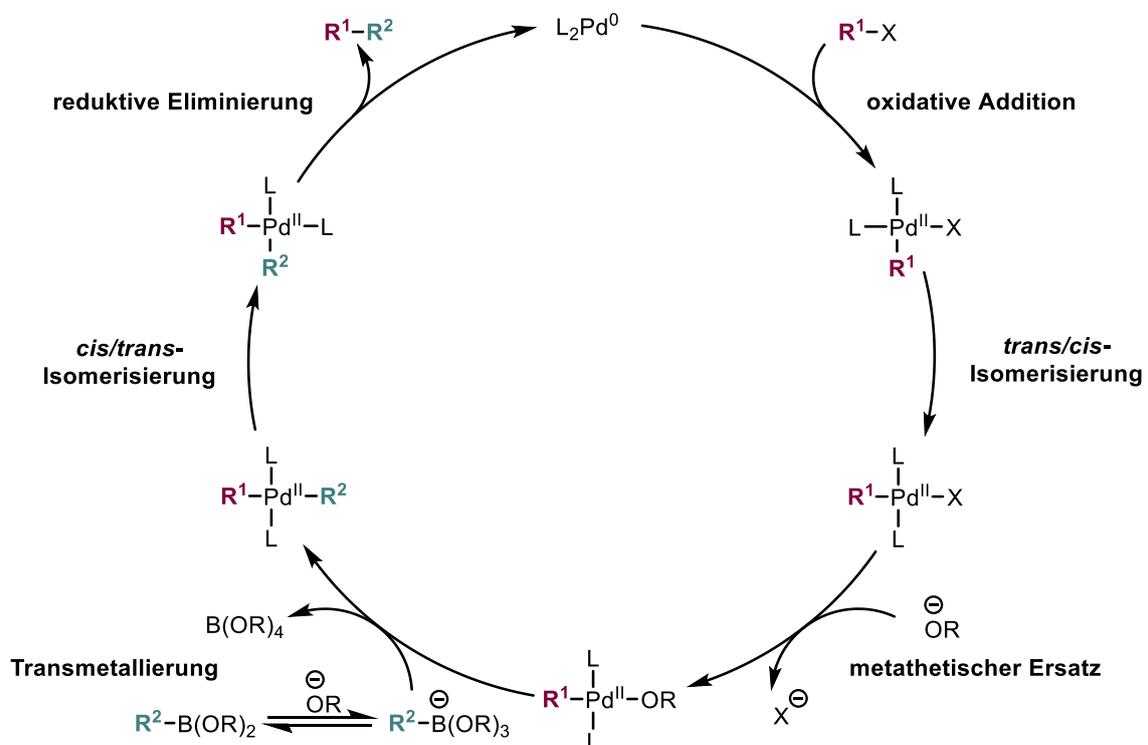
Die *Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion*, auch *Suzuki-Miyaura-Kupplung* genannt,^[137] zählt zu einer der effizientesten, universellsten und verlässlichsten Methoden zur Bildung von C–C-Bindungen, deren immense Bedeutung für die präparative Organische Chemie im Jahr 2010 mit dem Nobelpreis gewürdigt wurde.^[138-139] Hierbei werden vorwiegend aromatische Bororganyle mit organischen Elektrophilen wie Halogeniden und Triflaten über eine Palladiumkatalyse in Gegenwart einer Base umgesetzt (Schema 12).^[140-141]



Schema 12: Allgemeines Reaktionsschema der *Suzuki-Kupplung*.

Die *Suzuki-Kupplung* hat sich vor allem aufgrund der hohen Selektivität, der Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen sowie Lösungsmitteln und den mitunter milden Reaktionsbedingungen zu einer außerordentlich attraktiven Methode für Anwendungen in der akademischen und industriellen Welt entwickelt.^[142-144]

Zur effizienten Entwicklung neuer Reaktionsbedingungen ist das mechanistische Verständnis von Reaktionen essenziell. Die *Suzuki-Kupplung* läuft über einen für Kreuzkupplungsreaktionen charakteristischen Katalysezyklus ab (Schema 13).^[137]



Schema 13: Katalysezyklus der *Suzuki-Kupplung*.

Im ersten Schritt inseriert der katalytisch aktive Palladium(0)komplex in einer oxidativen Addition in die Aryl(pseudo)halogenidbindung. Die oxidative Addition verläuft häufig *cis*-selektiv. Anschließend erfolgt nach einer *cis/trans*-Isomerisierung der gebildeten Palladium(II)spezies der metathetische Ersatz des Halogenatoms durch den nukleophilen Bestandteil der Base, wodurch die Reaktivität des Palladiumzentrums erhöht wird. Mithilfe der eingesetzten nukleophilen Base bildet sich ein vierfach koordinierter Boronat-Komplex, der sogenannten *at*-Komplex, der unter anderem durch die negative Ladung eine höhere Nukleophilie des Borzentrums aufweist und somit die Transmetallierung ermöglicht. Nach erneuter Isomerisierung des Komplexes folgt eine reduktive Eliminierung, bei der eine neue C–C-Bindung zwischen den *cis*-ständigen Organylresten geknüpft wird und der aktive Palladium(0)komplex regeneriert wird.

3.2.2 Buchwald-Hartwig-Aminierung

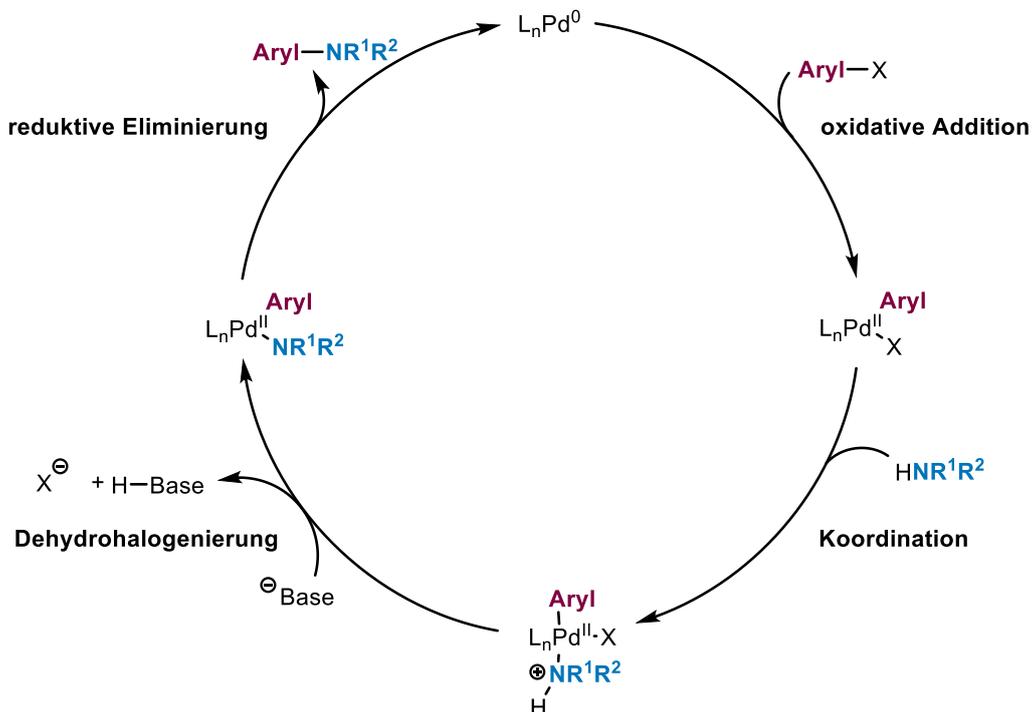
Aromatische Amine sowie stickstoffhaltige Heterocyclen sind in Naturstoffen, Pharmazeutika, Agrochemikalien sowie in funktionalen materialwissenschaftlichen Anwendungen allgegenwärtig.^[145] Die palladiumkatalysierte Bildung von C–N-Bindungen, die heute allgemein als *Buchwald-Hartwig-Aminierung* bekannt ist, hat diesen Bereich der Chemie drastisch verändert. In der synthetischen Organischen Chemie ist die *Buchwald-Hartwig-Aminierung* heutzutage ein grundlegendes und unverzichtbares Werkzeug zur Darstellung von C–N-Bindungen und sowohl in der Industrie als auch im akademischen Bereich von immenser Bedeutung.^[146-147] Obwohl palladiumkatalysierte C–N-Kupplungen bereits 1983 von *Migita* beschrieben wurden,^[148] wird das Lob für ihre Entwicklung und Anwendung in der Regel *Buchwald*^[149] und *Hartwig*^[150] zuteil, die im Jahr 1995 unabhängig voneinander die große Bandbreite der chemischen Umsetzung durch den Aufbau von C–N-Bindungen ausgehend von Aminen und (pseudo)halogenierten (Hetero)aromaten erkannten (Schema 14).



Schema 14: Allgemeines Reaktionsschema der *Buchwald-Hartwig-Aminierung*.

Nach umfangreichen experimentellen und theoretischen Untersuchungen^[151-154] zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus etablierte sich ein allgemein anerkannter Katalysezyklus, der aus vier grundlegenden Schritten besteht.^[155] Die Reihenfolge dieser Schritte kann jedoch variieren. Beim konventionellsten Reaktionsmechanismus (Schema 15) wird zunächst durch Dissoziation eines Liganden aus einer beispielsweise zweizähligen L₂Pd-Spezies ein einfach koordinierter Palladium(0)komplex generiert. Noch reaktiver ist ein 12-Valenzelektronenkomplex mit nur einem Liganden, der durch den Einsatz von sterisch anspruchsvollen Liganden wie (tBu)₃P gebildet werden kann.

Dieser reaktive Palladium(0)komplex geht nun die oxidative Addition mit dem Arylelektrophil ein, wobei sich ein stabiler quadratisch-planarer Palladium(II)komplex bildet. Dabei handelt es sich um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, über den sich folglich die Reaktionsrate der gesamten Kreuzkupplung steuern lässt.^[156] Anschließend wird das Aminnucleophil an das Metall koordiniert und durch die Base deprotoniert. Der katalytische Zyklus wird durch die reduktive Eliminierung geschlossen, wobei das gewünschte arylierte Amin entsteht, und der aktive Katalysator regeneriert. Durch die reduktive Eliminierung kann zum einen die Ausbeute und der Anwendungsbereich der Reaktion kontrolliert werden, zum anderen können ebenfalls unerwünschte Nebenreaktionen unterbunden werden.^[156]

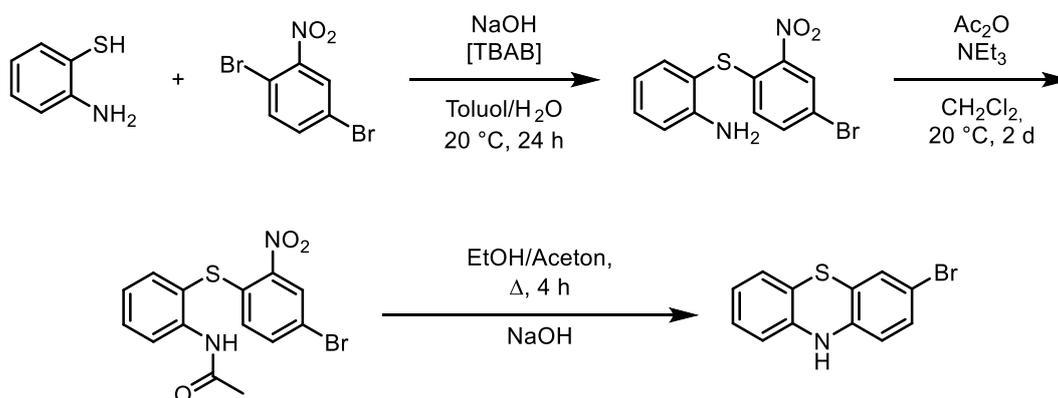


Schema 15: Katalysezyklus der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung.

3.3 Synthese von 3,10-Diarylphenothiazinen

Phenothiazine haben sich aufgrund ihrer besonderen strukturellen und elektronischen Eigenschaften als universelle Donoreinheiten für optoelektronische Anwendungen erwiesen.^[20, 77] Insbesondere arylsubstituierte Phenothiazine finden in den letzten Jahren vielseitig Einsatz in der Molekularen Elektronik (vgl. Kapitel 3.1.2), sodass eine effiziente Methode für die Synthese von 3,10-Diarylphenothiazinen sowie eine grundlegende Charakterisierung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen erstrebenswert ist.

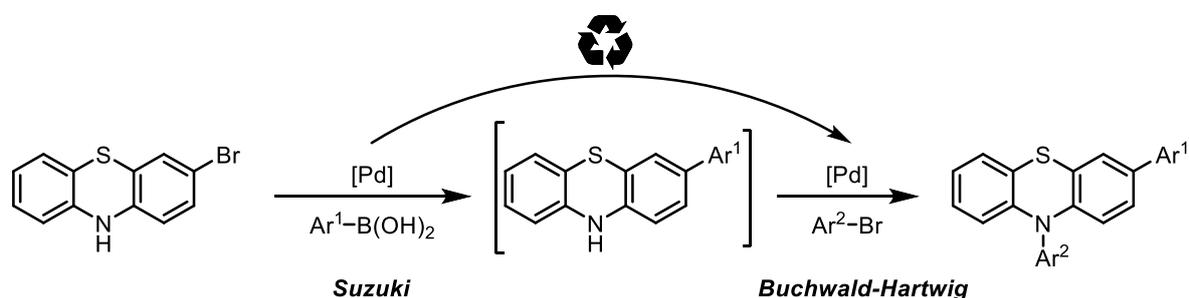
Üblicherweise werden arylsubstituierte Phenothiazine durch den sukzessiven Aufbau ausgehend von 10*H*-Phenothiazin synthetisiert.^[157-160] Da sich palladiumkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen wie die *Suzuki*-Kupplung^[35-36, 161-162] und *Buchwald-Hartwig*-Aminierung^[27, 163-164] ausgezeichnet für die Funktionalisierung der Phenothiazinen eignen, sollte darauf basierend eine sequenziell katalysierte Ein-Topf-Sequenz ausgehend vom 3-Brom-10*H*-phenothiazin entwickelt werden. Das einfach bromierte 10*H*-Phenothiazin kann dabei ausgehend von 2,5-Dibromnitrobenzol und 2-Aminobenzothiol über eine mehrstufige Synthese, welche eine *Smiles*-Umlagerung beinhaltet,^[165] im Multigrammaßstab dargestellt werden (Schema 16).^[166]



Schema 16: Syntheseroute zur Darstellung des 3-Brom-10*H*-phenothiazins mittels *Smiles*-Umlagerung.

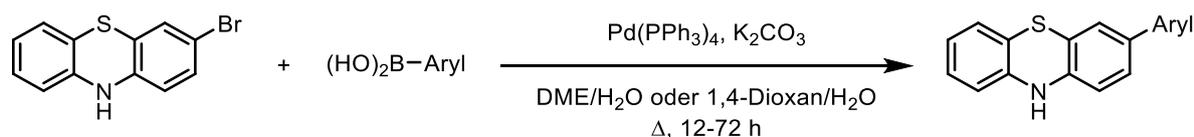
Die größte Herausforderung bei der Etablierung einer Multikomponentenreaktion zur Darstellung von 3,10-Diarylphenothiazinen stellt die Suche nach den perfekten Bedingungen für alle Reaktionsschritte dar. Zur Optimierung solcher Reaktionen ist die Untersuchung der Struktur und Reaktivität der Zwischenprodukte unerlässlich. So können durch die geschickte Wahl der Reaktionsbedingungen unterschiedliche funktionelle Gruppen im gleichen Molekül in aufeinanderfolgenden Reaktionsschritten nacheinander unter Verwendung desselben Katalysators umgesetzt werden. Die *Suzuki*-Kupplung sollte daher vor der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung durchgeführt werden (Schema 17), um unerwünschte Nebenreaktionen wie beispielsweise die Homokupplung im ersten Reaktionsschritt zu vermeiden.

Durch die Wahl einer schwachen Base bei der *Suzuki*-Kupplung kann die Deprotonierung des Stickstoffatoms und somit die Homokupplung des 3-Brom-10*H*-phenothiazins unterbunden werden.



Schema 17: Geplante Synthese von 3,10-Diarylphenothiazinen mittels einer sequenziell palladiumkatalysierten *Suzuki*-Kupplungs-*Buchwald-Hartwig*-Aminierung.

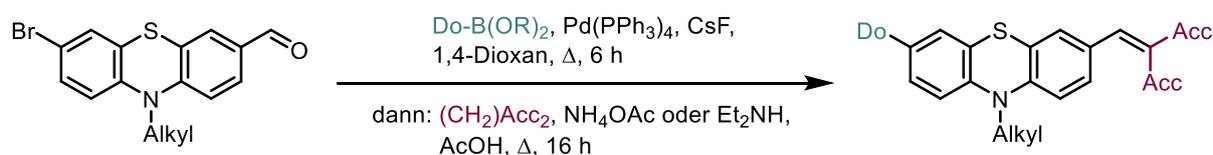
Die C–C-Bindungsknüpfung von *N*-unsubstituierten 3-Brom-10*H*-phenothiazinen mit aromatischen Boronsäuren verläuft nach *Barkschat* in Gegenwart katalytischer Mengen Pd(PPh₃)₄ und K₂CO₃ in wässrigem 1,4-Dioxan oder Ethylenglycoldimethylether in guten bis sehr guten Ausbeuten (Schema 18).^[36]



Schema 18: Modifizierte *Suzuki*-Kupplung zur Darstellung von 3-Aryl-10*H*-phenothiazinen nach *Barkschat*.

Bei *Buchwald-Hartwig*-Aminierungen werden üblicherweise stärkere Alkoxidbasen zur Deprotonierung des Aryl-Palladium-Amin-Komplexes eingesetzt.^[167-168] Insbesondere Natrium-*tert*-butoxid ist nach wie vor eine vielseitige Base für Aminierungsreaktionen von sekundären aliphatischen und aromatischen Aminen sowie von Phenothiazinen.^[27, 149, 169] Dementsprechend müssen jedoch wasserfreie Bedingungen für die *Suzuki*-Kupplung sichergestellt werden, da geringe Wassermengen jede starke Base in relativ schwache Hydroxide umwandeln, was die Effizienz der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung von sekundären Aminen deutlich verringert.^[168]

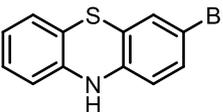
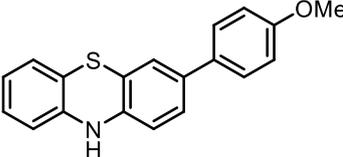
Ausgehend von den wasserfreien Reaktionsbedingungen der *Suzuki*-Kupplung, die sich in der von *Meyer* entwickelten konsekutiven Dreikomponenten-*Suzuki-Knoevenagel*-Kondensation (Schema 19) bewährten,^[128] wurden zunächst die Bedingungen der *Suzuki*-Kupplung optimiert.



Schema 19: Konsekutive Dreikomponenten-Kupplungs-Kondensations-Sequenz zur Darstellung von Phenothiazin-DSSC-Chromophoren nach *Meyer*.

Als Modellsystem wurde im Rahmen eines Forschungspraktikums von *Stanislav Kopylov* die Kupplung von 3-Brom-10*H*-phenothiazin (**1a**) mit der 4-Methoxyphenylboronsäure (**2b**) gewählt. Das entstandene 3-(4-Methoxyphenyl)-10*H*-phenothiazin (**4g-ZP**) wurde isoliert und säulenchromatographisch gereinigt, um die Ausbeute zu ermitteln (Tabelle 2). Die zu Beginn verwendeten Reaktionsbedingungen aus Pd(PPh₃)₄ und Cäsiumfluorid in 1,4-Dioxan führten nach 15 Stunden bei 120 °C zu einer isolierten Ausbeute von 75 % (Tabelle 2, Eintrag 1). Durch den Wechsel zu anderen Palladiumquellen wie Palladium(II)chlorid oder Palladium(II)acetat konnte keine Ausbeutesteigerung erzielt werden (Tabelle 2, Eintrag 2–6). Erst durch den Einsatz von Bis(dibenzylidenacetone)palladium(0) mit dem Liganden SPhos konnte die isolierte Ausbeute auf 91 % gesteigert werden (Tabelle 2, Eintrag 9). Die Änderung der Stöchiometrie des Katalysatorsystems und der Base sowie die Verkürzung der Reaktionszeit führte zu einer Verringerung der isolierten Ausbeute.

Tabelle 2: Optimierung des Katalysatorsystems für die Synthese des 3-(4-Methoxyphenyl)-10*H*-phenothiazin (**4g-ZP**)

	1.00 Äq. 4-Methoxyphenylboronsäure (2b) 5 mol% [Pd/L] 6.00 Äq. CsF 1,4-Dioxan, 120 °C, 15 h		
1a		4g-ZP	
Eintrag	Palladiumquelle	Ligand	Ausbeute [%] ^[a]
1	Pd(PPh ₃) ₄	–	75
2	Pd(OAc) ₂	[^t Bu ₃ PH]BF ₄	33
3	PdCl ₂	[^t Bu ₃ PH]BF ₄	45
4	PdCl ₂	Dppf	69
5	PdCl ₂	SPhos	31
6	PdCl ₂	PCy ₃	37
7	Pd(dba) ₂	[^t Bu ₃ PH]BF ₄	71
8	Pd(dba) ₂	Dppf	75
9	Pd(dba) ₂	SPhos	91

^[a] Isolierte Ausbeute nach Säulenchromatographie.

Die vielversprechenden Katalysatorsysteme der *Suzuki*-Kupplung wurden auch in der anschließenden *Buchwald-Hartwig*-Aminierung eingesetzt, um die Verwendung eines optimalen Katalysatorsystems zu gewährleisten (Tabelle 3). Als Modellsystem wurde die Kupplung von 3-(4-Methoxyphenyl)-10*H*-phenothiazin (**4g-ZP**) mit 4-Bromanisol (**3b**) gewählt.

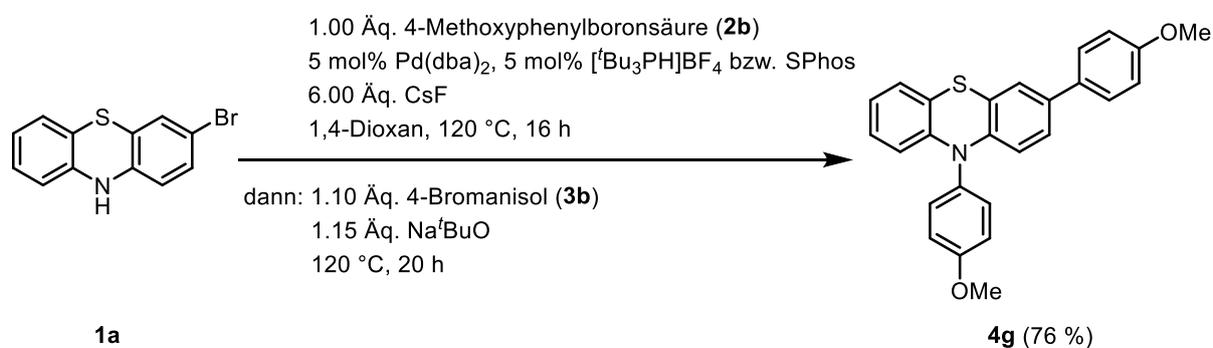
Tabelle 3: Optimierung des Katalysatorsystems für die Synthese von 3,10-Diaryl-10*H*-phenothiazinen **4**.

Eintrag	Palladiumquelle	Ligand	Ausbeute [%] ^[a]
1	Pd(PPh ₃) ₄	–	42
2	Pd(dba) ₂	[^t Bu ₃ PH]BF ₄	78
3	Pd(dba) ₂	dppf	24
4	Pd(dba) ₂	SPhos	78

^[a] Ausbeuten nach Säulenchromatographie.

Die höchste isolierte Ausbeute von 78 % konnte unter Verwendung von Pd(dba)₂ als Palladiumquelle und Tri-*tert*-butylphosphan bzw. SPhos als Ligand (Tabelle 3, Eintrag 2 und 4) erzielt werden. Aufgrund der sehr ausgeprägten Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff sowie der Neigung zur spontanen Entzündung wurde der Ligand Tri-*tert*-butylphosphan ausschließlich als Phosphoniumsalz der entsprechenden Tetrafluoroborsäure („*Fu*-Salz“) eingesetzt und erst *in situ* durch die Base freigesetzt.^[170]

Basierend auf den optimierten Reaktionsbedingungen der *Suzuki*-Kupplung und der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung konnten eine Ein-Topf-Synthese durchgeführt werden. Die Synthese des 3,10-Diarylphenothiazins **4g** durch eine sequenzielle *Suzuki*-Kupplungs-*Buchwald-Hartwig*-Aminierungssequenz unter Verwendung von Pd(dba)₂ und SPhos bzw. *Fu*-Salz als Katalysatorsystem erzielten eine gute Ausbeute von 76 % (Schema 20).

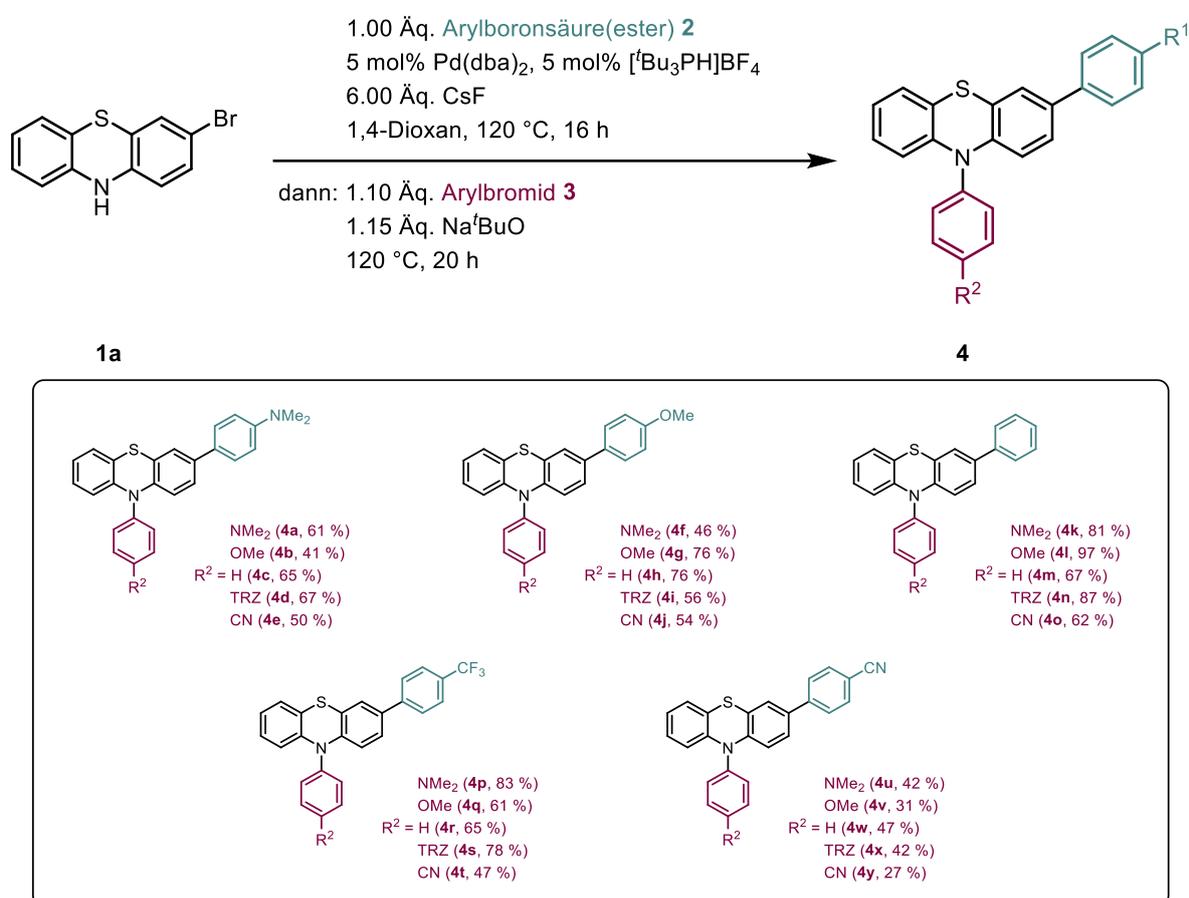


Schema 20: Reaktionsbedingungen zur sequenziellen Synthese der 3,10-Diaryl-10*H*-phenothiazinen am Beispiel der Verbindung **4g**.

Dabei ist jedoch zu beachten, dass elektronenziehende Substituenten am Stickstoffatom nur unter Verwendung von *Fu*-Salz als Ligand erfolgreich eingeführt werden konnten. Bei der Verwendung von SPhos als Ligand konnte kein vollständiger Umsatz zum gewünschten Zwischenprodukt verzeichnet werden, daher wurde beim Aufbau der Substanzbibliothek Tri-*tert*-butylphosphonium-tetrafluoroborat als Ligand gewählt.

3.3.1 Dargestellte Verbindungen

Mit Hilfe der optimierten Reaktionsbedingungen konnte über die entwickelte sequenziellen Dreikomponentenreaktion eine breite Substanzbibliothek an 3,10-Diarylphenothiazinen **4** aufgebaut werden. Zunächst konnten 25 *para*-diarylstudierte Derivate mit verschiedenen Substitutionsmustern in moderaten bis sehr guten Ausbeuten dargestellt werden (Schema 21). Dabei wurde sowohl der eingesetzte Arylboronsäure(ester) **2** sowie das Arylbromid **3** variiert. Die einfache Variation des Substituenten bietet die Möglichkeit den Einfluss der elektronischen Natur (induktiver Effekt und Resonanzeffekt) der verschiedenen Substituenten auf die elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften der 3,10-Diarylphenothiazine zu untersuchen und daraus Struktur-Eigenschafts-Beziehungen gezielt sowie detailliert zu erschließen.



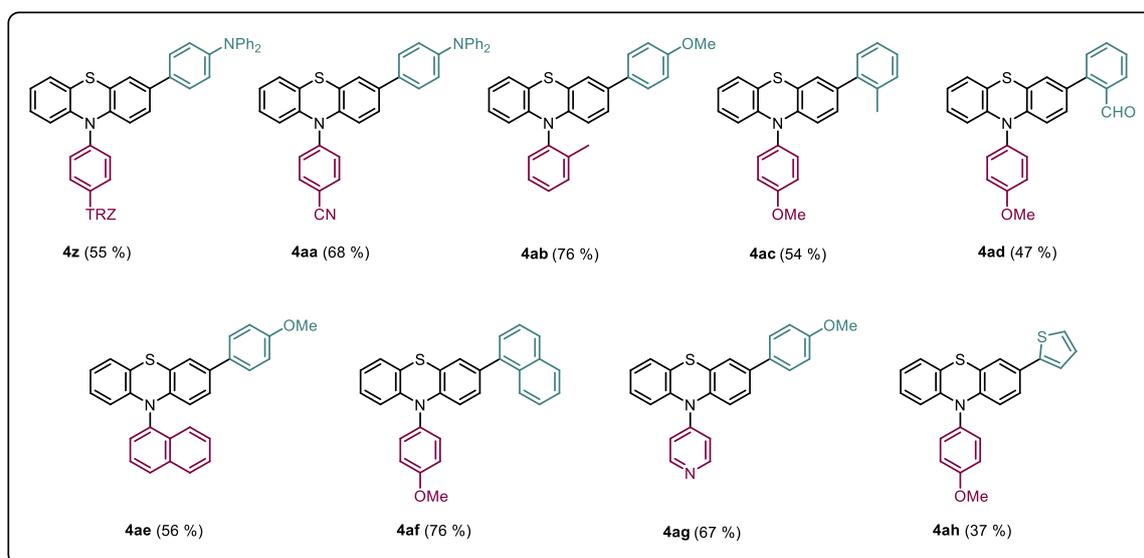
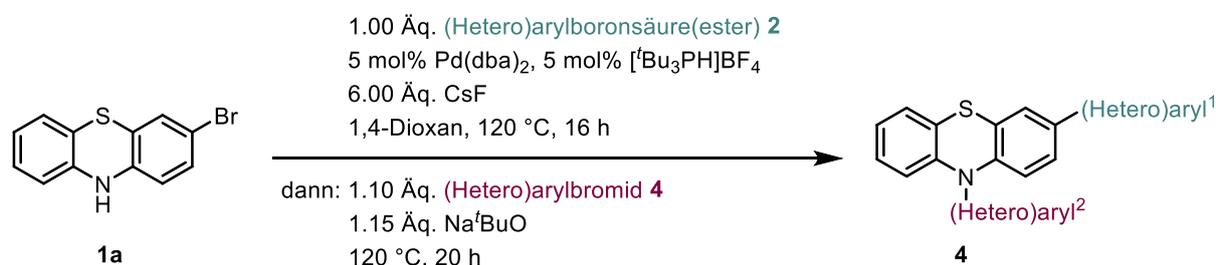
Schema 21: Synthese von 3,10-Diarylphenothiazinen **4a–y** mittels der sequenziell katalysierten *Suzuki*-Kupplungs-*Buchwald-Hartwig*-Aminierungssequenz.

Der modulare Aufbau der Reaktionssequenz ermöglicht den systematischen Einsatz von Arylboronsäure(estern) **2** sowie Arylbromiden **3** mit elektronschiebenden und -ziehenden Substituenten in *para*-Position. Neben dem kommerziell erhältlichen 4-Brombenzonnitril (**2e**) wurde 2-(4-Bromphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin (**2d**),^[164] welches über eine literaturbekannte Synthese ausgehend von Benzonnitril und 4-Brombenzoylchlorid dargestellt werden konnte, als elektronenziehendes Arylbromid eingesetzt.

Aufgrund der interessanten elektronischen Eigenschaften, wie beispielsweise flüssigkristalline und nichtlineare optische Eigenschaften, finden 2,4,6-trisubstituierten 1,3,5-Triazinderivate Anwendung in Kristalltechnik sowie in OLEDs und DSSCs.^[171-174] Unter anderem stellen triphenyltriazinbasierte Chromophore auch eine interessante und aussichtsreiche Verbindungsklasse für die Materialentwicklung im Bereich von effizienten TADF-OLEDs dar.^[164, 175-176]

Beim Aufbau der Substanzbibliothek ist jedoch zu beachten, dass für stark elektronenschiebende Substituenten wie *N,N*-Dimethylanilin nur Arylboronsäuren und für stark elektronenziehende Substituenten wie beispielsweise Benzonitril nur Arylboronsäureester toleriert werden. Des Weiteren ist eine wasserfreie Reaktionsführung essentiell, da ansonsten die Base in der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung abgeschwächt wird und sich die Effizienz der Reaktion verschlechtert.^[168] Die Ausbeuteverluste besonders bei den Verbindungen **4u–y** sind vermutlich der schlechten Löslichkeit der Produkte sowie einer damit verbundenen erschwerten Aufarbeitung geschuldet.

Felix Brölsch konnte im Rahmen seiner Bachelorarbeit zwei weitere Donor-Akzeptor-substituierte 3,10-Diarylphenothiazine **4z** und **4ah** synthetisieren (Schema 22). Als Donorkomponente wurde aufgrund der ausgeprägten elektronischen Eigenschaften, wie dem reversiblen Redoxverhalten, der leichten Ionisierbarkeit sowie der guten schichtbildenden Eigenschaften, das elektronenreiche Triphenylamin gewählt.



Schema 22: Synthese von 3,10-Di(hetero)arylphenothiazinen **4z–ah** mittels der sequenziell katalysierten *Suzuki*-Kupplungs-*Buchwald-Hartwig*-Aminierungssequenz.

Neben der Modifikation im Hinblick auf die elektronische Natur der Substituenten wurden auch verschiedene sterisch anspruchsvolle Substituenten eingesetzt. Dabei werden *ortho*-substituierte Arylreste (**4ab–ad**) und Naphthalinreste (**4ae** und **4af**) sowohl in der *Suzuki*-Reaktion als auch in der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung toleriert und die entsprechenden Zielmoleküle konnten in moderaten bis guten Ausbeuten isoliert werden (Schema 22).

Neben sterisch anspruchsvollen Substituenten können auch heterocyclische Substituenten wie Pyridin und Thiophen erfolgreich eingesetzt werden. Unter Verwendung von 4-Iodpyridin (**3h**) kann das entsprechende 3,10-Diarylphenothiazin **4ag** mit einer Ausbeute von 67 % dargestellt werden. Die säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts erwies sich aufgrund der Polarität und des koordinativen Charakters des Pyridinylsubstituenten als problematisch. Eine gewünschte Reinheit des Produktes konnte jedoch durch anschließendes Ausfällen in *n*-Hexan erzielt werden, was jedoch Ausbeuteverluste zur Folge hatte. Der Einsatz der Pyridinboronsäure in der *Suzuki*-Reaktion führte leider nicht zur Bildung des gewünschten Zwischenprodukts. Da Pyridin auch als Ligand fungieren kann, wurde die Menge des eingesetzten Liganden erhöht. Dies führte dennoch nicht zu dem gewünschten Erfolg.

3.4 Strukturaufklärung der 3,10-Diarylphenothiazine

Alle dargestellten 3,10-Diarylphenothiazine **4** wurden mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, Massenspektrometrie sowie IR-Spektroskopie eindeutig charakterisiert und ihre Reinheit mittels Elementaranalysen bzw. hochaufgelösten Massenspektren sichergestellt.

Aufgrund des antiaromatischen 8π -Elektronensystems des Thiazinrings im planaren Zustand weisen annelierte 1,4-Thiazine eine gewinkelte, schmetterlingsähnliche Struktur auf, die entlang der *S/N*-Achse gefaltet ist.^[23, 25] Wie bereits in Kapitel 3.1 beschrieben, können *N*-Arylsubstituenten durch diese einzigartige Molekülstruktur zwei unterschiedliche Konformation einnehmen, die aufgrund der niedrigen Inversionsbarriere durch Ring- und Stickstoffinversion ineinander umgewandelt werden können. Quantenchemische Berechnungen zu den Grundzuständen von *N*-Arylphenothiazinen haben bereits gezeigt, dass die Präferenz der *intra*- oder *extra*-Konformation mit der elektronischen Natur des entfernten Arylsubstituenten am Stickstoffatom variiert. Aufgrund des signifikanten Einflusses der Substituenten auf die Elektronenstruktur und Molekülgeometrie ist eine Konformationsanalyse auch bei 3,10-Diarylphenothiazinen unerlässlich.

Dabei wurden zunächst die Grundzustandsgeometrien der 3,10-Diarylphenothiazine **4a–y** für beide Konformere unter Verwendung von *Gaussian 09*^[177] mit dem PBE1hPBE-Funktional^[178] und dem Pople 6-311++G**-Basissatz^[179] optimiert. Darüber hinaus wurde das Modell des polarisierbaren Kontinuums (*polarizable continuum model*, PCM) mit Dichlormethan als Lösungsmittel implementiert, da die experimentellen Untersuchungen der elektronischen Eigenschaften überwiegend in Dichlormethan durchgeführt wurden. Die optimierten Molekülgeometrien wurden anhand von Frequenzanalysen auf das Vorliegen von Minimumstrukturen (keine negativen/imaginären Frequenzen) eindeutig bestätigt.

Der Vergleich der berechneten Energien für die *intra*- und *extra*-Konformationen zeigt, dass beide Substituenten R^1 und R^2 einen Einfluss auf die freie Enthalpie ΔG der 3,10-Diarylphenothiazine **4** ausüben. Aufgrund der geringen Energiebarriere ist eine rasche Umwandlung der beiden Konformere bei Raumtemperatur möglich. Aus der Differenz der freien Enthalpien der Konformere $\Delta\Delta G_{\text{extra-intra}}$ kann somit die theoretische Gleichgewichtskonstante $K_{\text{extra-intra}}$ für die Umwandlung des *extra*- in das *intra*-Konformer bei 298 K berechnet werden (Gleichung 1).

$$\Delta G = -RT \ln K \quad \text{(Gleichung 1)}$$

ΔG	Freie Enthalpie
R	Universelle Gaskonstante
T	Temperatur
K	Gleichgewichtskonstante

So weist zum Beispiel das 3,10-Diphenylphenothiazin (**4m**) in Dichlormethan laut der quantenchemischen Berechnungen unter der Annahme einer kinetisch erlaubten Gleichgewichtseinstellung bei Raumtemperatur eine deutliche Bevorzugung der *intra*-Konformation auf. Die Konzentration des *intra*-Konformers ist demnach 30-mal größer als die Konzentration des *extra*-Konformers, sodass 97 % der Moleküle eine *intra*-Konformation einnehmen. Mit steigender Akzeptorstärke des Substituenten R² wird dagegen die *extra*-Konformation begünstigt. Die aus den DFT-Rechnungen ermittelten bevorzugten Konformationen für die 3,10-Diarylphenothiazine **4a–y** sind in Kapitel 5.7 vollständig zusammengefasst.

Neben der Berechnung der Gleichgewichtsverteilung zwischen den beiden Konformeren (Tabelle 21) erlaubt die Differenz der freien Enthalpien der Konformere $\Delta\Delta G_{extra-intra}$ der 3,10-Diarylphenothiazine **4a–y** darüber hinaus eine detaillierte Untersuchung des Substituenteneffekts. Durch die Korrelation der Differenz der freien Enthalpien der Konformere $\Delta\Delta G_{extra-intra}$ mit den *Hammitt*-Parametern^[180] σ_p , σ_I , σ_R , σ_p^+ und σ_p^- lassen sich somit potentielle lineare freie-Energie-Beziehungen (*linear free energy relationships*, LFERs) aufstellen, die eine systematische Vorhersage der jeweils bevorzugten Konformation ermöglichen. Prinzipiell kann dabei die linearen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in Abhängigkeit der Substituenten R¹ und R² untersucht werden.

Analog zu den *N*-Arylphenothiazinen^[27] lässt sich der Einfluss des Arylsubstituenten R² am Stickstoffatom am besten durch die Korrelation mit dem ursprünglichen *Hammitt*-Parameter σ_p wiedergeben (Abbildung 10).

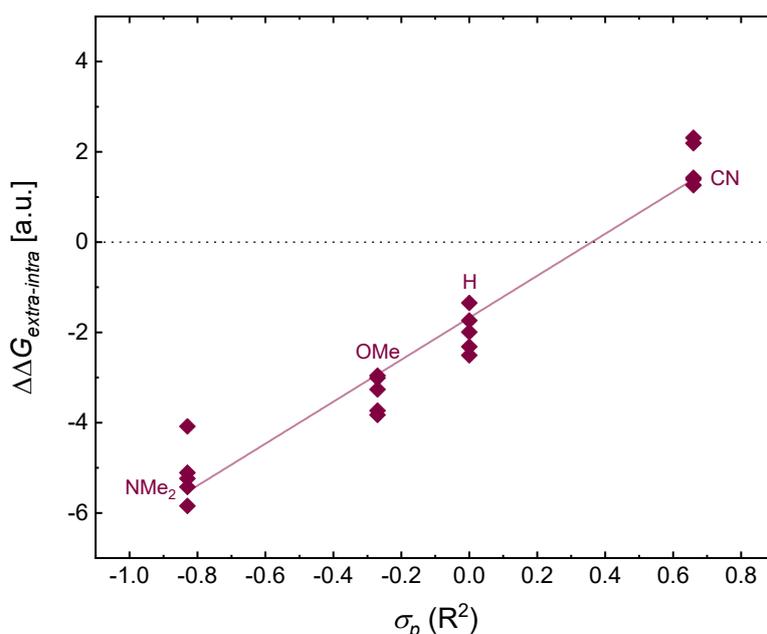


Abbildung 10: Auftragung der Differenz der freien Enthalpien der Konformere $\Delta\Delta G_{extra-intra}$ gegen die *Hammitt*-Parameter σ_p in Abhängigkeit von den Substituenten in Position R² bei variablen Substituenten an Position R¹ ($\Delta\Delta G_{extra-intra} = 4.64 \text{ kcal/mol} \cdot \sigma_p(R^2) - 1.68 \text{ kcal/mol}$ ($R^2 = 0.948$)).

Die Beschränkung auf den ausschließlich induktiven Effekt (σ_I) oder den Resonanzeffekt (σ_R) liefert jeweils niedrigere Bestimmtheitsmaße R^2 , wobei mit σ_R ($R^2 = 0.797$) eine deutlich bessere Korrelation als mit σ_I ($R^2 = 0.551$) erzielt werden kann. Demzufolge wird die Differenz der freien Enthalpien der Konformere $\Delta\Delta G_{extra-intra}$ sowohl durch den induktiven als auch durch den Resonanzeffekt beeinflusst, wobei der Effekt der Resonanz deutlich ausgeprägter zu sein scheint.

In Anbetracht des guten Bestimmtheitsmaßes der ermittelten σ_p -Korrelation ermöglicht diese lineare Gleichung eine schnelle und empirische Vorhersage der bevorzugten Konformation der 3,10-Diarylphenothiazine auf der Grundlage der elektronischen Natur des Substituenten R^2 . Der Schnittpunkt mit der Abszissenachse ($\Delta\Delta G_{extra-intra} = 0$) stellt dabei ein Näherungswert dar, bei dem die beiden Konformationen isoenergetisch sind ($\sigma_p = 0.36$). Somit kann angenommen werden, dass 3,10-Diarylphenothiazine mit stark elektronenziehenden Substituenten ($\sigma_p > 0.36$) am Stickstoffatom bevorzugt die *extra*-Konformation einnehmen.

Der Einfluss des Substituenten R^1 lässt sich hingegen nicht durch eine semiquantitative LFER mit einem *Hammett*-Parameter darstellen. Es kann jedoch beobachtet werden, dass elektronenziehende Arylsubstituenten an Position 3 des Phenothiazingrundgerüsts aufgrund der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung mit dem Thiazinstickstoffatom zu einer energetischen Stabilisierung der *intra*-Konformation führen. Auf die bevorzugte Konformation der 3,10-Diarylphenothiazine scheint dieser Effekt jedoch nur eine untergeordnete Rolle auszuüben.

Neben der Konformationsanalyse mittels quantenchemischer Rechnungen wurde der strukturelle Aufbau der 3,10-Diarylphenothiazine **4** NMR-spektroskopisch genauer untersucht. Im Folgenden wird die Strukturaufklärung zunächst exemplarisch anhand des ^1H -NMR-Spektrums des 3,10-Diarylphenothiazins **4g** (Abbildung 11) diskutiert, welches laut der quantenchemischen Berechnungen (PBEh1PBE/6-311++G**) in Aceton nahezu vollständig (> 99 %) die *intra*-Konformation einnimmt. Die Zuordnung der Protonen zu den entsprechenden Signalen erfolgte dabei sowohl durch zweidimensionale NMR-Experimente als auch durch Inkrementrechnungen sowie einer zusätzlichen quantenchemischen Vorhersage der chemischen Verschiebungen. Die theoretischen chemischen Verschiebungen δ_{DFT} der Protonen und der Kohlenstoffkerne wurden für beide Konformere unter Verwendung der GIAO-Methode berechnet.^[181-183] Der Vergleich der theoretischen chemischen Verschiebungen zeigt deutlich, dass die Stellung des *N*-Arylsubstituenten insbesondere auf die Lage der Signale der Protonen **H1** ($\Delta\delta_{\text{DFT}}$ 1.44) und **H7** ($\Delta\delta_{\text{DFT}}$ 1.41) Einfluss nimmt.

Die unterschiedlich starke chemische Verschiebung dieser beiden Signale ist auf den sogenannten Ringstromeffekt zurückzuführen.^[184] In Abhängigkeit der Konformation wirkt der Ringstromeffekt unterschiedlich stark auf die Protonen **H1** und **H7**, was eine unterschiedliche Verschiebung der Resonanzsignale bedingt.

So weisen die Protonen **H1** und **H7** in der *intra*-Konformation von Verbindung **4g** gemäß der DFT-Berechnung eine chemische Verschiebung von δ_{DFT} 6.46 bzw. 6.62 auf. Liegt hingegen die *extra*-Konformation vor, sind die theoretisch berechneten Signale der Protonen **H1** und **H7** stärker tieffeldverschoben (δ_{DFT} 7.90 bzw. 8.03). Insbesondere die chemischen Verschiebungen der Signale der Protonen **H1** und **H7** sollten daher in der Diskussion des aufgenommenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums näher betrachtet werden, da die Lage dieser Signale Aufschluss über die Vorzugskonformation liefern könnte und somit die anhand der Geometrieoptimierungen getroffene Vorhersage untermauert werden kann.

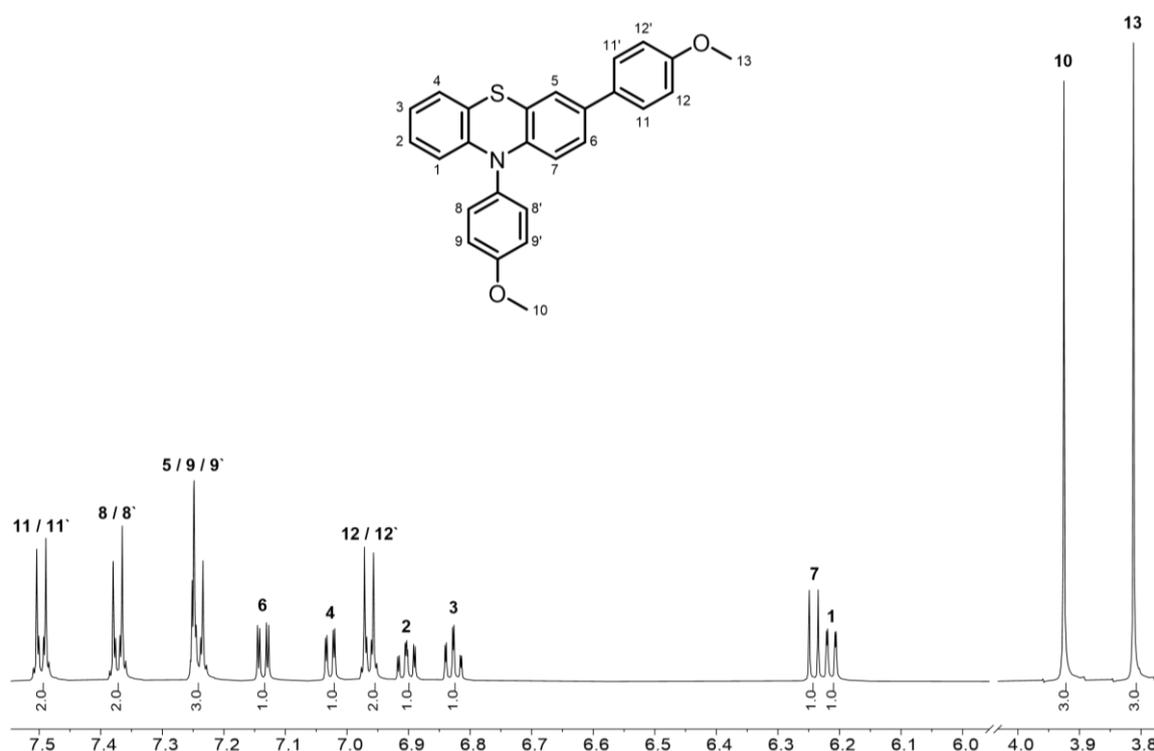


Abbildung 11: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 3,10-Diarylphenothiazins **4g** (Aceton- d_6 , 600 MHz, $T = 298$ K).

Im Hochfeldbereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von Verbindung **4g** sind die charakteristischen Singulets der Methylprotonen **H10** und **H13** der Methoxygruppen bei δ 3.81 und δ 3.93 erkennbar, die anhand der quantenchemischen Berechnungen eindeutig zuzuordnen sind. Die genaue Zuordnung der Signale kann darüber hinaus durch den Vergleich mit $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der 3,10-Diarylphenothiazine, die ausschließlich mit einer Methoxygruppe dekoriert sind, bestätigt werden. Somit kann das Singulett bei der chemischen Verschiebung von δ 3.81 den Methylprotonen **H13** des entfernten *para*-Anisylsubstituenten in Position 3 zugewiesen werden, während die Methylprotonen **H10** des *N*-Anisylrests das stärker tieffeldverschobene Signal bei δ 3.93 erzeugen.

Alle weiteren Signale sind im aromatischen Bereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums zu finden. Die aromatischen Protonen der Arylsubstituenten spalten zu Multipletts auf, die das für unsymmetrische 1,4-substituierte Benzole typische Aufspaltungsmuster zeigen (AA'BB'-Spinsystem, Spektrum höherer Ordnung).

Die Zuordnung der Signale kann unter Zuhilfenahme der Inkrementrechnung und der zweidimensionalen COSY- bzw. HSQC-NMR-Spektren erfolgen. Anhand des zweidimensionalen COSY-NMR-Spektrums sowie des Dacheffekts, einer charakteristischen Aufspaltung für *para*-substituierte Aromaten, kann gezeigt werden, dass die Protonen der Multipletts bei δ 6.95–6.98 (**H12/12'**) und 7.45–7.53 (**H11/11'**) sowie δ 7.20–7.28 (**H9/9'**) und 7.31–7.40 (**H8/8'**) miteinander koppeln und somit in unmittelbarer Nachbarschaft zueinander stehen. Die genaue Zuordnung der Signale kann anhand der chemischen Verschiebung getroffen werden, da die Signale der Protonen an den Positionen **H9/9'** und **H12/12'** aufgrund der Methoxygruppen in *ortho*-Position hochfeldverschoben sind. Die Protonen **H8/8'** erfahren im Vergleich zu den Protonen **H11/11'** durch die Nähe zum Stickstoffatom ebenfalls eine erhöhte Abschirmung und sind somit dem Signal der niedrigeren Resonanzfrequenz zuzuweisen. Das Aufspaltungsmuster des Multipletts bei δ 7.20–7.28 sowie das relative Integral von drei lassen darauf schließen, dass das Signal der Protonen **H9/9'** mit einem Signal eines an das Phenothiazingerüst gebundenen Protons überlagert.

Bei 3-substituierten Phenothiazinen erhält man für die Protonen des Phenothiazingerüsts stets sieben einzelne Signale mit einem relativen Integral von eins.^[185] Die eindeutige Zuordnung der Signale ist dabei anhand der Kopplungskonstanten sowie des COSY-NMR-Spektrums möglich. Das Signal des Protons **H7** spaltet durch die ³J-Kopplung mit dem Proton **H6** (dd, δ 7.14) zu einem Dublett mit einer großen Kopplungskonstanten (³J = 8.6 Hz) auf und kann somit dem Signal bei δ 6.24 eindeutig zugeordnet werden. Die Wasserstoffkerne **H1** und **H4** koppeln jeweils mit den Protonen **H2** und **H3** zu einem Dublett von Dublett. Das Signal des Protons **H1** ist aufgrund des Ringstromeffekts ebenfalls hochfeldverschoben und kann somit der chemischen Verschiebung von δ 6.21 zugeordnet werden (³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.2 Hz). Mit Hilfe der Kopplungskonstanten können die Signale bei δ 6.90 und 6.83 eindeutig den Wasserstoffkernen **H2** und **H3** zugewiesen werden. Das Signal des Protons **H5** überlagert somit mit dem Multiplett der Wasserstoffkerne an den Positionen **H9/9'**.

Die chemischen Verschiebungen der Signale der Protonen **H1** und **H7** des ¹H-NMR-Spektrums können deutlich besser durch die theoretisch berechneten chemischen Verschiebungen des *intra*-Konformers reproduziert werden. Somit kann die Vorhersage der Konformation der 3,10-Diarylphenothiazine nicht nur über die Differenz der freien Enthalpien der Konformere $\Delta\Delta G_{extra-intra}$, sondern auch experimentell anhand der Analyse der ¹H-NMR-Spektren erfolgen. Zur Evaluation dieser Annahme wurden zusätzlich die chemischen Verschiebungen der Signale der Protonen **H1** und **H7** des 3,10-Diarylphenothiazins **4j** berechnet und mit den experimentell bestimmten chemischen Verschiebungen verglichen (Abbildung 12).

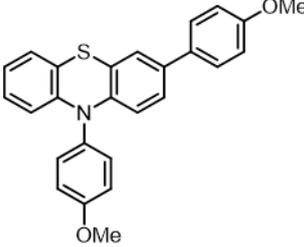
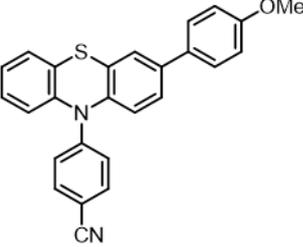
	4g		4j	
	$\Delta\Delta G_{extra-intra} = -3.07 \text{ kcal/mol}$		$\Delta\Delta G_{extra-intra} = 2.24 \text{ kcal/mol}$	
				
	H1	H7	H1	H7
$\delta_{exp.}$	6.21	6.24	7.51	7.34
$\delta_{DFT(intra)}$	6.46	6.62	6.34	6.45
$\delta_{DFT(externa)}$	7.90	8.03	7.99	8.05

Abbildung 12: Vergleich der experimentellen ($\delta_{exp.}$, Aceton- d_6 , 600 MHz, $T = 298 \text{ K}$) und quantenchemisch berechneten (δ_{DFT} , PBEh1PBE/6-311++G**, PCM Aceton, GIAO-Methode) chemischen Verschiebungen der Protonen **H1** und **H7** der 3,10-Diarylphenothiazine **4g** und **4j**.

Der Vergleich der chemischen Verschiebungen der charakteristischen Signale der 3,10-Diarylphenothiazine **4g** und **4j** zeigt, dass die Analyse der Resonanzsignale der Protonen **H1** und **H7** eine schnelle und einfache Methode bietet die bevorzugte Konformation der 3,10-Diarylphenothiazine zu ermitteln. Die Protonen **H1** und **H7** werden stärker abgeschirmt, wenn die Verbindung in der *intra*-Konformation vorliegt, was zu einer Hochfeldverschiebung der erzeugten Resonanzsignale führt. In Anbetracht der starken Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Konformation ermöglichen die ^1H -NMR-Spektren eine Vorhersage der bevorzugten Konformation der 3,10-Diarylphenothiazine auf Basis von experimentellen Daten, welche die Ergebnisse der theoretische Konformationsanalyse untermauern.

Für die detaillierte Auswertung des ^{13}C -NMR-Spektrums von Verbindung **4g** (Abbildung 13) wurden zusätzlich ein DEPT-135-Spektrum sowie ein zweidimensionales HSQC-NMR-Spektrum aufgenommen.

Im Hochfeldbereich des ^{13}C -NMR-Spektrums befinden sich die Signale der Methylkohlenstoffkerne **C17** (δ 55.9) und **C22** (δ 55.6) der Methoxygruppen, die mithilfe des HSQC-NMR-Spektrums und den Erkenntnissen aus der Auswertung des ^1H -NMR-Spektrums genau zugeordnet werden können. Die quantenchemisch berechneten chemischen Verschiebungen (δ_{DFT} 57.3 (**C17**) und 56.3 (**C22**)) bestätigen diese Zuordnung.

Die verbleibenden Signale können mithilfe des DEPT-135-Spektrums in quartäre Kohlenstoffkerne und Methingruppen unterteilt und schließlich anhand von Inkrementrechnungen sowie unter der Zuhilfenahme des HSQC-NMR-Spektrums zugeordnet werden.

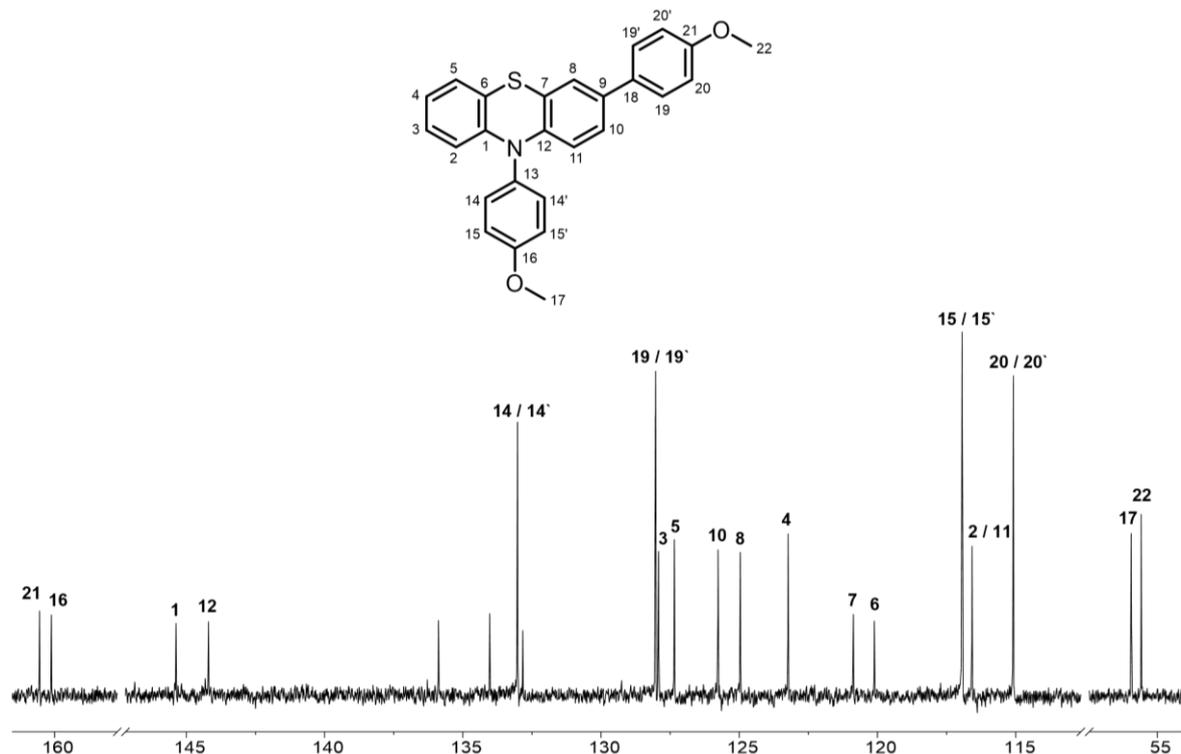


Abbildung 13: ^{13}C -NMR-Spektrum des 3,10-Diarylphenothiazins **4g** (Aceton- d_6 , 150 MHz, $T = 298\text{ K}$).

Die vier Signale der chemisch äquivalenten Phenylkohlenstoffkerne **C14/14'** ($\delta 133.0$), **C15/15'** ($\delta 116.9$), **C19/19'** ($\delta 128.0$) und **C20/20'** ($\delta 115.1$) können anhand ihrer vergleichsweise hohen Intensitäten identifiziert werden. Die Signale der Kohlenstoffkerne **C15/15'** und **C20/20'** sind dabei aufgrund der Methoxygruppe in *ortho*-Stellung hochfeldverschoben und können anhand der 2J -Kopplung mit den entsprechenden Protonen **H9/9'** und **H12/12'** im HSQC-NMR-Spektrum genau zugeordnet werden. Die Signale der quartären Kohlenstoffkerne **C16** und **C21**, die anhand der quantenchemischen Berechnungen eindeutig zuzuordnen sind, erscheinen angesichts der direkten Nachbarschaft zu den stark entschirmenden Sauerstoffatomen bei einer chemischen Verschiebung von $\delta 160.1$ (**C21**) und 160.5 (**C16**) deutlich tieffeldverschoben.

Ebenfalls in das Tieffeld verschoben sind die Signale der quartären Kohlenstoffkerne **C1** und **C12** ($\delta 144.2$ und 145.4), welche direkt an das elektronegative Stickstoffatom verbunden sind. Laut quantenchemischen Berechnungen der chemischen Verschiebungen ist dabei das stärker tieffeldverschobene Signal dem quartären Kohlenstoffkern **C1** zuzuweisen. Die Signale der Methoxygruppen des Phenothiazingrundgerüsts konnten anhand der Kreuzpeaks zu den jeweiligen Protonen im zweidimensionalen HSQC-NMR-Spektrum den entsprechenden Resonanzen im ^{13}C -NMR-Spektrum genau zugeordnet werden.

3.5 Elektronische Eigenschaften der 3,10-Diarylphenothiazine

3.5.1 Quantitative Beschreibungsmöglichkeiten von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen

Während in der Organischen Chemie die Synthese von Naturstoffen und neuartigen Organischen Materialien im Mittelpunkt steht, stellen lineare freie-Energie-Beziehungen (*linear free energy relationships*, LFERs) in der Physikalisch-organischen Chemie eine klassische Methode dar, um einen Zusammenhang zwischen Struktur und Reaktivitäten aufzudecken.^[186] LFERs korrelieren die von der freien Standardreaktionsenthalpie ΔG^0 abhängigen Gleichgewichtskonstanten K (Gleichung 2) mit Geschwindigkeitskonstanten k , welche von der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^* abhängt (Gleichung 3), und stellen in gewisser Weise eine vereinheitlichende Theorie der organischen Reaktivität dar.^[187]

$$\lg K = - \frac{\Delta G^0}{2.303 RT} \quad (\text{Gleichung 2})$$

$$\lg k = - \frac{\Delta G^*}{2.303 RT} + \lg \frac{RT}{N_A h} \quad (\text{Gleichung 3})$$

N_A Avogadro-Konstante

h Plancksches Wirkungsquantum

Die erste dieser Geschwindigkeits-Gleichgewichts-Beziehungen wurde bereits vor fast hundert Jahren von *Brønsted* für die Säure-Base-Katalyse aufgestellt.^[188] Die Etablierung quantitativer Korrelationen zwischen diversen Moleküleigenschaften und der chemischen Struktur ist auch heute noch für die Gesellschaft von großer Bedeutung, um ökologische, medizinische und technologische Aspekte des Lebens zu bewerten und diese zu verbessern.^[189] Insbesondere die Untersuchung des Einflusses von Substituenten auf ein aromatisches System ist eine effektive Methode, um Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften zu entwickeln.^[190]

Die *Hammett*-Gleichung ist eine der fundamentalen Gleichungen, die thermodynamische und kinetische Parameter verwandter Reaktionsreihen zur Quantifizierung von Substituenteneinflüssen im Sinne der LFER in Beziehung setzt (Gleichung 4).^[191-193]

$$\lg \left(\frac{k_X}{k_H} \right) = \rho \lg \left(\frac{K_X}{K_H} \right) = \rho \cdot \sigma \quad (\text{Gleichung 4})$$

ρ Reaktionskonstante

σ Substituentenparametern

Dabei wurden neben der Geschwindigkeitskonstanten k der alkalischen Hydrolyse von *para*- bzw. *meta*-substituierten Benzoessäureestern auch die Gleichgewichtskonstanten K für die Deprotonierung von gleichsubstituierten Benzoensäuren betrachtet, wobei die unsubstituierte Verbindung stets als Bezugspunkt der Betrachtung diene. Aus der doppellogarithmischen Darstellung konnte somit ein linearer Zusammenhang zwischen den beiden Größen aufgestellt werden.

Bei *ortho*-Substituenten kommt es aufgrund von sterischen Effekten zu einer Abweichung vom linearen Zusammenhang,^[193] jedoch können für diese Position ebenfalls ähnliche Parameter definiert werden.^[194]

Die *Hammett*-Konstante σ stellt dabei ein Maß für die elektronenziehende bzw. -schiebende Wirkung der Substituenten relativ zum Wasserstoffsubstituenten dar und kann als unabhängig von der Reaktion angesehen werden. *Hammett* wählte die Ionisierungsreaktion von substituierten Benzoesäuren in Wasser bei einer Temperatur von 25 °C als Standardreaktion und definierte ihre Reaktionskonstante als $\rho = 1.000$.^[193] Auf diese Weise kann der Substituentenparameter σ bei der Bezugsreaktion direkt aus $\lg K_x/K_H$ bestimmt werden und ergibt sich aus der Differenz des pK_s -Werts der unsubstituierten Benzoesäure und den jeweiligen pK_s -Werten der substituierten Benzoesäuren (Gleichung 5).

$$\sigma = \lg \frac{K_x}{K_H} = pK_{s(H)} - pK_{s(X)} = \Delta pK_s \quad (\text{Gleichung 5})$$

Nach *Taft* kann bei den Substituentenparametern σ die elektronische Wirkung einer Substanz in eine induktive (σ_I) und eine Resonanzkomponente (σ_R) aufgespalten werden.^[180] Während die σ_p -Parameter im gleichen Maß von diesen beiden Effekten beeinflusst werden (Gleichung 6), prägt der Resonanzeffekt σ_R den σ_m -Parameter nur indirekt in Abhängigkeit des Relais-Koeffizienten α (Gleichung 7).

$$\sigma_p = \sigma_I + \sigma_R \quad (\text{Gleichung 6})$$

$$\sigma_m = \sigma_I + \alpha \sigma_R \quad (\text{Gleichung 7})$$

Aus Untersuchungen von aliphatischen und alicyclischen Systemen können darüber hinaus σ_I -Werte abgeleitet werden und auf aromatische Systeme übertragen werden. Die Parameter σ_I und σ_R bieten die Möglichkeit ein Reaktionssystem auf die Dominanz eines der beiden Effekte hin zu überprüfen.

Mit Hilfe der Substituentenparameter σ lässt sich somit bei vielen Reaktionen der elektronische Einfluss verschiedener Substituenten adäquat beschreiben.^[195] Aufgrund einer starken Konjugation zwischen einem elektronenziehenden Substituenten und einem elektronenreichen Reaktionszentrum bzw. zwischen einem elektronenschiebenden Substituenten und einem elektronenarmen Reaktionszentrum kann es jedoch zu Abweichungen von der einfachen *Hammett*-Gleichung kommen.^[196] Um dieser Nichtlinearität entgegenzuwirken, wurden mit Hilfe geeigneter Referenzsysteme die erweiterten Substituentenparameter σ_p^+ (für π -Donoren) und σ_p^- (für π -Akzeptoren) entwickelt, welche den Effekt der direkten Resonanz zwischen Substituent und Reaktionszentrum berücksichtigen. Als Bezugsreaktionen für σ_p^+ -Werte diente *Brown* und *Okamoto* die Solvolyse von *tert*-Cumylchlorid.^[197]

Die σ_p^- -Werte lassen sich hingegen aus der Ionisation von substituierten Anilinen oder Phenolen in Wasser ableiten.^[198] Bei einer besseren Korrelation mit den erweiterten σ_p^+ - bzw. σ_p^- -Werten ist demnach eine Konjugation zwischen Reaktionszentrum und dem Substituenten wahrscheinlich, was wiederum einen durchkonjugierten Übergangszustand nahelegt. Trotz dieser drei Parameteransätze kann insbesondere für *para*-Dimethylaminosubstituenten ein nichtlineares Verhalten auftreten. Von *Yukawa* und *Tsuno* wurde daher ein zusätzlicher Parameter r entwickelt, der das Ausmaß der Resonanzstabilisierung beschreibt (Gleichung 8).^[199]

$$\lg\left(\frac{k_X}{k_H}\right) = \rho [\sigma_p + r(\sigma_p^+ - \sigma_p)] \quad (\text{Gleichung 8})$$

Bei $r = 0$ hängt der Kurvenverlauf nur von σ_p ab, was besagt, dass das Reaktionszentrum nur minimal durch Resonanzwechselwirkungen stabilisiert wird. Für $r = 1$ korreliert der Kurvenverlauf nur mit σ_p^+ , was eine maximale Resonanzstabilisierung bedeutet. Durch den Gewichtungsfaktor r können somit auch Reaktionen, die zwischen den Extremen liegen, abgebildet werden.

Während der Substituentenparameter σ unabhängig von der Art der Reaktion ist, hängt die Reaktionskonstante ρ , welche der Steigung der Geraden entspricht, dagegen von der Art der Reaktion sowie von den Reaktionsbedingungen, wie beispielsweise dem Lösungsmittel und der Temperatur, ab. Der Parameter ρ stellt ein Maß für die Empfindlichkeit einer Reaktion gegenüber dem Substituenteneffekt dar. Des Weiteren gibt das Vorzeichen von ρ Aufschluss über die elektronische Natur des Übergangszustands des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts der Reaktion. Während ein positives Vorzeichen für ein negativ geladenes Reaktionszentrum im Übergangszustand spricht, weist ein negatives Vorzeichen auf eine positive Ladung am Reaktionszentrum hin. Demnach wird eine Reaktion mit einer positiven Reaktionskonstante ρ durch elektronenziehende Substituenten beschleunigt.^[200]

Neben der Korrelation der Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten gegen die Substitutionsparameter können diese Parameter auch gegen physikalische Eigenschaften aufgetragen werden, um zu prüfen, ob diese eher durch induktive oder mesomere Effekte beeinflusst werden. Die spektroskopische *Hammett*-Gleichung kann für die spektrale Anregung substituerter Farbstoffe im UV/Vis-Bereich nach einem Vorschlag von *Kosower*, *Hofmann* und *Wallenfels* wie folgt formuliert werden (Gleichung 9):^[201]

$$\frac{E_{T,X} - E_{T,H}}{2.303 \cdot RT} = \rho_A \cdot \sigma \quad (\text{Gleichung 9})$$

E_T Anregungsenergie der *X*-substituierten Verbindung bzw. der Referenzverbindung ($X = H$)
 ρ_A „Absorptionskonstante“

Die „Absorptionskonstante“ ρ_A stellt ein Maß für die Suszeptibilität dar, mit der die Lage der Absorptionsbande eines Farbstoffes auf die Änderung der elektronischen Natur des Substituenten X reagiert.^[202] Bei ausreichender Solvatochromie eines Farbstoffes kann durch die systematische Variation des Lösungsmittels ein empirischer Parameter für die Lösungsmittelpolarität auf spektroskopische Weise abgeleitet werden.^[203]

3.5.2 Cyclovoltammetrie^[204-207]

Die Cyclovoltammetrie als elektrochemisches Messverfahren liefert Informationen über die Thermodynamik und Kinetik von Elektronentransferprozessen sowie über mögliche Folgereaktionen der reaktiven Spezies. Seit Mitte des letzten Jahrhunderts findet diese dynamische Messmethode sowohl in der Charakterisierung von einfachen Redoxsystemen in der Anorganischen und Organischen Chemie als auch bei der Untersuchung von Mehrelektronentransferprozessen in der Biochemie oder Makromolekularen Chemie Anwendung.

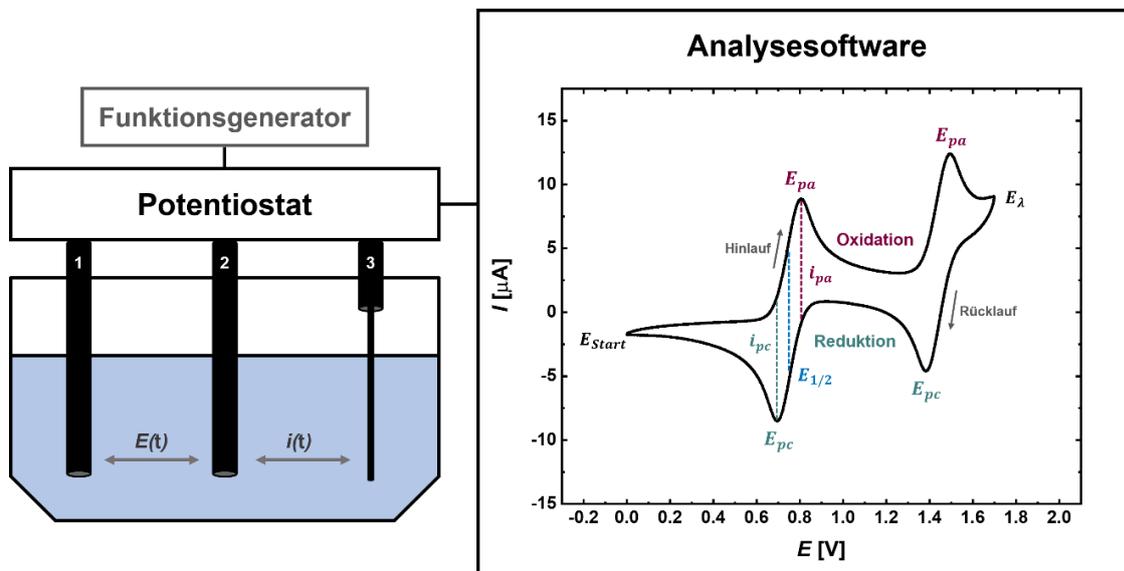


Abbildung 14: Links: Aufbau einer cyclovoltammetrischen Messapparatur mit Drei-Elektrodenanordnung bestehend aus Referenz- (1), Arbeits- (2) und Gegenelektrode (3). Zwischen 1 und 2 wird ein zeitabhängiges Potential $E(t)$ angelegt, während der zeitabhängige Stromfluss $i(t)$ zwischen 2 und 3 gemessen wird. Rechts: Charakteristisches Cyclovoltammogramm für einen reversiblen Zwei-Elektronentransfer (E_{pc} : kathodisches Spitzenpotential, E_{pa} : anodisches Spitzenpotential, E_{Start} und E_{λ} : Umkehrpotentiale, $E_{1/2}$: Halbstufenpotential, i_{pc} : kathodischer Spitzenstrom, i_{pa} : anodischer Spitzenstrom).

In der Regel wird für die Strom-Spannungs-Messungen bei cyclovoltammetrischen Experimenten eine Drei-Elektrodenanordnung bestehend aus Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode gewählt (Abbildung 14, links). Die zu untersuchenden Elektrodenreaktionen des Redoxsystems finden an der Oberfläche der Arbeitselektrode statt, während zwischen der Arbeits- und Referenzelektrode ein sich zeitlich linear änderndes Potential angelegt wird. Während eines Experiments wird diese sogenannte Dreiecksspannung mehrfach durchlaufen.

Die Vorschubgeschwindigkeit v , die Potentialänderung pro Zeiteinheit, stellt dabei die wichtigste Variable des Experimentes dar und liegt üblicherweise im Bereich von 5 bis 1000 mV/s. Das cyclovoltammetrische Experiment wird stets in einer ruhenden, inerten Elektrolytlösung (10^{-3} – 10^{-4} M) durchgeführt, sodass der Massentransport der elektroaktiven Spezies allein durch Diffusion erfolgt. Durch Zugabe eines Leitsalzes (0.1 M) wird die Leitfähigkeit gesichert und Migrationsströme können vermieden werden. Insbesondere Alkalimetall- und Tetraalkylammoniumsalze haben sich aufgrund ihrer äußerst hohen Zersetzungsspannung bei gleichzeitig guter Löslichkeit in aprotischen Lösungsmitteln als Leitsalze bewährt.

Liegt das Standardpotential der zu untersuchenden redoxaktiven Verbindung im Rahmen der vorgegebenen Potentialgrenzen (E_{Start} und E_{λ}), findet ein Stromfluss zwischen Arbeits- und Gegenelektrode statt, der in Form von cyclischen Strom-Spannungs-Verläufen – den Cyclovoltammogrammen (Abbildung 14, rechts) – aufgezeichnet wird. Dabei ist ebenfalls das Potential der Arbeitselektrode entscheidend. Ist das angelegte Potential ausreichend hoch, führen die induzierten Elektrodenreaktionen zu einer Erhöhung des Stromflusses. Der Stromfluss wird dabei sowohl durch den heterogenen Ladungstransfer zwischen der redoxaktiven Spezies und der Elektrode als auch durch den diffusionsabhängigen Massentransport in der Lösung kontrolliert. Der heterogene Ladungstransfer kann durch die *Butler-Volmer*-Gleichung (Gleichung 10) beschrieben werden.

$$j_A(0, t) = \frac{i}{nFA} = c_{ox}(0, t) k_0 e^{-\alpha \frac{nF}{RT} (E-E_0)} - c_{red}(0, t) k_0 e^{-(1-\alpha) \frac{nF}{RT} (E-E_0)} \quad (\text{Gleichung 10})$$

j Stromdichte an der Elektrodenoberfläche

i Stromfluss an der Grenzfläche

N Anzahl der übertragenen Elektronen

A Elektrodenoberfläche

k_0 Standardgeschwindigkeitskonstante des heterogenen Durchtritts

α Durchtrittsfaktor

E_0 Standardpotential

Die potentialabhängigen Oberflächenkonzentrationen der oxidierten $c_{ox}(0, t)$ und reduzierten Spezies $c_{red}(0, t)$ an der Elektrode sorgen aufgrund der Konzentrationsdifferenz zur Lösung für einen diffusionskontrollierten Massentransport. Die zeitliche Änderung der Konzentrationsverteilung in der Diffusionsschicht lässt sich durch das zweite *Ficksche* Gesetz (Gleichung 11) beschreiben.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (\text{Gleichung 11})$$

c_i Oberflächenkonzentration der oxidierten bzw. reduzierten Spezies i

D_i Diffusionskoeffizient der oxidierten bzw. reduzierten Spezies i

x Schichtdicke

In Cyclovoltammogrammen wird grundsätzlich zwischen der anodischen und kathodischen Teilreaktion unterschieden.



Sofern die Reaktion reversibel ist, verursachen die beiden Teilreaktionen einen anodischen (Oxidation) und einen kathodischen (Reduktion) Strompeak. Anhand der charakteristischen Erscheinungsform der Cyclovoltammogramme und der daraus resultierenden Kenngrößen kann zwischen drei Grenzfällen des Ladungstransfers – dem reversiblen, quasireversiblen und irreversiblen Elektronenübergang – differenziert werden.

Im Fall des reversiblen Ladungstransfers ist der Ladungsdurchtritt ungehemmt und die Geschwindigkeit des heterogenen Ladungstransfers groß genug für die Einstellung eines dynamischen Gleichgewichts an der Phasengrenze. Infolgedessen wird der resultierende Stromfluss ausschließlich durch die Diffusion der elektroaktiven Spezies kontrolliert. Dadurch lässt sich die *Butler-Volmer*-Gleichung zur *Nernst*-Gleichung (Gleichung 12) vereinfachen.

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{c_{ox}}{c_{red}} \right) \quad (\text{Gleichung 12})$$

Beim ungehemmten Ladungsdurchtritt beträgt die Potentialdifferenz zwischen den Spitzenströmen $\Delta E = 59 \text{ mV}$ und das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ kann aus dem arithmetischen Mittel der anodischen und kathodischen Spitzenströme E_{pa} und E_{pc} ermittelt werden (Gleichung 13).

$$E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (\text{Gleichung 13})$$

Die Höhe des Peakstroms i_p ist proportional zur Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit v und kann durch die *Randles-Sevcik*-Gleichung (Gleichung 14) beschrieben werden.

$$i_p = 2.69 \cdot 10^5 n^{3/2} D_i^{1/2} c_i v^{1/2} \quad (\text{Gleichung 14})$$

Im quasireversiblen Fall ist der Ladungsdurchtritt gehemmt und der Elektronentransfer wird neben dem heterogenen Ladungstransfer auch vom diffusionsbedingtem Massentransport beeinflusst. Aufgrund dessen verschiebt sich die Lage des Strompeaks mit steigender Vorschubgeschwindigkeit in Potentialanstiegsrichtung und folglich ist die Potentialdifferenz der Spitzenströme größer als 59 mV. Bei der Bestimmung der Höhe des Peakstroms i_p wird beim gehemmten Ladungsdurchtritt in der *Randles-Sevcik*-Gleichung zusätzlich der Durchtrittsfaktor α berücksichtigt (Gleichung 15).

$$i_p = 3.01 \cdot 10^5 n^{3/2} \alpha^{1/2} D_i^{1/2} c_i v^{1/2} \quad (\text{Gleichung 15})$$

Beim irreversiblen Elektronentransfer ist der Ladungstransfer an der Elektrode sehr langsam und nimmt nur in eine Richtung eine messbare Größe an.

Wie bereits beschrieben, erfolgt die Bestimmung des Halbstufenpotentials $E_{1/2}$ und damit des Standardelektrodenpotentials E_0 durch die Bildung des arithmetischen Mittels des anodischen und kathodischen Spitzenpotentials.

Im Fall von überlagerten oder nur schwach ausgeprägten Signalen ist die exakte Ermittlung der Spitzenpotentiale erschwert und die Bestimmung der Halbstufenpotentiale somit fehlerbehaftet. Mit Hilfe einer mathematischen Transformation kann diese Fehlerquelle umgangen werden. Dabei wird das Cyclovoltammogramm zunächst einer Semi-Integration, der Convolution (Gleichung 16), unterzogen und die erhaltene Funktion wird anschließend nach der Zeit abgeleitet, wodurch eine Semi-Differentiation, die Deconvolution (Gleichung 17), des Cyclovoltammogramms erhalten wird.^[208-210] Nach der Deconvolution entsprechen die Funktionsmaxima den Wendepunkten des ursprünglichen Cyclovoltammogramms und lassen sich in der Regel leichter ermitteln.

$$I(t) = \frac{1}{\pi} \int_0^t \frac{i(E)}{\sqrt{t-E}} dE \quad \text{(Gleichung 16)}$$

$$\frac{\partial I(t)}{\partial t} = \frac{\partial^{1/2} i(E)}{\partial^{1/2} t} \quad \text{(Gleichung 17)}$$

Da es an der Grenzphase zwischen der wässrigen Referenzelektrode und der organischen Lösung zu sogenannten Diffusionspotentialen (*liquid junction potentials*) kommen kann,^[211] weichen die gemessenen Potentiale teils signifikant voneinander ab, was wiederum ein direkter Vergleich der Potentiale verhindert. IUPAC empfiehlt daher bei Messungen in organischen Medien die Verwendung von Redoxstandard wie beispielsweise Ferrocen/Ferrocenium ($E_0^{0/+1} = 0.450 \text{ V}$)^[212-213] zur internen Referenzierung. Bei den zu untersuchenden Verbindungen kommt es jedoch teilweise zu Überlagerungen mit dem Potential der zu analysierenden Substanz, daher kann Decamethylferrocen/Decamethylferrocenium, welches ebenfalls den IUPAC Anforderungen entspricht, als Alternative zu Ferrocen eingesetzt werden.^[214] Zunächst wurde das Referenzpotential von Decamethylferrocen in Anwesenheit von Ferrocen bestimmt, um eine indirekte Referenzierung gegen Ferrocen und damit eine übergreifende Vergleichbarkeit zu ermöglichen. Dabei hat sich ein Wert von $E_0^{0/+1} = -0.103 \text{ V}$ ergeben.

Aufgrund von sogenannten *Ohm'schen* Spannungsverlusten, welche durch den hohen Lösungswiderstand in nichtwässrigen Lösungsmitteln entstehen können,^[212, 215] werden reversible Systeme mit *Nernst*-Verhalten zum Teil fälschlich als quasireversibel eingestuft. Zur Vermeidung von eventuellen Verzerrungen wurden die beiden reversiblen Redoxstandards bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten gemessen und anhand der Differenzen der Spitzenpotentiale ΔE_p der Geltungsbereich des *Nernst*-Verhalten definiert (Abbildung 15, links).

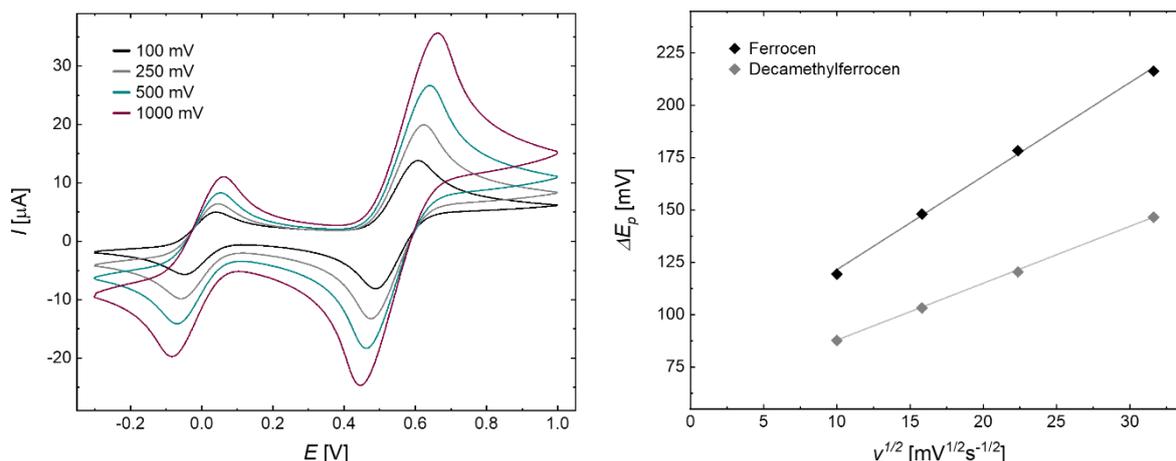


Abbildung 15: Links: Cyclovoltammogramm von Decamethylferrocen und Ferrocen bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten v (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 298 \text{ K}$, 0.1 m $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode); Rechts: Auftragung der Differenz der Spitzenpotentiale ΔE_p gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit $v^{1/2}$ (Ferrocen: $\Delta E_p = 4.47 \text{ s}^{1/2}\text{mV}^{-1/2} \cdot v^{1/2} + 76.3 \text{ mV}$ ($R^2 = 0.998$); Decamethylferrocen: $\Delta E_p = 2.72 \text{ s}^{1/2}\text{mV}^{-1/2} \cdot v^{1/2} + 60.2 \text{ mV}$ ($R^2 = 1.00$)).

Unter den gegebenen Messbedingungen erhöht sich die Differenz der Spitzenpotentiale ΔE_p mit steigender Vorschubgeschwindigkeit v , was nach den oben genannten Kriterien für einen gehemmten Ladungstransport sprechen würde. Da jedoch beide Redoxstandards reversible Oxidationspotentiale aufweisen und für das *Nernst*-Verhalten kein klarer Geltungsbereich definiert ist, werden die Differenzen der Spitzenpotentiale ΔE_p bei einer Vorschubgeschwindigkeit v von 0 mV/s als Referenz zur Beurteilung der Reversibilität der 3,10-Diarylphenothiazine **4** herangezogen.

Neben der in der *Randles-Sevcik*-Gleichung (Gleichung 14) geforderte Linearität zwischen dem Spitzenstrom i_p und der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit $v^{1/2}$ wurde zusätzlich die Differenz der Peakpotentiale ΔE_p gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit $v^{1/2}$ aufgetragen (Abbildung 15, rechts). Der Ordinatenabschnitt der Geraden entspricht der Differenz der Spitzenpotentiale ΔE_p bei einer Vorschubgeschwindigkeit v von 0 mV/s . Bei Werten von unter 76 mV kann somit von einer elektrochemischen Reversibilität (*Nernst*-Verhalten) ausgegangen werden.

3.5.3 Elektrochemische Eigenschaften der 3,10-Diarylphenothiazine

Zur Untersuchung des elektronischen Grundzustands der 3,10-Diarylphenothiazine **4** wurden cyclovoltammetrische Messungen in Dichlormethan durchgeführt. Der Fokus lag dabei auf dem umfassenden Vergleich der elektrochemischen Eigenschaften sowie auf der Entwicklung aussagekräftiger Struktur-Eigenschafts-Beziehungen. Alle cyclovoltammetrisch bestimmten Messgrößen sowie die daraus abgeleiteten Daten der 3,10-Diarylphenothiazine **4** wurden in Tabelle 4 und 4 zusammengefasst. Die 3,10-Diarylphenothiazine **4** weisen innerhalb des durch das Lösungsmittel vorgegebenen Messfensters zwei Oxidationsprozesse auf, welche die Bedingung der chemischen Reversibilität $I_{pa}/I_{pc} = 1$ erfüllen. Eine Ausnahme bilden dabei die Verbindungen **4s**, **4x–y** und **4ag**, deren Oxidationspotentiale stark anodisch verschoben sind und somit nur ein Redoxprozess im vorgegebenen Messbereich beobachtet werden kann.

Die Redoxpotentiale lassen sich in Abhängigkeit des Substitutionsmusters über einen breiten Potentialbereich ($\Delta E_o^{0/+1} = 0.38$ V und $\Delta E_o^{+1/+2} = 0.69$ V) einstellen. Ein Vergleich der ersten Oxidationspotentiale, welche zwischen 0.49 und 0.85 V variieren, zeigt eine Abhängigkeit von der elektronischen Natur der beiden Arylsubstituenten und spricht somit für eine starke Wechselwirkung zwischen dem Phenothiazingrundgerüst und den Substituenten in Position 3 und 10. Insbesondere der Vergleich der *para*-arylsubstituierten Derivate **4a–y** ist dabei von zentralem Interesse, um den Einfluss des elektronischen Charakters der funktionellen Gruppe näher zu untersuchen.

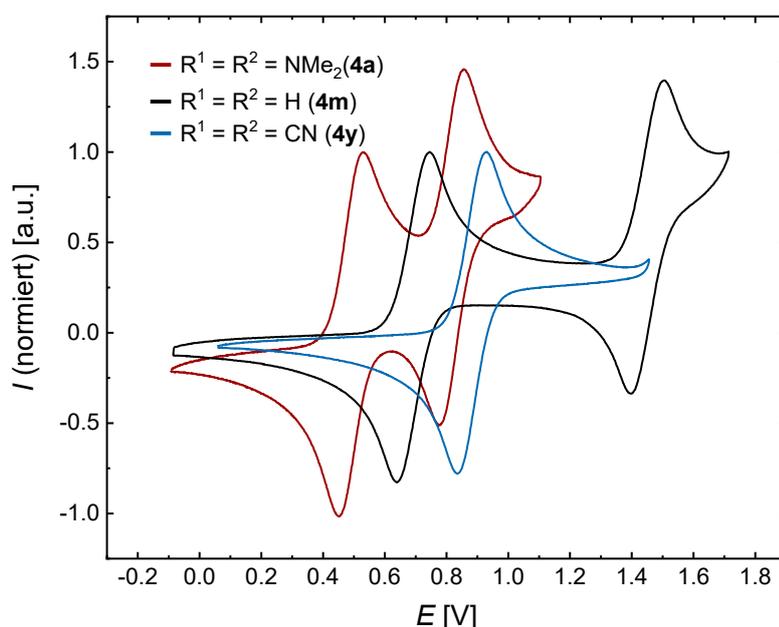


Abbildung 16: Normierte Cyclovoltammogramme der 3,10-Diarylphenothiazine **4a**, **4m** und **4y** (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 298$ K, 0.1 M $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, $v = 100$ mV/s, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen $[\text{Cp}^*_2\text{Fe}]/[\text{Cp}^*_2\text{Fe}]^+$ bzw. $[\text{Cp}_2\text{Fe}]/[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+$).

Tabelle 4: Elektrochemische Daten der *para*-arylsubstituierten 3,10-Diarylphenothiazine **4a–aa**.

Verbindung	R ¹	R ²	$E_0^{0/+1}$ [V] ^[a]	$E_0^{+1/+2}$ [V] ^[a]	K_{SEM} ^[b]
4a	NMe ₂	NMe ₂	0.49	0.82	3.58·10 ⁵
4b	NMe ₂	OMe	0.54	0.84	1.53·10 ⁵
4c	NMe ₂	H	0.54	0.84	1.27·10 ⁵
4d	NMe ₂	TRZ	0.60	0.86	2.35·10 ⁴
4e	NMe ₂	CN	0.68	0.88	1.89·10 ³
4f	OMe	NMe ₂	0.55	1.02	8.30·10 ⁷
4g	OMe	OMe	0.64	1.34	8.10·10 ¹¹
4h	OMe	H	0.66	1.35	5.17·10 ¹¹
4i	OMe	TRZ	0.71	1.36	1.04·10 ¹¹
4j	OMe	CN	0.80	1.38	6.69·10 ⁹
4k	H	NMe ₂	0.57	1.04	8.37·10 ⁷
4l	H	OMe	0.69	1.44	5.90·10 ¹²
4m	H	H	0.70	1.45	6.42·10 ¹²
4n	H	TRZ	0.76	1.47	1.29·10 ¹²
4o	H	CN	0.83	1.49	1.70·10 ¹¹
4p	CF ₃	NMe ₂	0.60	1.05	5.26·10 ⁷
4q	CF ₃	OMe	0.73	1.49	6.59·10 ¹²
4r	CF ₃	H	0.76	1.51	5.75·10 ¹²
4s	CF ₃	TRZ	0.79	- ^[c]	-
4t	CF ₃	CN	0.87	1.54	1.87·10 ¹¹
4u	CN	NMe ₂	0.61	1.06	5.02·10 ⁷
4v	CN	OMe	0.75	1.49	3.22·10 ¹²
4w	CN	H	0.77	1.49	2.27·10 ¹²
4x	CN	TRZ	0.81	- ^[c]	-
4y	CN	CN	0.87	- ^[c]	-
4z	NPh ₂	TRZ	0.68	0.99	1.39·10 ⁵
4aa	NPh ₂	CN	0.76	0.99	6.13·10 ³

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 298$ K, 0.1 M [Bu₄N][PF₆], $\nu = 100$ mV/s, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen [Cp*₂Fe]/[Cp*₂Fe]⁺ bzw. [Cp₂Fe]/[Cp₂Fe]⁺; ^[b] Semichinonbildungskonstante; ^[c] Außerhalb des Messbereichs.

Tabelle 5: Elektrochemische Daten der (hetero)arylsubstituierten 3,10-Diarylphenothiazine **4ab–ah**.

Verbindung	Aryl ¹	Aryl ²	$E_0^{0/+1}$ [V] ^[a]	$E_0^{+1/+2}$ [V] ^[a]	K_{SEM} ^[b]
4ab	<i>p</i> -Anisyl	<i>o</i> -Tolyl	0.67	1.40	$2.67 \cdot 10^{12}$
4ac	<i>o</i> -Tolyl	<i>p</i> -Anisyl	0.69	1.47	$1.56 \cdot 10^{13}$
4ad	<i>o</i> -Benzaldehyd	<i>p</i> -Anisyl	0.74	1.47	$1.47 \cdot 10^{12}$
4ae	<i>p</i> -Anisyl	1-Naphthyl	0.70	1.40	$6.84 \cdot 10^{11}$
4af	1-Naphthyl	<i>p</i> -Anisyl	0.71	1.46	$4.00 \cdot 10^{12}$
4ag	<i>p</i> -Anisyl	4-Pyridinyl	0.85	- ^[c]	-
4ah	2-Thienyl	<i>p</i> -Anisyl	0.67	1.37	$5.40 \cdot 10^{11}$

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 298$ K, 0.1 m [Bu₄N][PF₆], $v = 100$ mV/s, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen [Cp*₂Fe]/[Cp*₂Fe]⁺ bzw. [Cp₂Fe]/[Cp₂Fe]⁺; ^[b] Semichinonbildungskonstante; ^[c] Außerhalb des Messbereichs.

Die Redoxpotentiale werden zum einen durch elektronenziehende Substituenten anodisch gegenüber dem neutralen 3,10-Diphenylphenothiazin (**4m**) verschoben, während zum anderen Donoren eine kathodische Verschiebung induzieren (Abbildung 16). Dies unterstreicht nicht nur den breiten Potentialbereich, der durch Arylfunktionalisierungen in Position 3 oder 10 des Phenothiazingerüsts erreicht werden kann, sondern auch einen damit einhergehenden erweiterten Umfang an adressierbaren elektronischen Eigenschaften.

Die Oxidation der Radikalkationen der 3,10-Diarylphenothiazine zu den entsprechenden Dikationen wird durch die zweiten Redoxpotentiale beschrieben, welche für die synthetisierten Derivate **4** im Bereich zwischen 0.82 und 1.51 V liegen. Während schwach elektronenschiebende sowie -ziehende Substituenten lediglich einen geringen Einfluss auf das zweite Oxidationspotential ausüben, kommt es bei Verbindungen mit stark elektronenschiebenden Substituenten wie *N,N*-Dimethylanilin (**4a–f**, **4k**, **4p** und **4u**) bzw. Triphenylamin (**4z** und **4aa**) zu einer deutlichen kathodischen Verschiebung des zweiten Oxidationspotentials im Vergleich zum 3,10-Diphenylphenothiazin (**4m**).

Alle gemessenen Oxidationspotentiale wurden hinsichtlich ihrer elektrochemischen Reversibilität untersucht (vgl. Kapitel 3.5.1). Exemplarisch soll die Bewertung der Reversibilität der 3,10-Diarylphenothiazine anhand der bereits in Abbildung 16 aufgeführten Verbindungen **4a**, **4m** und **4y** näher erläutert werden. Zunächst wurde durch die Auftragung des Spitzenstroms I_p gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit $v^{1/2}$ die gemäß der *Randles-Sevcik*-Gleichung geforderte Linearität geprüft (Abbildung 17, links).

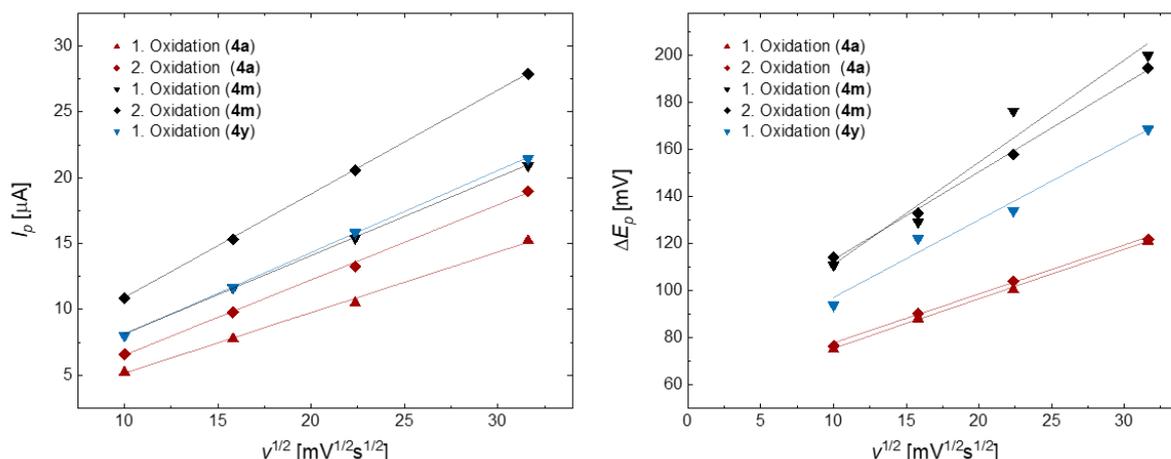


Abbildung 17: Links: Auftragung der Spitzenpotentiale I_p gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit $v^{1/2}$ für die erste und zweite Oxidation der Verbindungen **4a**, **4m** und **4y**; Rechts: Auftragung der Differenz der Spitzenpotentiale ΔE_p gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit $v^{1/2}$ für die erste und zweite Oxidation der Verbindungen **4a**, **4m** und **4y** (**4a**: 1. Ox.: $\Delta E_p = 1.07 \text{ s}^{1/2}\text{mV}^{-1/2}v^{1/2} + 54.0 \text{ mV}$ ($R^2 = 0.998$); 2. Ox: $\Delta E_p = 2.09 \text{ s}^{1/2}\text{mV}^{-1/2}v^{1/2} + 56.5 \text{ mV}$ ($R^2 = 0.997$); **4m**: 1. Ox: $\Delta E_p = 4.35 \text{ s}^{1/2}\text{mV}^{-1/2}v^{1/2} + 67.2 \text{ mV}$ ($R^2 = 0.938$); 2. Ox: $\Delta E_p = 3.74 \text{ s}^{1/2}\text{mV}^{-1/2}v^{1/2} + 75.4 \text{ mV}$ ($R^2 = 0.997$); **4y**: 1. Ox.: $\Delta E_p = 3.31 \text{ s}^{1/2}\text{mV}^{-1/2}v^{1/2} + 63.6 \text{ mV}$ ($R^2 = 0.969$)).

Aufgrund des bestehenden linearen Zusammenhangs für alle Verbindungen kann eine freie Diffusion der Redoxspezies angenommen werden. Der ungehemmte Ladungstransfer zur Elektrode ist gegeben, wenn die Differenz der Spitzenpotentiale ΔE_p bei einer Vorschubgeschwindigkeit v von 0 mV/s kleinere Werte als 76 mV liefert. Für die 3,10-Diarylphenothiazine **4** treten bei einer Vorschubgeschwindigkeit v von 0 mV/s für die Oxidationsvorgänge Peakpotentialdifferenzen auf, die kleiner oder gleich der Differenz der Peakpotentiale von Ferrocen sind (Abbildung 17, rechts). Demzufolge kann bei den untersuchten Oxidationspotentialen neben einer chemischen auch von einer elektrochemischen Reversibilität (*Nernst*-Verhalten) ausgegangen werden.

Mithilfe des ersten und zweiten Oxidationspotentials können darüber hinaus Aussagen über die Stabilität der Radikalkationen getroffen werden. Die Stabilität eines durch Monooxidation gebildeten Radikalkations kann durch die Komproportionierungsreaktion der neutralen Spezies und des Dikations zum Radikalkation abgeschätzt werden (Schema 23).



Schema 23: Komproportionierung des redoxaktiven Phenothiazins.

Die Gleichgewichtskonstante dieser Komproportionierung, die sogenannte Semichinonbildungskonstante K_{SEM} , kann nach *Michaelis* aus den Potentialen der ersten und zweiten Oxidation berechnet werden (Gleichung 18).^[216]

$$K_{SEM} = 10^{\frac{(E_0^{+1/+2} - E_0^{0/+1})}{59 \text{ mV}}} \quad (\text{Gleichung 18})$$

Radikalkationen sind umso stabiler gegenüber Disproportionierung, je größer die Semichinonbildungskonstante K_{SEM} ist. Phenothiazine zeichnen sich im Allgemeinen durch äußerst stabile Radikalkationen aus.^[217-218] Die aus den cyclovoltammetrischen Messungen berechneten Werte für K_{SEM} zeigen, dass sich die relativen Stabilitäten der Radikalkationen der 3,10-Diarylphenothiazine **4** deutlich voneinander unterscheiden und vom jeweiligen Substitutionsmuster abhängen. Die K_{SEM} -Werte lassen darauf schließen, dass Verbindungen mit neutralen und schwach elektronenschiebenden bzw. -ziehenden Substituenten die stabilsten Radikalkationen bilden. Die Funktionalisierung mit stark elektronenschiebenden Substituenten wie *N,N*-Dimethylanilin (**4a–f**, **4k**, **4p** und **4u**) bzw. Triphenylamin (**4z** und **4aa**) führt jedoch zu einer deutlich geringeren Stabilität, da die Semichinonbildungskonstanten K_{SEM} im Vergleich zum 3,10-Diphenylphenothiazin (**4m**) bedeutend kleinere Werte aufweisen.

Die Fähigkeit, Oxidationspotentiale von Molekülen genau vorherzusagen, ist in vielen Forschungsbereichen wie beispielsweise bei farbstoffsensibilisierten Solarzellen und Organischer Photovoltaik von entscheidender Bedeutung.^[219-220] Insbesondere quantenchemische Berechnungen bieten die Möglichkeit tiefergehende Erkenntnisse über die Redox Eigenschaften zu erhalten. Diese sind allerdings für große Systeme teils durch den enormen Rechenaufwand limitiert. Als Alternative zu den aufwendigen Berechnungsmethoden, die auf einem thermodynamischen *Born-Haber*-Kreisprozess basieren, können häufig auch lineare Korrelationen zwischen DFT-berechneten HOMO-Energien und experimentell bestimmten Redoxpotentialen aufgestellt werden.^[221-222] So konnte bereits bei 3-alkinyl- und 3-arylsubstituierten 10*H*-Phenothiazinen eine sehr gute Korrelation zwischen den HOMO-Energien und den ersten Oxidationspotentialen erzielt werden, die eine Vorhersage der Oxidationspotentiale der Kongenere ermöglichen.^[34-36]

Für eine systematische Analyse der Korrelation der experimentellen Redoxpotentiale und DFT-berechneten HOMO-Energien wurden zwei Messreihen detailliert untersucht (Abbildung 18). Einerseits wurde die Reihe der Verbindungen **4c**, **4h**, **4m**, **4r** und **4w** mit einem konstanten Phenylsubstituenten an Position 10 ($R^2 = H$) betrachtet und der Einfluss des Arylsubstituenten an Position 3 untersucht. Andererseits wurde der Substituent der *N*-Arylkomponente (**4k–o**) variiert, während der Substituent R^1 als Phenylderivat konstant gehalten wurde ($R^1 = H$).

Zunächst erfolgte eine Auftragung der gemessenen ersten Oxidationspotentiale $E_o^{0/+1}$ gegen die theoretischen HOMO-Energieniveaus E_{HOMO} (PBEh1PBE/6-311++G**, PCM CH₂Cl₂) der jeweils energetisch bevorzugten Konformation. Dieses theoretische Modell liefert bei der Variation des Substituenten R^1 bei konstantem Rest R^2 eine sehr gute Korrelation mit einem Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0.988$ (Abbildung 18, links).

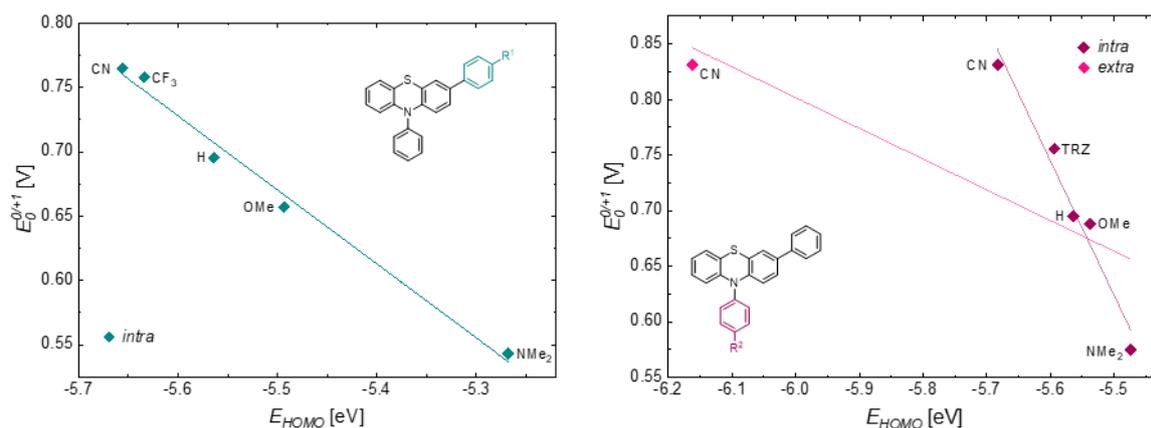


Abbildung 18: Auftragung der ersten Oxidationspotentiale^[a] $E_0^{0/+1}$ (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 298$ K, 0.1 M $[Bu_4N][PF_6]$, $v = 100$ mV/s, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl Referenz- und Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen $[Cp^*_2Fe]/[Cp^*_2Fe]^+$ bzw. $[Cp_2Fe]/[Cp_2Fe]^+$) gegen die HOMO-Energien E_{HOMO} (PBEh1PBE/6-311++G**, PCM CH_2Cl_2) einer Reihe von 3,10-Diarylphenothiazinen (Links: R^1 variabel, $R^2 = H$: $E_0^{0/+1} = -0.575 \cdot E_{HOMO} - 2.49$ V ($R^2 = 0.988$); Rechts: $R^1 = H$, R^2 variabel: ^[a] $E_0^{0/+1} = -0.466 \cdot E_{HOMO} - 1.91$ V ($R^2 = 0.757$), ^[b] $E_0^{0/+1} = -1.21 \cdot E_{HOMO, intra} - 6.04$ V ($R^2 = 0.966$). ^[a] energetisch bevorzugte Konformation (*intra*-Konformation mit Ausnahme von $R^1 = H$ und $R^2 = CN$), ^[b] totale Bevorzugung der *intra*-Konformation).

Wird jedoch die Arylkomponente am Stickstoff verändert, lassen sich die energetisch günstigen HOMO-Energieniveaus mit den Potentialen der ersten Oxidation nur schlecht korrelieren ($R^2 = 0.757$, Abbildung 18, rechts; pinke Regressionsgerade). Bei genauerer Betrachtung weicht das benzonitrilsubstituierte Derivat **4o** signifikant von dem angedeuteten Trend ab. Mit zunehmender Akzeptorstärke des Substituenten R^2 verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen den beiden Konformationen auf die Seite der quasi-axialen Konformation. Laut quantenchemischen Rechnungen ist die *extra*-Konformation des 4-(3-Phenyl-10*H*-phenothiazin-10-yl)benzonitrils (**4o**) fast vollständig begünstigt, was eine günstigere *push-pull*-Wechselwirkung zwischen dem elektronenziehenden *N*-Arylsubstituenten und dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms ermöglicht und eine Absenkung des HOMO-Energieniveaus mit sich bringt. Der signifikante Unterschied der HOMO-Energien zwischen den beiden Konformationen der Verbindung **4o** ($\Delta E_{HOMO} = 0.479$ eV) weist auf unterschiedliche elektronische Eigenschaften der beiden Konformere hin. Die niedrigen Inversionsbarrieren für die Umwandlung der Konformere bei Raumtemperatur ermöglichen theoretisch eine schnelle Gleichgewichtseinstellung, weshalb auch die Korrelation mit der totalen Bevorzugung der *intra*-Konformation geprüft wurde. Die Auftragung der experimentell bestimmten ersten Oxidationspotentiale gegen die HOMO-Energien der *intra*-Konformere zeigt eine deutlich bessere lineare Korrelation ($R^2 = 0.966$, Abbildung 18, rechts; lila Regressionsgerade). Dies legt die Vermutung nahe, dass die elektrochemischen Eigenschaften der 3,10-Diarylphenothiazine maßgeblich von der jeweiligen *intra*-Konformation geprägt werden.

Der Einfluss der beiden Konformationen auf die Oxidationspotentiale konnte bereits anhand der strukturverwandten Dithieno[1,4]thiazine und Benzothieno[1,4]thiazine untersucht werden. Demnach werden die gemessenen Potentiale der Benzothieno[1,4]thiazine in Lösung von beiden Konformeren beeinflusst, wobei der Ladungstransfer des Oxidationsprozesses der *extra*-Konformation stärker gehemmt ist.^[223-224] Auf die elektrochemischen Eigenschaften der Dithieno[1,4]thiazine scheint hingegen die *extra*-Konformation lediglich eine untergeordnete Rolle einzunehmen.^[225]

Die bisherigen Korrelationen zwischen den theoretischen HOMO-Energien und den experimentellen Redoxpotentialen waren auf jeweils eine Konformation der Derivate beschränkt. Durch die quantenchemischen Berechnungen der Redoxpotentiale kann der Einfluss der Konformation der 3,10-Diarylphenothiazine **4k-o** näher überprüft werden. Die Bestimmung der theoretischen Oxidationspotentiale erfolgt durch die Berechnung der freien Reaktionsenthalpie, die im Sinne eines thermodynamischen *Born-Haber-Zyklus* (Schema 24) aus den freien Enthalpien der oxidierten und reduzierten Spezies berechnet werden kann (Gleichung 19).^[226]

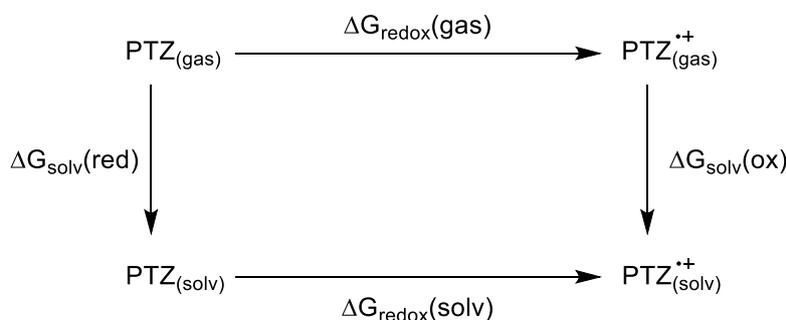
$$E_{0,ber.}^{0/+1} = \frac{\Delta G_{redox}(solv)}{-F} = \frac{\Delta G_{redox}(gas) + \Delta G_{solv}(ox) - \Delta G_{solv}(red)}{-F} \quad \text{(Gleichung 19)}$$

$E_{0,ber.}^{0/+1}$ Quantenchemisch berechnetes erstes Oxidationspotential

ΔG_{redox} Freie Reaktionsenthalpie der Oxidation in Lösung (solv) bzw. in der Gasphase (gas)

F Faraday-Konstante

ΔG_{solv} Freie Solvatationsenthalpie der oxidierten (ox) bzw. reduzierten (red) Spezies



Schema 24: Thermodynamischer Born-Haber-Kreisprozess zur Bestimmung der freien Reaktionsenthalpie.

Die freien Enthalpien, die aus den Geometrieoptimierungen (uPBEh1PBE/6-311++G**) erhalten wurden, sowie die berechneten Redoxpotentiale $E_{0,ber.}^{0/+1}$ sind in Tabelle 22 und 22 (Kapitel 5.7) zusammengefasst. Zur Bestimmung von ΔG der Solvation wurde die empfohlene SMD-Variante von IEFPCM^[227] mit Dichlormethan als Lösungsmittel verwendet, da alle experimentell ermittelten Oxidationspotentiale ebenfalls in Dichlormethan gemessen wurden. Die Auftragung der experimentell ermittelten ersten Oxidationspotentiale gegen die berechneten ersten Oxidationspotentialen der quasi-äquatorialen 3,10-Diaryl-phenothiazine **4k-o** weist wie bereits die Auftragung gegen die HOMO-Energien eine lineare Korrelation auf ($R^2 = 0.943$; Abbildung 19, links).

Die entsprechende Auftragung gegen *extra*-Konformation zeigt hingegen eine schwächere Korrelation ($R^2 = 0.851$). Auch unter Berücksichtigung der berechneten Gleichgewichtskonstanten für die beiden Konformere (vgl. Tabelle 21) und der somit verbundenen Bestimmung der effektiven Redoxpotentiale, die sich aus den Oxidationspotentialen beider Konformere zusammensetzen, ist eine leicht verringerte lineare Korrelation ($R^2 = 0.915$) zu beobachten (Abbildung 19, rechts).

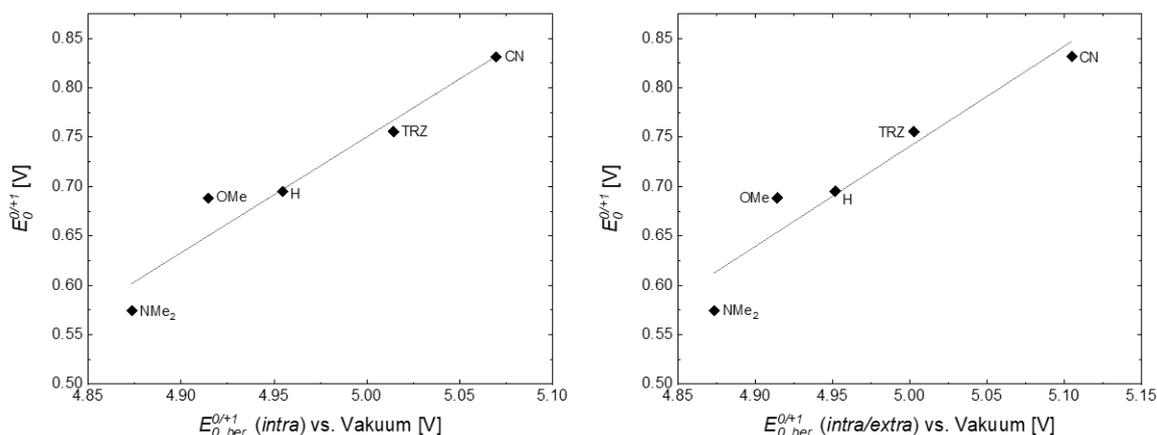


Abbildung 19: Auftragung der experimentell bestimmten ersten Oxidationspotentiale $E_0^{0/+1}$ (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 298 \text{ K}$, $0.1 \text{ M } [\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, $v = 100 \text{ mV/s}$, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl Referenz- und Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen $[\text{Cp}^*_2\text{Fe}]/[\text{Cp}^*_2\text{Fe}]^+$ bzw. $[\text{Cp}_2\text{Fe}]/[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+$) gegen die berechneten Oxidationspotentiale $E_{0,ber.}^{0/+1}$ (uPBEh1PBE/6-311++G**, SMD CH_2Cl_2) der 3,10-Diarylphenothiazine **4k-o** bei totaler Bevorzugung der *intra*-Konformation (links, $E_0^{0/+1} = 1.17 \cdot E_{0,ber.}^{0/+1} (intra) - 5.11 \text{ V}$ ($R^2 = 0.934$)) und unter Berücksichtigung der Gleichgewichtsverteilung ($T = 298 \text{ K}$) der *intra*- und *extra*-Konformere (rechts, $E_0^{0/+1} = 1.01 \cdot E_{0,ber.}^{0/+1} (intra/extra) - 4.32 \text{ V}$ ($R^2 = 0.915$)).

Die berechneten Oxidationspotentiale untermauern somit die Vermutung, dass das Redoxverhalten der 3,10-Diarylphenothiazine jeweils von der *intra*-Konformation dominiert wird. Obwohl bei Verbindungen mit elektronziehenden Substituenten am Stickstoffatom in einer Dichlormethanolösung die *extra*-Konformation bevorzugt vorliegt, können bei den cyclovoltammetrischen Experimenten offenbar nur die Redoxprozesse der *intra*-Konformere nachverfolgt werden.

Dies kann auf eine unterschiedliche Kinetik der Elektrodenreaktionen zurückzuführen sein. Somit wäre anzunehmen, dass die Elektronentransferreaktion zwischen der Elektrode und dem *intra*-Konformer deutlich schneller abläuft als bei dem entsprechenden *extra*-Konformer. Zumal die berechneten Redoxpotentiale für die *extra*-Konformation kleinere Werte aufweisen, erscheint eine kinetische Kontrolle im Sinne des *Curtin-Hammett-Prinzips*^[228] als wahrscheinlich. Damit knüpfen diese Ergebnisse an die Erkenntnisse der elektrochemischen Eigenschaften der kongeneren Substanzklasse der Dithieno[1,4]thiazine an.^[225, 229] Demnach kann sowohl aus den theoretisch berechneten Oxidationspotentialen $E_{0,ber.}^{0/+1}$ als auch aus den theoretischen HOMO-Energien der jeweiligen *intra*-Konformeren eine qualitative Abschätzung über das elektrochemische Verhalten getroffen werden.

Ebenso scheint ein rationales Design von maßgeschneiderten 3,10-Diarylphenothiazin-elektrophoren auf Basis der Korrelationen von experimentellen und rechnerischen elektronischen Eigenschaften möglich zu sein.

Bei genauerer Betrachtung der Halbstufenpotentiale wird deutlich, dass die Lage des ersten Oxidationspotentials von der elektronischen Natur der funktionellen Gruppen abhängig ist. Dabei hat sowohl die funktionelle Gruppe an Position R¹ als auch an Position R² einen Einfluss auf das Oxidationspotential der jeweiligen Verbindung. Verbindungen mit elektronenschiebenden Substituenten weisen kleinere Oxidationspotentiale auf, während die Potentiale der Verbindungen mit elektronenziehenden Substituenten anodisch zu größeren Werten verschoben sind. Zur Untersuchung der polaren elektronischen Substituenteneffekte im elektronischen Grundzustand wurden die ersten Oxidationspotentiale der *para*-arylsubstituierten 3,10-Diarylphenothiazinen **4a–y** mit den Substituentenparameter^[180] σ_p , σ_I , σ_R , σ_p^+ und σ_p^- korreliert, um eine lineare Struktur-Eigenschafts-Beziehung aufzustellen. Diese LFERs können in Abhängigkeit der Substituenten R¹ und R² aufgestellt werden, da durch die systematische quantenchemische Analyse angenommen werden kann, dass die Konformation der 3,10-Diarylphenothiazine in Bezug auf die elektrochemischen Eigenschaften eine untergeordnete Bedeutung einnimmt. Ein derartiger Zusammenhang zwischen dem ersten Oxidationspotential und dem *Hammett*-Parameter σ_p konnte bereits für 3-alkinyl- und 3-arylsubstituierte Phenothiazine^[34-36] sowie für *N*-Arylphenothiazine^[27] aufgestellt werden.

Bleibt der Substituent in Position R² unverändert, kann die Lage des ersten Oxidationspotentials in Abhängigkeit des elektronischen Charakters in Position R¹ dargestellt werden. Die ersten Oxidationspotentiale wurden mit den *Hammett*-Parametern^[180] σ_p , σ_I , σ_R , σ_p^+ und σ_p^- korreliert. Bei gleichbleibendem Substituenten in Position R² konnten die besten Korrelationen mit dem erweiterten *Hammett*-Parameter σ_p^+ erzielt werden (Abbildung 21), was auf eine wesentliche Beteiligung der Resonanzstabilisierung der positiven Ladung bei der Bildung des Radikalkations hinweist.

Der Vergleich der Delokalisierung der Radikalkationen der Derivate **4k**, **4m** und **4o** kann dabei detailliertere Erkenntnisse über deren relative Stabilisierung geben. Die quantenchemisch berechnete Spindichteverteilung (uPBEh1PBE/6-311++G**) zeigt die Delokalisierung des ungepaarten Elektronenspins (Abbildung 20). Die Größe der Koeffizienten spiegelt dabei die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektronenspins wider. Demnach ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf den Schwefel- und Stickstoffatomen bei allen Derivaten am höchsten. Zudem findet bei den Verbindungen **4k**⁺, **4m**⁺ und **4o**⁺ augenscheinlich eine Delokalisierung der Spindichte über das PhenothiazinGrundgerüst statt.

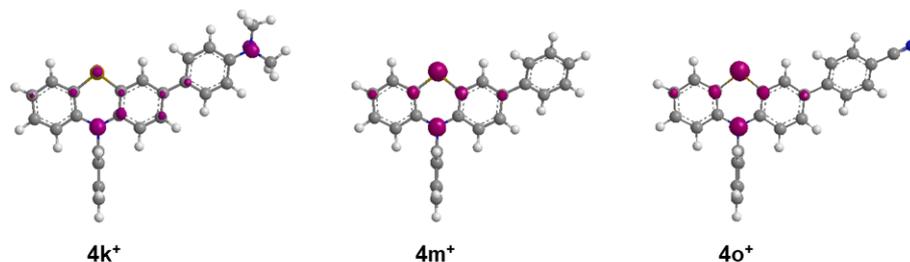


Abbildung 20: Spindichteverteilung der Radikalkationen $4k^+$, $4m^+$ und $4o^+$ (uPBEh1PBE/6-311++G^{**}, Isoflächenwert bei 0.008 a.u.).

Während sich die Spindichteverteilungen der Verbindungen $4m^+$ und $4o^+$ nur geringfügig unterscheiden, ist anhand der berechneten Spindichten zu erkennen, dass *N,N*-Dimethylaminogruppe bei Radikalkation $4k^+$ zu einer weitreichenden Delokalisierung auf dem Arylsubstituenten in Position 3 führt. Die Auftragung der ersten Oxidationspotentiale gegen den *Hammett*-Parameter σ_p^+ (Abbildung 21) scheint daher plausibel, zumal so die wesentliche Beteiligung der Resonanzstabilisierung der positiven Ladung bei der Bildung des Radikaldikations berücksichtigt wird.

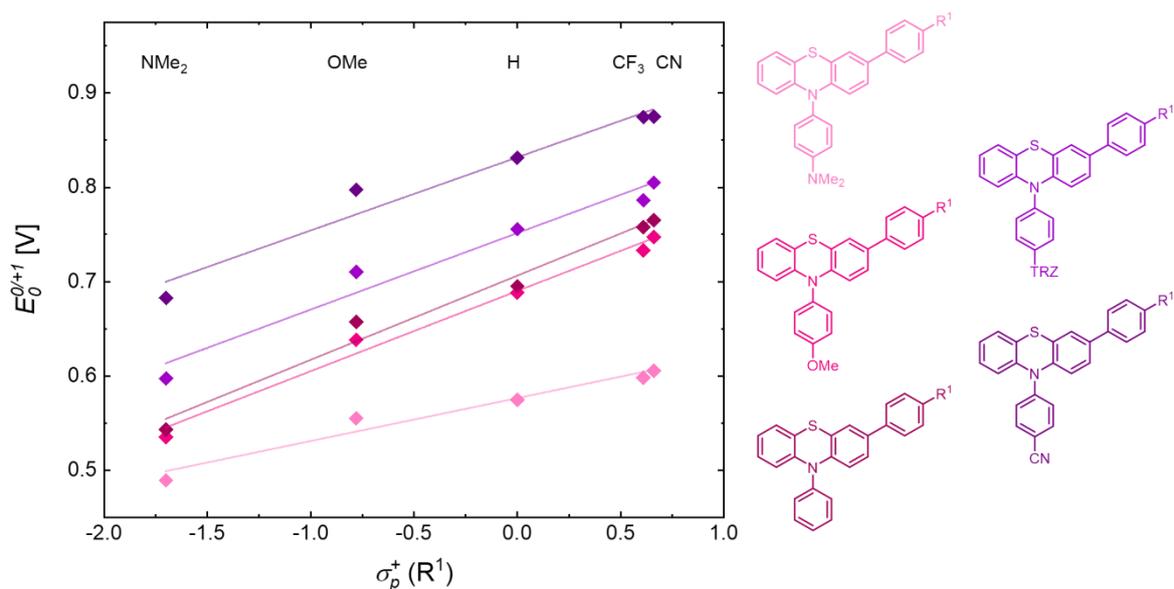


Abbildung 21: Auftragung der ersten Oxidationspotentiale $E_0^{0/+1}$ gegen die *Hammett*-Parameter σ_p^+ bei konstantem Substituenten in Position R^2 ($R^2 = \text{NMe}_2$: $E_0^{0/+1} = 0.046 \text{ V} \cdot \sigma_p^+(R^1) + 0.575 \text{ V}$ ($R^2 = 0.961$); $R^2 = \text{OMe}$: $E_0^{0/+1} = 0.085 \text{ V} \cdot \sigma_p^+(R^1) + 0.690 \text{ V}$ ($R^2 = 0.986$); $R^2 = \text{H}$: $E_0^{0/+1} = 0.089 \text{ V} \cdot \sigma_p^+(R^1) + 0.705 \text{ V}$ ($R^2 = 0.979$); $R^2 = \text{TRZ}$: $E_0^{0/+1} = 0.081 \text{ V} \cdot \sigma_p^+(R^1) + 0.750 \text{ V}$ ($R^2 = 0.965$); $R^2 = \text{CN}$: $E_0^{0/+1} = 0.078 \text{ V} \cdot \sigma_p^+(R^1) + 0.831 \text{ V}$ ($R^2 = 0.958$)).

Die Beschränkung auf den ausschließlich induktiven Effekt mit σ_I oder den Resonanzeffekt mit σ_R liefert jeweils niedrigere Bestimmtheitsmaße R^2 , wobei mit σ_R ($R^2 = 0.915\text{--}0.948$) eine deutlich bessere Korrelation als mit σ_I ($R^2 = 0.424\text{--}0.510$) erzielt werden kann. Demzufolge wird das erste Oxidationspotential sowohl vom induktiven als auch dem Resonanzeffekt beeinflusst. Der Effekt der Resonanz scheint jedoch deutlich ausgeprägter zu sein.

Des Weiteren kann auch eine lineare Beziehung zwischen der Größe des ersten Oxidationspotentials und dem elektronischen Charakter des Substituenten in Position R² aufgestellt werden. In diesem Fall wird der Substituent an Position R¹ nicht verändert.

Der Einfluss des Substituenten R² wird am besten durch eine Korrelation mit dem ursprünglichen *Hammett*-Parameter σ_p wiedergegeben (Abbildung 22), was den Hinweis liefert, dass die Oxidation zum Radikalkation sowohl durch induktive als auch durch Resonanzeffekte des Substituenten ($\sigma_p = \sigma_I + \sigma_R$) beeinflusst wird.

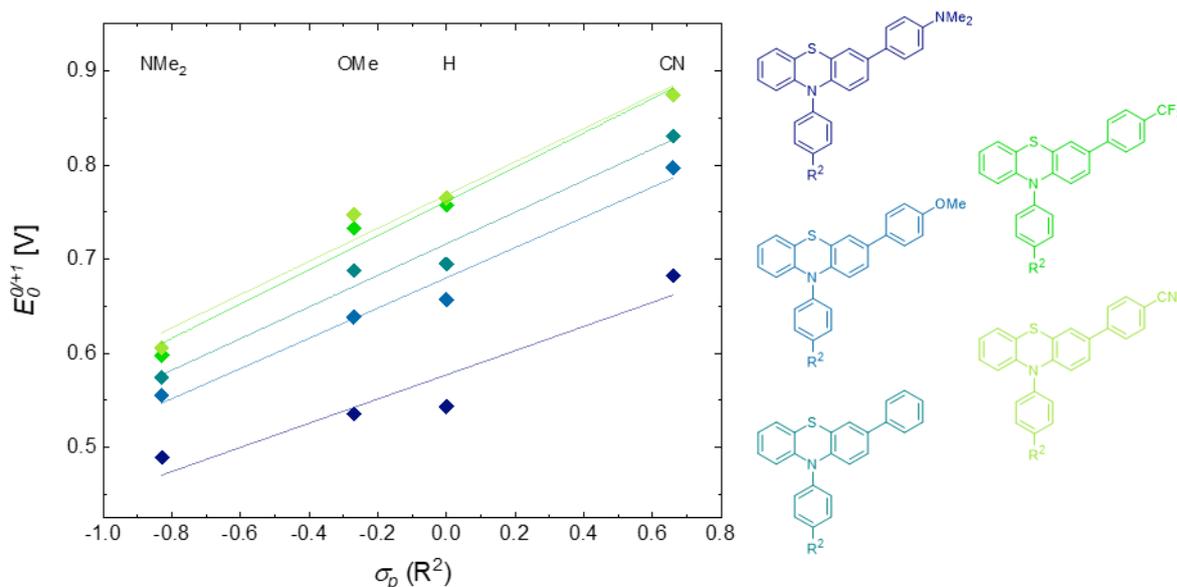


Abbildung 22: Auftragung der ersten Oxidationspotentiale $E_0^{0/+1}$ gegen die *Hammett*-Parameter σ_p bei konstantem Substituenten in Position R¹ (**R¹ = NMe₂**: $E_0^{0/+1} = 0.128 \text{ V} \cdot \sigma_p(\text{R}^2) + 0.577 \text{ V}$ ($R^2 = 0.905$); **R¹ = OMe**: $E_0^{0/+1} = 0.161 \text{ V} \cdot \sigma_p(\text{R}^2) + 0.680 \text{ V}$ ($R^2 = 0.976$); **R¹ = H**: $E_0^{0/+1} = 0.168 \text{ V} \cdot \sigma_p(\text{R}^2) + 0.716 \text{ V}$ ($R^2 = 0.977$); **R¹ = CF₃**: $E_0^{0/+1} = 0.182 \text{ V} \cdot \sigma_p(\text{R}^2) + 0.761 \text{ V}$ ($R^2 = 0.983$); **R¹ = CN**: $E_0^{0/+1} = 0.176 \text{ V} \cdot \sigma_p(\text{R}^2) + 0.768 \text{ V}$ ($R^2 = 0.970$)).

Die Auftragung der ersten Oxidationspotentiale gegen die Parameter des induktiven Effekts σ_I und des mesomeren Effekts σ_R ermöglicht es zu überprüfen, welcher der beiden Effekte die Lage des Oxidationspotential stärker prägt. Wie bei den Auftragungen mit konstantem Substituenten R² lassen sich auch bei gleichbleibendem Rest R¹ mit σ_R höhere Bestimmtheitsmaße (σ_R : $R^2 = 0.538\text{--}0.745$; σ_I : $R^2 = 0.645\text{--}0.844$) erzielen, was auf eine Dominanz des Resonanzeffekts hindeutet. Ein Vergleich der Bestimmtheitsmaße von σ_R in Relation der Substituenten R¹ und R² zeigt, dass der Resonanzbeitrag in Abhängigkeit von der funktionellen Gruppen R¹ stärker ist. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Radikalkationen insbesondere über den Arylrest in Position 3 resonanzstabilisiert werden.

Darüber hinaus unterstützen die in Abbildung 22 dargestellten *Hammett*-Diagramme die Vermutung, dass die elektrochemischen Eigenschaften der 3,10-Diarylphenothiazine ausschließlich durch die *intra*-Konformation geprägt werden.

Da die bevorzugte Konformation von der elektronischen Natur des am Stickstoffatom gebundenen Substituenten abhängt, müsste eine Änderung in die *extra*-Konformation bei elektronenziehenden Substituenten eine Auswirkung auf das Oxidationspotential haben, die über die durch den *Hammett*-Parameter beschriebene hinausgeht. Ein solcher Einfluss würde sich durch deutliche Ausreißer im *Hammett*-Diagramm bemerkbar machen bzw. zu einem abrupten Wechsel der Steigung führen. Dieser Effekt ist jedoch nicht zu beobachten und somit wird untermauert, dass die Elektrodentransferreaktion unter kinetischer Kontrolle ausgehend vom *intra*-Konformer im Sinne des *Curtin-Hammett*-Prinzips erfolgt.

Unter der Annahme, dass die beiden Substituenten das erste Oxidationspotential unabhängig voneinander bestimmen, kann der Einfluss des elektronischen Charakters der Substituenten zusätzlich zu den bereits etablierten linearen Regressionsmodellen auch durch eine multilineare *Hammett*-Beziehung erfasst werden. Die multiple lineare Regression ist der einfachste Ansatz zur Berechnung von Messgrößen mit mehreren unabhängigen Variablen. Wie bei der einfachen linearen Regression werden die Regressionskoeffizienten für jede unabhängige Variable so bestimmt, dass die Summe der Fehlerquadrate minimiert wird. Daher kann die allgemeine multilineare Gleichung wie folgt beschrieben werden (Gleichung 20):

$$E_0^{0/+1} = \rho_{R^1}\sigma_{R^1} + \rho_{R^2}\sigma_{R^2} + c \quad (\text{Gleichung 20})$$

- ρ Empfindlichkeit der Oxidationspotentiale auf die Modifikation des Substituenten R¹ bzw. R²
- σ Substituentenparameter für die Substituenten R¹ bzw. R²
- c Konstante

Demnach kann in einem dreidimensionalen *Hammett*-Diagramm das erste Oxidationspotential als abhängige Variable gegen die unabhängigen Substituentenparameter σ für die funktionellen Gruppen R¹ und R² aufgetragen werden. Die Auftragung ergibt eine Ebene, deren Regressionsgleichung mit Hilfe einer mehrfach linearen Regression bestimmt werden kann.

Der Einfluss der Substituenten wird dabei am besten durch eine Korrelation mit den *Hammett*-Parametern $\sigma_p^+(R^1)$ und $\sigma_p(R^2)$ widergespiegelt (Abbildung 23). Rückschlüsse über die Empfindlichkeit der Oxidationspotentiale gegenüber den Substituenteneinflüssen können dabei aus den Reaktionsparametern ρ , welche in der *Hammett*-Auftragung den Steigungen entsprechen, gewonnen werden. Je höher der Betrag der Steigung ist, desto stärker ist der Einfluss des Substituenten auf das Oxidationspotential. Der Vergleich der Reaktionsparameter ρ_{R^1} und ρ_{R^2} lässt darauf schließen, dass der am Stickstoff gebundene Arylsubstituent des 3,10-Diarylphenothiazins aufgrund des größeren Koeffizienten das erste Oxidationspotential stärker beeinflusst.

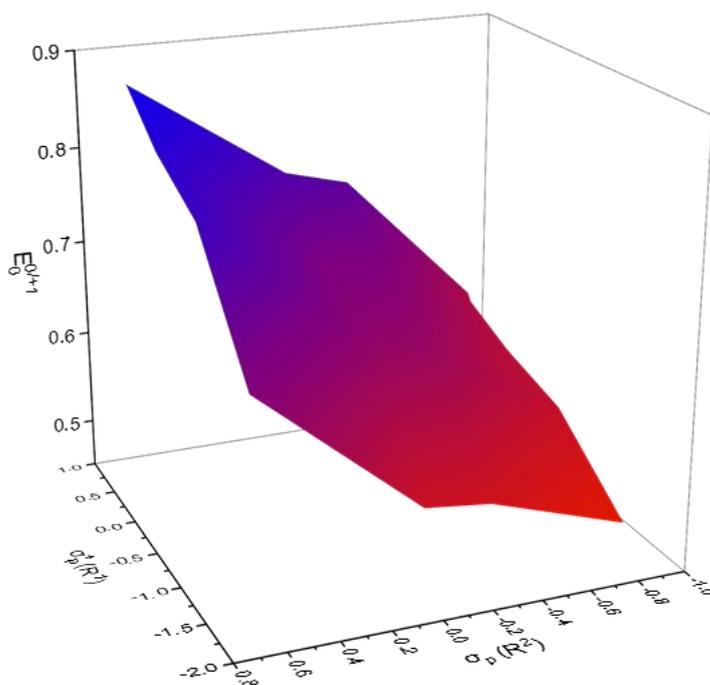


Abbildung 23: Auftragung der ersten Oxidationspotentiale $E_0^{0/+1}$ gegen die *Hammett*-Parameter $\sigma_p^+(R^1)$ und $\sigma_p(R^2)$ ($N = 20$; $E_0^{0/+1} = 0.074 \text{ V} \cdot \sigma_p^+(R^1) + 0.163 \text{ V} \cdot \sigma_p(R^2) + 0.718 \text{ V}$ ($R^2 = 0.962$)).

Angesichts des guten Bestimmtheitsmaßes und des geringen Standardfehlers ermöglicht diese dreidimensionale Struktur-Eigenschafts-Beziehung eine schnelle und empirische Vorhersage der ersten Oxidationspotentiale von 3,10-Diarylphenothiazinen in Abhängigkeit von ihrem Substitutionsmuster und ebnet damit den Weg zu einem rationalen Design von maßgeschneiderten 3,10-Diarylphenothiazinen mit einstellbaren elektrochemischen Eigenschaften.

3.5.4 Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie^[230-233]

Die Molekülspektroskopie, die auf der Wechselwirkung von Strahlung und Materie basiert, ist zweifelslos eines der wichtigsten Werkzeuge zur Charakterisierung, Identifizierung und Analyse von Materialien. Bei molekülspektroskopischen Verfahren werden in Abhängigkeit von der Energie der elektromagnetischen Strahlung Rotations-, Schwingungs- und Elektronenzustände in Molekülen angeregt. Die Resonanzbedingung stellt dabei die Voraussetzung für die Wechselwirkung von Strahlung und Materie dar, d.h. die Energie der elektromagnetischen Strahlung $h\nu$ muss der Energiedifferenz ΔE , die zur Anregung des Prozesses notwendig ist, entsprechen (Gleichung 21).

$$\Delta E = h \cdot \nu \quad (\text{Gleichung 21})$$

Infolge der Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung im ultravioletten (200–380 nm) und sichtbaren Bereich (380–800 nm) kann die Anregung der Valenzelektronen erfolgen, die unter anderem für den augenscheinlichen Farbeindruck der Materie verantwortlich ist. Innerhalb eines Chromophors sind je nach Größe und Komplexität der Struktur verschiedene elektronische Übergänge möglich. Mit Hilfe der beteiligten Molekülorbitale können die Elektronenübergänge klassifiziert werden. In organischen Molekülen kann ein Elektron aus besetzten bindenden σ - und π -Orbitalen oder aus den nichtbindenden n -Orbitalen in die leeren antibindenden π^* - oder σ^* -Orbitale angehoben werden. In der UV/Vis-Spektroskopie sind jedoch nicht alle Übergänge zu beobachten. Die Banden des Absorptionsspektrums entsprechen einem $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ oder einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang.

Ein experimentelles Maß für die Stärke einer Absorption ist der molare Absorptionskoeffizient ε , der aus dem *Lambert-Beer-Gesetz* abgeleitet werden kann (Gleichung 22).

$$A(\lambda) = \log \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = \varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot d \quad (\text{Gleichung 22})$$

A Absorption

I detektierte Lichtintensität

I_0 eingestrahelte Lichtintensität

ε Absorptionskoeffizient

d Schichtdicke der Probenlösung

Die Linearität des *Lambert-Beer-Gesetzes* ist jedoch nur bei hinreichender Verdünnung der Probenlösung ($c \leq 0.1$ M) gegeben, da es sonst aufgrund von Lichtstreuung zu einer zusätzlichen Abschwächung der Intensität kommt. Der molare Absorptionskoeffizient ε korreliert dabei mit der dimensionslosen Oszillatorstärke f , welche ein Maß für die Intensität eines Übergangs darstellt (Gleichung 23).

$$f \sim \int \varepsilon(\nu) d\nu \quad (\text{Gleichung 23})$$

Im Allgemeinen erfolgt die Absorption ausgehend vom elektronischen Grundzustand S_0 in die höheren Singulettzustände S_n im Zeitintervall von Femtosekunden (10^{-15} s) und ist somit zu kurz für eine signifikante Verschiebung der Kernkoordinaten (*Franck-Condon-Prinzip*). Nach Anregung erfolgt die Deaktivierung der höheren S_n -Zustände sowie der höherliegenden Schwingungs- oder Rotationsniveaus in Form von Schwingungs- bzw. Wärmeenergie strahlungslos durch vibronische Relaxation und interne Konversion (*internal conversion, IC*). Dieser Vorgang ist im Allgemeinen so schnell (10^{-12} s), dass der Schwingungsgrundzustand des S_1 -Zustands erreicht wird bevor andere mögliche Deaktivierungskanäle in Konkurrenz treten können (*Kasha-Regel*). Die Rückkehr aus dem elektronisch angeregten Zustand S_1 in den Grundzustand S_0 kann durch Emission von Strahlung – der Fluoreszenz – oder isoenergetisch durch innere Umwandlung und anschließender Schwingungsrelaxation erfolgen. Strahlungslose Spin-Umkehrprozesse (*intersystem crossing, ISC*) führen zu Triplettzuständen T , die entgegen dem Spin-Verbot durch Strahlungsemission – der Phosphoreszenz – oder durch erneutes ISC in den Grundzustand S_0 zurückkehren können. Des Weiteren können Triplett-Exzitonen bei hinreichend kleiner Energiedifferenz zwischen dem T_1 - und S_1 -Zustand durch die Umgebungswärme thermisch aktiviert werden und durch ein umgekehrtes ISC (*reverse intersystem crossing, rISC*) in den energetisch höherliegenden S_1 -Zustand übergehen und von dort aus strahlend in den Grundzustand S_0 relaxieren.^[234] Bei dieser sogenannten thermisch aktivierten verzögerten Fluoreszenz (*thermally activated delayed fluorescence, TADF*) werden die Triplett-Exzitonen durch den Übergang in den Singulettzustand geerbt, wodurch die interne Quanteneffizienz erhöht werden kann (vgl. Kapitel 3.5.6.2).

Die Phosphoreszenz- und Fluoreszenzbanden sind gegenüber den entsprechenden Absorptionsbanden durch die involvierten Energieumwandlungsprozesse bathochrom verschoben. Die strahlende Deaktivierung aus dem T_1 -Zustand ist wegen der geringeren Energiedifferenz zwischen den Zuständen deutlich rotverschobener als die vom S_1 -Zustand ausgehende Fluoreszenz. Der Energieunterschied zwischen den Maxima der Absorptions- und Emissionsbanden wird als *Stokes-Verschiebung* $\Delta\tilde{\nu}$ bezeichnet (Gleichung 24).

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda_{max,em}} - \frac{1}{\lambda_{max,abs}} \quad (\text{Gleichung 24})$$

Zusätzlich zur nicht-strahlenden Relaxation nach *Kasha* können Fluorophore weitere *Stokes-Verschiebungen* aufgrund von Lösungsmittelleffekten, Reaktionen im angeregten Zustand, Komplexbildung und/oder Energietransfer aufweisen.

Neben der energetischen Lage der Emission und der *Stokes-Verschiebung*, zählen die Fluoreszenzlebensdauer τ sowie die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F zu den wichtigsten Eigenschaften eines Fluorophors.

Die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F , das Verhältnis der Anzahl der emittierten Photonen N_{em} zur Anzahl der absorbierten Photonen N_{abs} , kann durch die Strahlungsratenkonstante k_F und Ratenkonstante für nicht-strahlenden Zerfall k_{nr} dargestellt werden (Gleichung 25).

$$\Phi_F = \frac{N_{em}}{N_{abs}} = \frac{k_F}{k_F + k_{nr}} = k_F \cdot \tau \quad (\text{Gleichung 25})$$

Die Lebensdauer des angeregten Zustands τ ist definiert über die durchschnittliche Zeit, die das Molekül im angeregten Zustand verbringt, bevor es in den Grundzustand zurückkehrt. Im Allgemeinen liegen die Fluoreszenzlebensdauern bei 10^{-9} – 10^{-7} s.

Die experimentelle Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_F erfolgte im Rahmen dieser Arbeit größtenteils nicht absolut, sondern mittels der Relativmethode im Vergleich zu einer Referenzsubstanz mit einem Absorptionsspektrum ähnlicher spektraler Lage.^[235] Dazu müssen die Probe und ein Standard mit bekannter Fluoreszenzquantenausbeute $\Phi_{F,ref}$ unter identischen Bedingungen gemessen werden, da somit die Abhängigkeit von der Lichtintensität entfällt. Die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F kann aus dem integrierten Signal des Fluoreszenzspektrums $\int I(\nu)d\nu$, der Absorption bei der Anregungswellenlänge A der beiden Substanzen sowie der Brechungsindizes n der Lösungsmittel berechnet werden (Gleichung 26). Die Berücksichtigung der Brechungsindizes n erlaubt die Verwendung von unterschiedlichen Lösungsmitteln für Probe und Referenzsubstanz.

$$\Phi_F = \Phi_{F,ref} \cdot \frac{\int I(\nu)d\nu}{\int I_{ref}(\nu)d\nu} \cdot \frac{A_{ref}}{A} \cdot \frac{n^2}{n_{ref}^2} \quad (\text{Gleichung 26})$$

3.5.5 Photophysikalische Eigenschaften der 3,10-Diarylphenothiazine

Diarylsubstituierte Phenothiazine sind aufgrund ihrer einstellbaren elektronischen Eigenschaften vielseitige Chromophore für die Anwendung in der Materialwissenschaft. Zur Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften der synthetisierten 3,10-Diarylphenothiazine **4** sowie zur Erarbeitung von aussagekräftigen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen wurden die *para*-substituierten Derivate systematisch mittels UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht (Tabelle 6). Neben den jeweiligen Absorptions- und Emissionsmaxima wurden auch die damit verbundenen molaren Absorptionskoeffizienten ε sowie die Stokes-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ ermittelt. Die Absorptionsmaxima $\lambda_{max,abs}$ und die molaren Absorptionskoeffizienten ε konnten mittels Fünf-Punkt-Absorptionsmessung unterschiedlicher Konzentrationen in Dichlormethan bei Raumtemperatur bestimmt werden.

Die Verbindungen sind farblose bis gelbe Feststoffe, welche in einer Dichlormethanlösung im Allgemeinen zwei bis vier breite, strukturlose Absorptionsmaxima aufweisen. Alle 3,10-Diarylphenothiazine **4** besitzen charakteristische längstwellige Absorptionsmaxima $\lambda_{max,abs}$ zwischen 314 (**4e**) und 383 nm (**4q**) mit molaren Absorptionskoeffizienten ε im Bereich von 6900 bis 31000 L mol⁻¹ cm⁻¹. In Abhängigkeit vom jeweiligen Substituenten decken sie bei UV-Anregung ($\lambda_{exc} = 365$ nm) den gesamten Spektralbereich von blauer bis roter Lichtemission ab. Darüber hinaus wurden von allen Verbindungen die Fluoreszenzquantenausbeuten mittels der Relativmethode mit dem Standard Coumarin 1 ($\Phi_F = 0.73$ in Ethanol)^[236] gemäß dem literaturbekannten Verfahren bestimmt.^[235] Für eine systematische Analyse werden insbesondere die photophysikalischen Eigenschaften von ausgewählten Beispielen genauer diskutiert, um den Einfluss des elektronischen Charakters der funktionellen Gruppe näher zu untersuchen.

Tabelle 6: Photophysikalische Daten der *para*-arylsubstituierten 3,10-Diarylphenothiazine **4a–aa**.

Verbindung	R ¹	R ²	$\lambda_{max,abs}^{[a]}$ [nm] (ε [L mol ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{max,em}^{[b]}$ [nm] (Φ_F [a.u.])	$\Delta\tilde{\nu}^{[c]}$ [cm ⁻¹]
4a	NMe ₂	NMe ₂	259 (45900), 302 (46000), 350 (sh, 15500)	447 (0.10)	6200
4b	NMe ₂	OMe	258 (33600), 303 (40000), 350 (sh, 15000)	442 (0.08)	5900
4c	NMe ₂	H	258 (33300), 303 (39000), 350 (sh, 14500)	441 (0.08)	5900
4d	NMe ₂	TRZ	270 (72800), 305 (sh, 39000), 359 (23600)	477 (<0.01)	6900
4e	NMe ₂	CN	259 (29200), 314 (38600)	403, 600 (0.01)	

Verbindung	R ¹	R ²	$\lambda_{max,abs}^{[a]}$ [nm] (ϵ [L mol ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{max,em}^{[b]}$ [nm] (Φ_F [au])	$\Delta\tilde{\nu}^{[c]}$ [cm ⁻¹]
4f	OMe	NMe ₂	248 (25600), 272 (59900), 330 (sh, 9000)	448 (0.12)	8000
4g	OMe	OMe	249 (21400), 276 (54800), 337 (9600)	447 (0.12)	7300
4h	OMe	H	249 (21000), 275 (42200), 326 (9000)	447 (0.13)	8300
4i	OMe	TRZ	272 (85200), 362 (15500)	477, 730 (<0.01)	
4j	OMe	CN	269 (38800), 315 (sh, 18300)	380, 560 (0.01)	
4k	H	NMe ₂	268 (48000), 321 (6800)	465 (0.21)	9600
4l	H	OMe	233 (25200), 269 (41400), 334 (7300)	465 (0.19)	8400
4m	H	H	240 (19800), 269 (41500), 335 (6900)	465 (0.20)	8300
4n	H	TRZ	269 (107600), 362 (18600)	472, 688 (<0.01)	
4o	H	CN	235 (27700), 261 (40200), 310 (sh, 16700)	436, 550 (0.01)	
4p	CF ₃	NMe ₂	269 (47700), 294 (sh, 22800), 348 (7700)	500 (0.39)	8700
4q	CF ₃	OMe	233 (30300), 269 (36700), 292 (sh, 23400), 344 (8300)	500 (0.44)	9100
4r	CF ₃	H	239 (24700), 269 (40100), 290 (sh, 24800), 343 (8600)	499 (0.42)	9100
4s	CF ₃	TRZ	270 (85100), 362 (13600)	490, 685 (<0.01)	
4t	CF ₃	CN	234 (27400), 262 (38900), 290 (sh, 21000), 321 (sh, 13000)	559 (0.01)	13300
4u	CN	NMe ₂	255 (sh, 38600), 271 (50100), 300 (sh, 23900) 383 (11200)	541 (0.44)	7600
4v	CN	OMe	248 (29500), 274 (33300), 300 (sh, 20500), 379 (10400)	533 (0.46)	7600
4w	CN	H	247 (30100), 273 (34800), 300 (sh, 22200), 372 (10300)	529 (0.51)	8000
4x	CN	TRZ	271 (102800), 369 (16300)	439, 626 (<0.01)	
4y	CN	CN	237 (25200), 269 (38400), 300 (sh, 21600), 330 (sh, 11200)	520 (0.11)	11100

Verbindung	R ¹	R ²	$\lambda_{max,abs}^{[a]}$ [nm] (ϵ [L mol ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{max,em}^{[b]}$ [nm] (Φ_F [au])	$\Delta\tilde{\nu}^{[c]}$ [cm ⁻¹]
4z	NPh ₂	TRZ	268 (65900), 334 (27200), 365 (23200)	490 (<0.01)	7000
4aa	NPh ₂	CN	258 (29400), 310 (29300), 343 (31000)	426, 579 (<0.01)	

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 298$ K, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5}$ M. ^[b] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 298$ K, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5}$ – 10^{-7} M, Relative Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_F wurden gegen Coumarin 1 als Standard in Ethanol ($\Phi_F = 0.73$)^[236] bestimmt, $\lambda_{exc}(\mathbf{4}) = \lambda_{max,abs}$; $\lambda_{exc}(\mathbf{4n}) = 415$ nm; ^[c] $\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda_{max,Abs}} - \frac{1}{\lambda_{max,Em}}$.

Zunächst wurden die elektronischen Effekte der verschiedenen Substituenten in Position 3 des PhenothiazinGrundgerüsts bei einem konstanten Phenylsubstituenten an Position 10 ($R^2 = H$) eingehend untersucht (Abbildung 24).

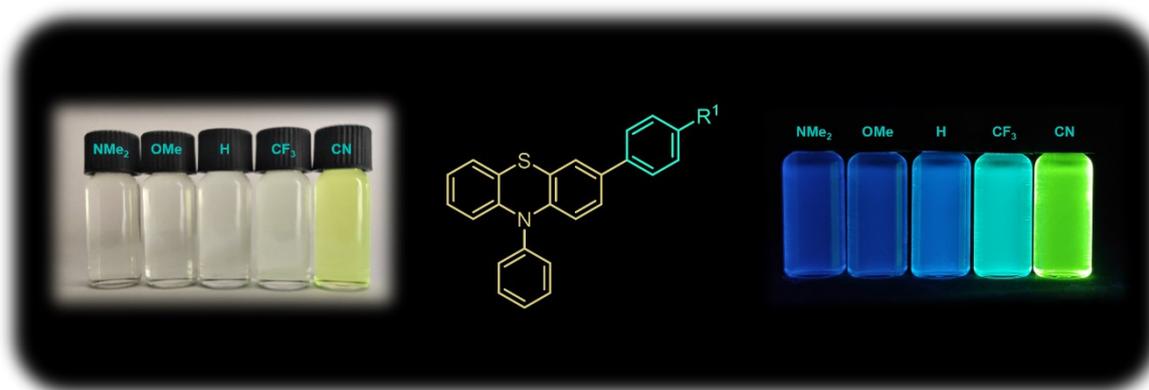


Abbildung 24: Absorptions- und Emissionsverhalten der 3,10-Diarylphenothiazine **4c**, **4h**, **4m**, **4r** und **4w** (v.l.n.r.) (aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 298$ K, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5}$ M, $\lambda_{exc} = 365$ nm).

Durch den entfernten *para*-Arylsubstituenten R¹ werden sowohl die Eigenschaften der Absorption als auch der Emission beeinflusst (Abbildung 25). Ausgehend von dem phenylsubstituierten Derivat **4m** verschieben sich die jeweiligen Absorptions- und Emissionsbanden der akzeptorsubstituierten Verbindungen **4r** und **4w** bathochrom. Bei der elektronenreichen Verbindung **4h** ist hingegen eine hypsochrome Verschiebung gegenüber dem neutralen System zu beobachten. Interessanterweise wird der Trend bei dem Derivat mit starkem Donorsubstituent (NMe₂, **4c**) nicht beibehalten.

Darüber hinaus wird das Emissionsmaximum $\lambda_{max,em}$ in Abhängigkeit der elektronischen Natur des Substituenten R¹ bathochrom von 441 (**4c**) nach 529 nm (**4w**) verschoben und die relative Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F steigt mit zunehmender Akzeptorstärke von 8 (**4c**) auf beachtliche 51 % (**4w**) an (vgl. Tabelle 6).

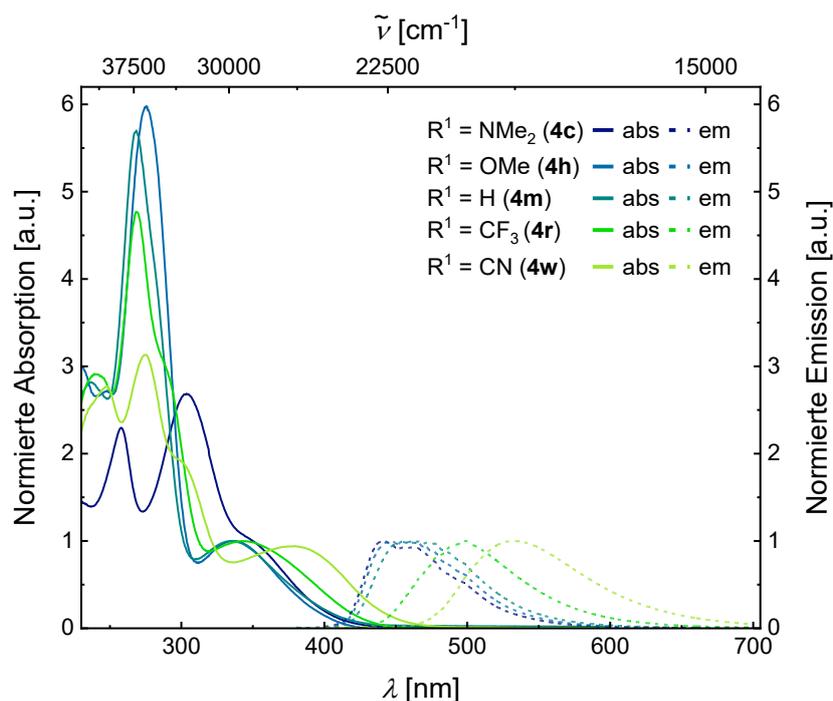


Abbildung 25: Vergleich der normierten UV/Vis-Absorptions- (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 298 \text{ K}$, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5} \text{ M}$, durchgezogene Linien) und Emissionsspektren (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 298 \text{ K}$, $c(\mathbf{4}) = 10^{-7} \text{ M}$, $\lambda_{exc} = 360 \text{ nm}$, gestrichelte Linie) der 3,10-Diarylphenothiazine **4c**, **4h**, **4m**, **4r** und **4w** in Abhängigkeit des Arylsubstituenten in Position 3.

Ein genauer Vergleich der UV/Vis-Absorptionsspektren (Abbildung 26) zeigt eine bathochrome Verschiebung des längstwelligsten Absorptionsmaximums mit abnehmender Donorstärke von *p*-Ansiyl ($\lambda_{max,abs} = 326 \text{ nm}$, **4h**) über *p*-Phenyl ($\lambda_{max,abs} = 335 \text{ nm}$, **4m**), *p*-Trifluorphenyl ($\lambda_{max,abs} = 343 \text{ nm}$, **4r**) zu *p*-Benzonitril ($\lambda_{max,abs} = 372 \text{ nm}$, **4w**). Die dazugehörigen Absorptionskoeffizienten ϵ liegen im Bereich von $6900\text{--}10300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Durch die Einführung einer *N,N*-Dimethylaminofunktionalität erscheint das längstwellige Absorptionsmaximum der Verbindung **4c** hingegen lediglich als Schulter bei 350 nm und ist somit entgegen des vorliegenden Trends bathochrom gegenüber dem 3,10-Diphenylphenothiazin (**4m**) verschoben und weist im Vergleich einen deutlich höheren Absorptionskoeffizienten ($\epsilon = 14500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) auf. Durch den starken Donorsubstituent ($R^1 = \text{NMe}_2$) wird vermutlich ein Subchromophor gebildet und das Chromophorsystem ändert sich. Im weiteren Verlauf des Kapitels wird dieses Verhalten näher eingegangen und die experimentellen Daten durch DFT- und TD-DFT-Rechnungen untermauert.

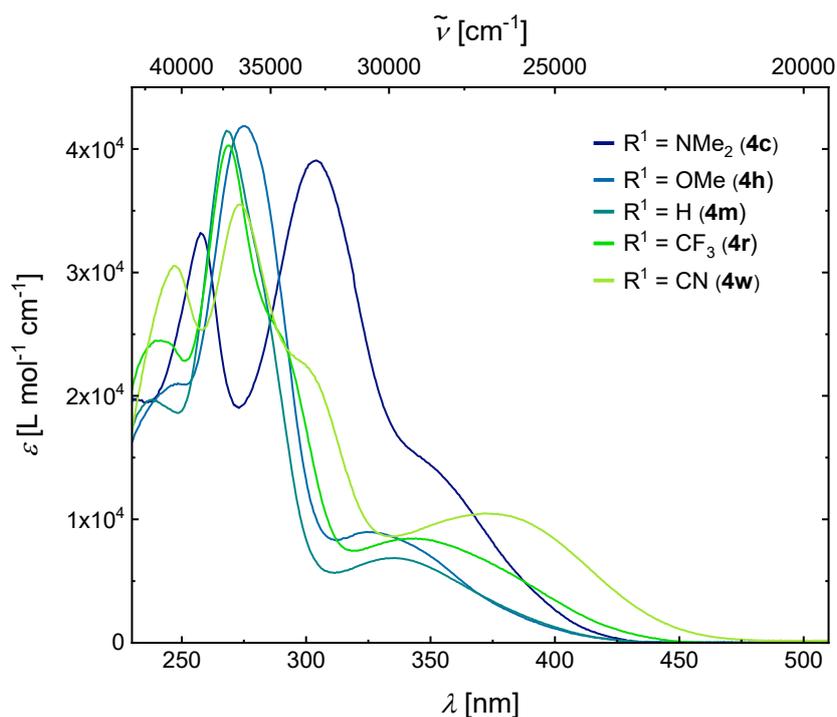


Abbildung 26: UV/Vis-Absorptionsspektren der 3,10-Diarylphenothiazine **4c**, **4h**, **4m**, **4r** und **4w** in Abhängigkeit des Arylsubstituenten in Position 3 (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 298 \text{ K}$, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5} \text{ M}$).

Aufgrund der beobachteten Trends können die experimentell bestimmten Absorptions- und Emissionsmaxima der 3,10-Diarylphenothiazine **4h**, **4m**, **4r** und **4w** mit den *Hammett*-Parametern^[180] σ_p , σ_I , σ_R , σ_p^+ und σ_p^- korreliert werden, um lineare Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufzustellen (Abbildung 27).

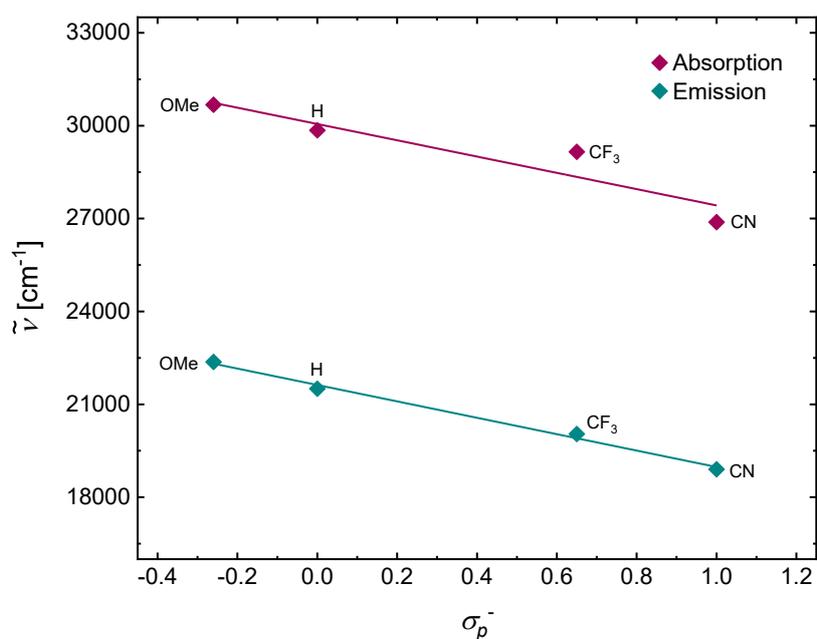


Abbildung 27: Auftragung der Absorptionsmaxima $\tilde{\nu}_{max,abs}$ ($\tilde{\nu}_{max,abs} = -2630 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^- + 30055 \text{ cm}^{-1}$ ($R^2 = 0.875$)) und Emissionsmaxima $\tilde{\nu}_{max,em}$ ($\tilde{\nu}_{max,em} = -2650 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^- + 21625 \text{ cm}^{-1}$ ($R^2 = 0.994$)) der 3,10-Diarylphenothiazine **4h**, **4m**, **4r** und **4w** gegen die *Hammett*-Parameter σ_p^- .

Der Einfluss des Substituenten R^1 auf die Absorptionsmaxima $\tilde{\nu}_{max,abs}$ wird am besten durch eine Korrelation mit dem erweiterten *Hammett*-Parameter σ_p^- ($R^2 = 0.875$) erzielt, was auf den unmittelbaren Einfluss der Resonanzstabilisierung negativer Ladungen durch mesomere und induktive Substituenten bei der Anregung vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand hinweist. Die negative Steigung der Regressionsgeraden, die mit der bathochromen Verschiebung mit steigender Akzeptorstärke einhergeht, lässt darauf schließen, dass im elektronischen Grundzustand am Absorptionszentrum eine geringere π -Elektronendichte vorliegt als im ersten Anregungszustand. Nach *Reichardt* wird das Atom des Molekülgerüsts als „Absorptionszentrum“ definiert, an welches die durch den Substituenten R bedingte Änderung im π -Elektronensystem des Farbstoffs geknüpft ist.^[203]

Des Weiteren spricht die negative Steigung für eine Verkleinerung der HOMO-LUMO-Energielücke mit steigender Akzeptorstärke des Substituenten R^1 , die auf die Stabilisierung des LUMO durch elektronenziehende Substituenten zurückzuführen ist, was zusätzlich mittels DFT-Rechnungen untermauert werden kann (*vide infra*). Dieses Ergebnis spiegelt sich auch in der Korrelation der Emissionsmaxima $\tilde{\nu}_{max,em}$ wider ($R^2 = 0.994$). Die bathochrome Verschiebung der Emissionsbande kann auf die Stabilisierung des LUMO des schwingungsentpannten S_1 -Zustands durch elektronenziehende Gruppen zurückgeführt werden. Aus den Steigungen der Regressionsgeraden lässt sich ableiten, dass der Substituenteneffekt im schwingungsrelaxierten angeregten Zustand schwächer ausgeprägt ist als im Grundzustand, was für eine Erhöhung des Dipolmoments bei photonischer Anregung spricht.

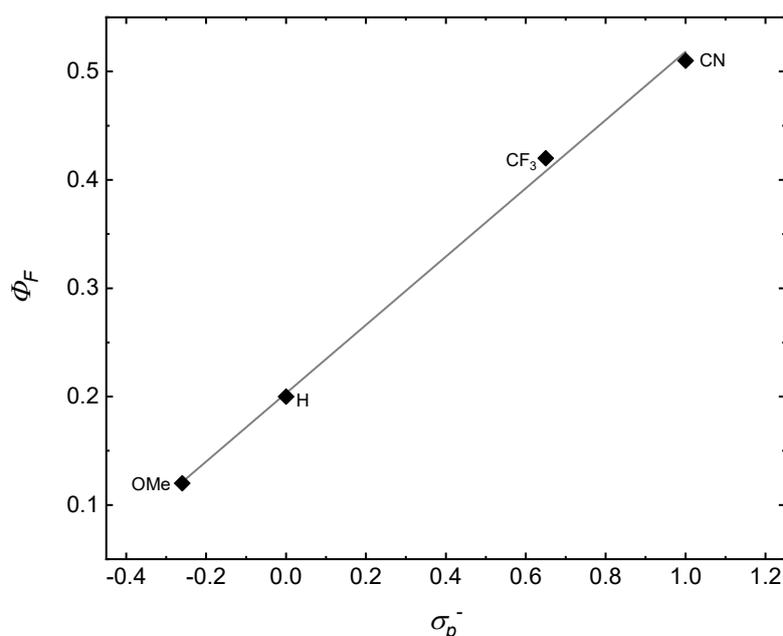


Abbildung 28: Auftragung der relativen Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_F der 3,10-Diarylphenothiazine **4h**, **4m**, **4r** und **4w** gegen die *Hammett*-Parameter σ_p^- ($\phi_F = 0.315 \cdot \sigma_p^- + 0.203$ ($R^2 = 0.998$)).

Darüber hinaus lässt sich ebenfalls eine lineare Korrelation zwischen den relativen Fluoreszenzquantenausbeuten der 3,10-Diarylphenothiazine **4h**, **4m**, **4r** und **4w** und den erweiterten *Hammett*-Parameter σ_p^- feststellen (Abbildung 28). Die relative Fluoreszenzquantenausbeuten ϕ_F steigen mit zunehmender Elektronendichte des Substituenten R¹ signifikant von 8 auf 51 % an. Damit kann festgehalten werden, dass durch die Implementierung von starken Akzeptoren an Position 3 des Phenothiazingrundgerüsts eine Steigerung der Fluoreszenzquantenausbeuten erzielt werden kann.

Für ein tiefergehendes theoretisches Verständnis des Absorptionsverhaltens der 3,10-Diarylphenothiazine **4c**, **4h**, **4m**, **4r** und **4w** wurden TD-DFT-Rechnungen^[177, 237-238] mit dem PBE1hPBE-Funktional^[178] und dem Basissatz 6-311++G**^[179] durchgeführt. In Übereinstimmung mit den Absorptionseigenschaften in Lösung wurden die quantenchemischen Rechnungen unter Anwendung des polarisierbaren Kontinuummodells (*polarizable continuum model*, PCM) mit Dichlormethan als dielektrisches Modell durchgeführt. Unter Verwendung dieser Funktional- und Basissatzkombination zeigen die simulierten UV/Vis-Spektren eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten (Abbildung 29–31, links).

Zusätzlich wurden zur näheren Untersuchung der Natur der elektronischen Übergänge die natürlichen Übergangorbitale (*natural transition orbitals*, NTOs) berechnet, die über die Singulärwertzerlegung der Ein-Teilchen-Übergangsdichtematrix erhalten werden und somit eine kompakte Orbitaldarstellung für die elektronische Übergangsdichtematrix liefern.^[239] NTOs stellen eine nützliche Methode dar, um eine qualitative Beschreibung von elektronischen Anregungen zu erhalten. Dabei wird die gewöhnliche Orbitaldarstellung in eine komplexere Form umgewandelt, in der jeder angeregte Zustand als ein, wenn möglich, einziges Orbitalpaar ausgedrückt wird. Der NTO-Übergang erfolgt vom angeregten „*Teilchen*“ (besetzt) zum leeren „*Loch*“ (unbesetzt). Alle mit dem Übergang assoziierten Ein-Elektronen-Eigenschaften können somit auf transparente Weise als Summe über die besetzten natürlichen Übergangorbitale interpretiert werden, wobei jedes Orbital mit einem einzelnen unbesetzten Orbital gepaart und mit dem entsprechenden Eigenwert gewichtet wird.^[240]

Im Allgemeinen ist die Anregungsamplitude zwischen dem höchsten besetzten natürlichen Übergangorbital (HONTO) und dem niedrigsten unbesetzten natürlichen Übergangorbital (LUNTO) immer die signifikanteste für einen bestimmten angeregten Zustand.^[241] Dadurch ergibt sich eine anschauliche Beschreibung eines angeregten Zustands mit weniger Orbitalpaaren als auf der Basis von Grenz molekülorbitalen. Alle Verbindungen haben ein ähnliches Absorptionsmuster, das durch einen lokal angeregten Zustand (LE) geprägt ist und sich in Abhängigkeit des Substituenten R¹ in den Feinheiten unterscheidet.

Die simulierten UV/Vis-Spektren der Verbindungen **4c**, **4m** und **4w** zeigen, dass die längstwelligsten Absorptionsbanden laut TD-DFT-Berechnungen dem $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang entsprechen, welcher aufgrund der hohen Beteiligung ($\approx 90\%$) vereinfacht auch als HOMO \rightarrow LUMO-Übergang bezeichnet werden kann.

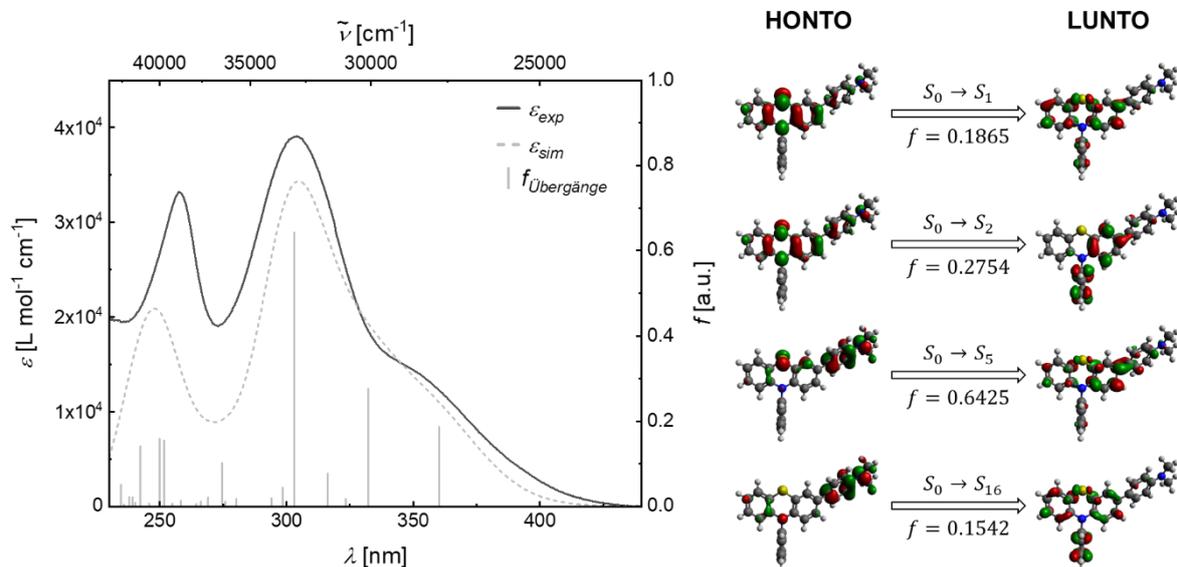


Abbildung 29: Links: Vergleich des simulierten (PBE1hPBE/6-311++G**, PCM CH₂Cl₂) und gemessenen (aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 298$ K, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5}$ M) UV/Vis-Spektrums von Verbindung **4c** (berechnete Übergänge sind als Balken dargestellt); Rechts: Natürliche Übergangorbitale (NTOs) der Verbindung **4c** für die dominanten Energieübergänge. Für jeden Zustand ist die jeweilige Nummer des Zustands und die Oszillatorstärke angegeben (PBE1hPBE/6-311++G**, PCM CH₂Cl₂).

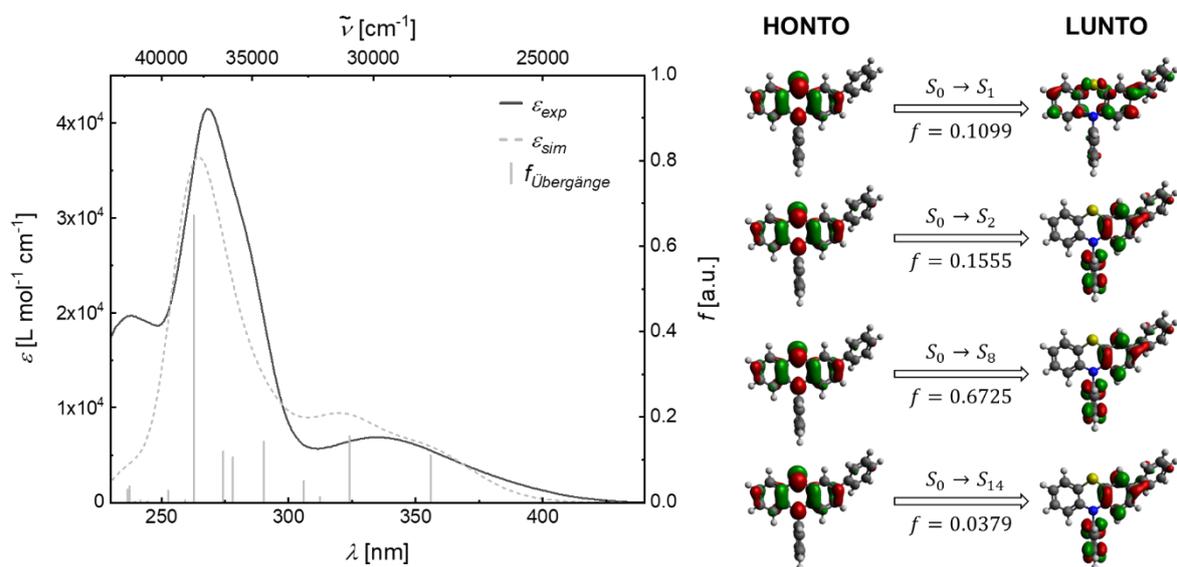


Abbildung 30: Links: Vergleich des simulierten (PBE1hPBE/6-311++G**, PCM CH₂Cl₂) und gemessenen (aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 298$ K, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5}$ M) UV/Vis-Spektrums von Verbindung **4m** (berechnete Übergänge sind als Balken dargestellt); Rechts: Natürliche Übergangorbitale (NTOs) der Verbindung **4m** für die dominanten Energieübergänge. Für jeden Zustand ist die jeweilige Nummer des Zustands und die Oszillatorstärke angegeben (PBE1hPBE/6-311++G**, PCM CH₂Cl₂).

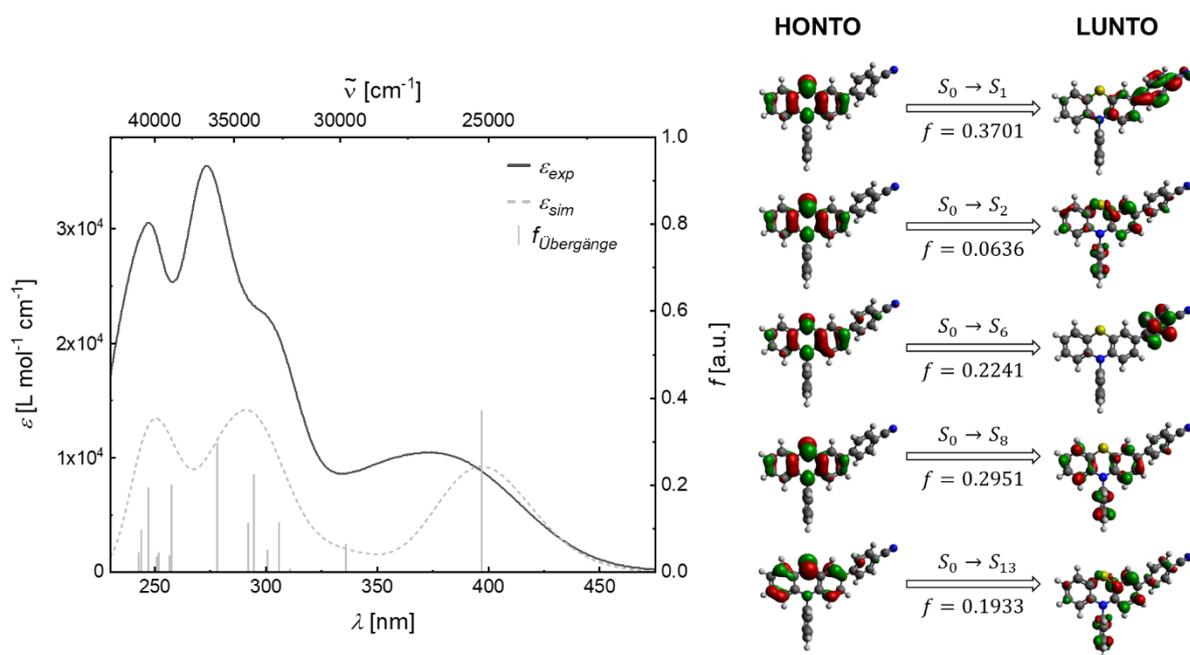


Abbildung 31: Links: Vergleich des simulierten (PBE1hPBE/6-311++G**, PCM CH₂Cl₂) und gemessenen (aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 298\text{ K}$, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5}\text{ M}$) UV/Vis-Spektrums von Verbindung **4w** (berechnete Übergänge sind als Balken dargestellt); Rechts: Natürliche Übergangsortbitale (NTOs) der Verbindung **4w** für die dominanten Energieübergänge. Für jeden Zustand ist die jeweilige Nummer des Zustands und die Oszillatorstärke angegeben (PBE1hPBE/6-311++G**, PCM CH₂Cl₂).

Das HONTO des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang der Verbindung **4c** ist über das gesamte molekulare Gerüst des Phenothiazins sowie über den *N,N*-Dimethylanilinsubstituenten verteilt, währenddessen das LUNTO auf dem Phenothiazin sowie dem Phenylsubstituenten am Stickstoff lokalisiert ist. Bei der vertikalen Anregung der Verbindungen **4m** und **4w** in den S_1 -Zustand sind die HONTOs hingegen strikt auf der Phenothiazineinheit lokalisiert, während die LUNTOs in Abhängigkeit der Akzeptorstärke zunehmend auf dem benachbarten Arylrest in Position 3 lokalisiert sind. Bei dem Vergleich der NTOs wird deutlich, dass durch den starken Donorsubstituenten der Verbindung **4c** somit ein Subchromophor gebildet und folglich die Dipolorientierung sowie die Art dieses Chromophors stark beeinflusst wird.

Die Molekülorbitalverteilungen der 3,10-Diarylphenothiazine **4h**, **4m**, **4r** und **4w** weisen für den Übergang vom Grundzustand in den angeregten S_1 -Zustand ebenfalls Unterschiede auf. Die Überlappungsfunktion zwischen Loch- und Elektronenverteilung nimmt mit steigender Akzeptorstärke des Substituenten R¹ ab, wodurch der Ladungstransfercharakter der längstwelligsten Absorptionsbande steigt. Diese Änderung der Natur des Chromophors **4c** und der zunehmende CT-Charakter für akzeptorsubstituierte Derivate lassen sich darüber hinaus durch die Differenz der Koeffizientendichte veranschaulichen (Abbildung 32).

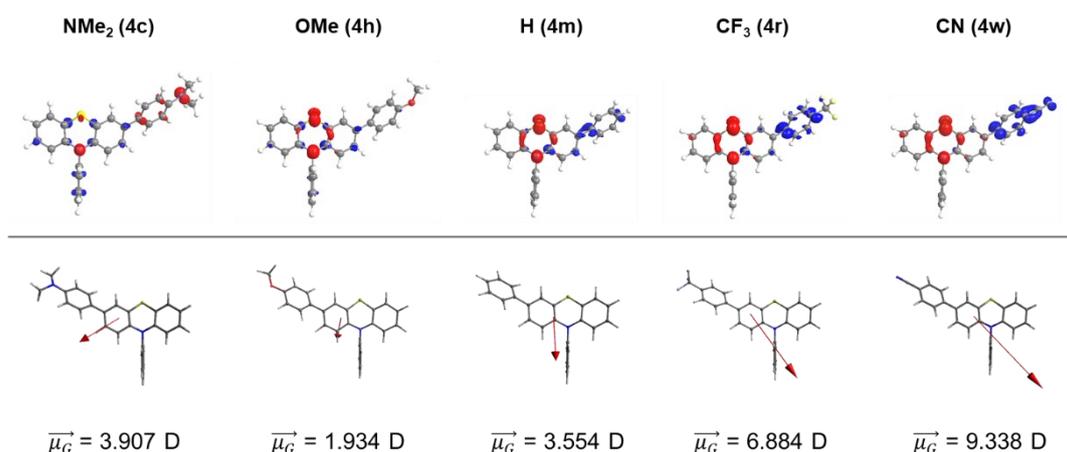


Abbildung 32: Oben: Charge-Transfer-Charakter des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs der Verbindungen **4c**, **4h**, **4m**, **4r** und **4w** veranschaulicht anhand der Differenzen der Koeffizientendichten von HOMO und LUMO (rot = Abnahme der Koeffizientendichte; blau = Zunahme der Koeffizientendichte (PBE1hPBE/6-311++G**, PCM CH_2Cl_2 , Isoflächenwert bei 0.005 a.u.)); Unten: Grundzustandsdipolmomente $\vec{\mu}_G$ der Verbindungen **4c**, **4h**, **4m**, **4r** und **4w** (Pfeil von negativer Ladung zu positiver, PBE1hPBE/6-311++G**, PCM CH_2Cl_2).

Des Weiteren überlappen die längstwelligsten Absorptionsbanden mit den benachbarten Banden der $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergänge, die vom HOMO \rightarrow LUMO+1-Übergang ($\approx 90\%$) dominiert werden. Die übrigen intensiveren Übergänge der 3,10-Diarylphenothiazine **4** können den $\pi-\pi^*$ -Übergängen des Phenothiazinkerns zugeordnet werden. Die Art der Übergänge, die dem $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang entsprechen, sowie andere Übergänge höherer Energie der 3,10-Diarylphenothiazine **4c**, **4h**, **4m**, **4r** und **4w** sind mit entsprechenden Oszillatorstärken f in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: TD-DFT-Berechnungen der Absorptionsmaxima der 3,10-Diarylphenothiazine **4c**, **4h**, **4m**, **4r** und **4w** (PBEh1PBE /6-311++G**, PCM CH_2Cl_2).

R ¹	R ²	$\lambda_{max,abs}^{[a]}$ [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$])	$\lambda_{max,ber.}$ [nm]	Oszillatorstärke f	Dominante Beiträge		
4c	NMe ₂	H	350 (14500)	360	0.1865	HOMO \rightarrow LUMO (86 %)	
				332	0.2754	HOMO \rightarrow LUMO+1 (89 %)	
		H	303 (39000)	303	0.6425	HOMO-1 \rightarrow LUMO (61 %) HOMO \rightarrow LUMO (11 %)	
						258 (33300)	252
		H	326 (9000)	354	0.1001		
						H	276 (42200)
H	249 (21000)	246	0.0769	HOMO-2 \rightarrow LUMO (26 %) HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (16 %)			

	R ¹	R ²	$\lambda_{max,abs}^{[a]} [nm]$ ($\epsilon [M^{-1}cm^{-1}]$)	$\lambda_{max,ber.} [nm]$	Oszillatorstärke f	Dominante Beiträge
4m	H	H	335 (6900)	356	0.1099	HOMO → LUMO (88 %)
				324	0.1555	HOMO → LUMO+1 (89 %)
			269 (41500)	263	0.6725	HOMO-1 → LUMO (60 %) HOMO → LUMO+6 (32 %)
				240 (19800)	237	0.0379
			343 (8600)	371	0.2343	HOMO → LUMO (89 %)
				330	0.1227	HOMO → LUMO+1 (88 %)
4r	CF ₃	H	290 (21000)	282	0.1279	HOMO-1 → LUMO (43 %) HOMO → LUMO+6 (43 %)
				269 (40100)	270	0.5809
			239 (24700)	243	0.0978	HOMO-2 → LUMO (72 %)
			372 (10300)	397	0.3701	HOMO → LUMO (94 %)
				336	0.0636	HOMO → LUMO+1 (88 %)
			4w	CN	H	300 (22200)
273 (34800)	278	0.2951				HOMO → LUMO+6 (82 %)
247 (30100)	247	0.1933				HOMO-1 → LUMO+1 (45 %) HOMO-6 → LUMO (22 %)

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, T = 298 K, c(**4**) = 10⁻⁵ M.

Die berechneten Oszillatorstärken des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs $f_{S_0 \rightarrow S_1}$ der Verbindungen **4h**, **4m**, **4r** und **4w** korrelieren mit der elektronischen Natur des Substituenten R¹ und nehmen mit steigendem Akzeptorcharakter zu. Eine gegenläufige Korrelation ist bei den Oszillatorstärken des $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergangs $f_{S_0 \rightarrow S_2}$ zu beobachten. Der Einfluss des Substituenten R¹ auf die Oszillatorstärken f wird am besten durch eine Korrelation mit dem erweiterten *Hammett*-Parameter σ_p^- erzielt (Abbildung 33).

Des Weiteren skaliert die Oszillatorstärke f und die Absorptionsfrequenz ν mit dem Betrag des Übergangsdipolmoments μ (Gleichung 27).^[242] Das Übergangsdipolmoment μ stellt ein Maß für die Stärke der Licht-Materie-Wechselwirkung dar und bestimmt die Übergangswahrscheinlichkeit.

$$|\mu_{if}| = \sqrt{\frac{3e^2h}{8\pi^2m_e\nu}} f_{if} \quad \text{(Gleichung 27)}$$

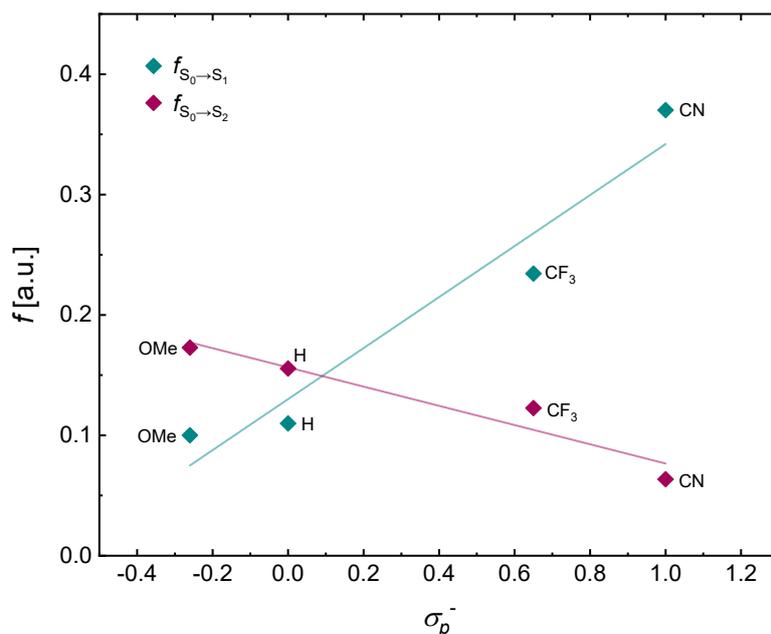


Abbildung 33: Auftragung der berechneten Oszillatorstärken des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs $f_{S_0 \rightarrow S_1}$ ($f_{S_0 \rightarrow S_1} = 0.212 \cdot \sigma_p^- + 0.130$ ($R^2 = 0.939$)) und des $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergangs $f_{S_0 \rightarrow S_2}$ ($f_{S_0 \rightarrow S_2} = -0.080 \cdot \sigma_p^- + 0.156$ ($R^2 = 0.925$)) der 3,10-Diarylphenothiazine **4h**, **4m**, **4r** und **4w** gegen die *Hammett*-Parameter σ_p^- .

Das Quadrat des Betrags des Übergangsdipolmoments ist proportional zur Wahrscheinlichkeit des Übergangs. Demnach steigt die Wahrscheinlichkeit des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs und somit auch das HOMO-LUMO-Überlappungsintegral mit steigendem CT-Charakter, während die Intensität des $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergangs und somit auch das HOMO-LUMO+1-Überlappungsintegral mit zunehmender Akzeptorstärke des Substituenten R^1 abnimmt (Tabelle 8).

Der *Einstein*-Koeffizient A , der die Wahrscheinlichkeit der spontanen Emission beschreibt, hängt direkt mit dem Übergangsdipolmoment $|\mu_{01}|$ bzw. der Oszillatorstärke $f_{S_0 \rightarrow S_1}$ zusammen.^[243] Somit kann auch die Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F von der elektronischen Natur des Substituenten R^1 untermauert werden.

Tabelle 8: Berechnungen der Übergangsdipolmomente des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs μ_{01} sowie des $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergangs μ_{02} der 3,10-Diarylphenothiazine **4c**, **4h**, **4m**, **4r** und **4w** (PBEh1PBE /6-311++G**, PCM CH₂Cl₂).

	R ¹	R ²	$\nu_{S_0 \rightarrow S_1}$ [s ⁻¹]	$f_{S_0 \rightarrow S_1}$	$ \mu_{01} $	$\nu_{S_0 \rightarrow S_2}$ [s ⁻¹]	$f_{S_0 \rightarrow S_2}$	$ \mu_{02} $
4c	NMe ₂	H	$8.323 \cdot 10^{14}$	0.1865	3.780	$9.024 \cdot 10^{14}$	0.2754	4.411
4h	OMe	H	$8.458 \cdot 10^{14}$	0.1001	2.747	$9.235 \cdot 10^{14}$	0.1728	3.454
4m	H	H	$8.424 \cdot 10^{14}$	0.1099	2.884	$9.255 \cdot 10^{14}$	0.1555	3.273
4r	CF ₃	H	$8.092 \cdot 10^{14}$	0.2342	4.296	$9.080 \cdot 10^{14}$	0.1227	2.935
4w	CN	H	$7.554 \cdot 10^{14}$	0.3701	5.589	$8.926 \cdot 10^{14}$	0.0636	2.132

Darüber hinaus kann der Einfluss des Substituenten R¹ anhand der Energien der Grenzorbitalorbitale (*frontier molecule orbitals*, FMOs) genauer verdeutlicht werden (Abbildung 34). Mit abnehmender Donorstärke und zunehmender Akzeptorstärke des Substituenten R¹ sinkt die HOMO-Energie von -5.268 (**4c**) über -5.493 (**4m**) auf -5.656 eV (**4w**). Im Vergleich zu den Verbindungen **4c** und **4m** ist die LUMO-Energie der Verbindung **4w** deutlich abgesenkt. Die LUMO+1-Energien unterscheiden sich hingegen nur geringfügig voneinander. Die berechneten FMOs verdeutlichen, wie bereits an den NTOs gezeigt, dass die Koeffizientendichte der HOMOs der Verbindungen **4h**, **4m**, **4r** und **4w** hauptsächlich auf dem Phenothiazin lokalisiert ist und sich im LUMO bis auf den Arylsubstituenten an Position 3 ausdehnt. Die Koeffizientendichteverteilungen der HOMO und LUMO sprechen jeweils für eine LE-Absorptionsbande, wobei der CT-Charakter mit der Akzeptorstärke des Substituenten R¹ zunimmt. Bei Verbindung **4c** trägt hingegen im HOMO der *N,N*-Dimethylanilinsubstituent erheblich die Koeffizientendichte.

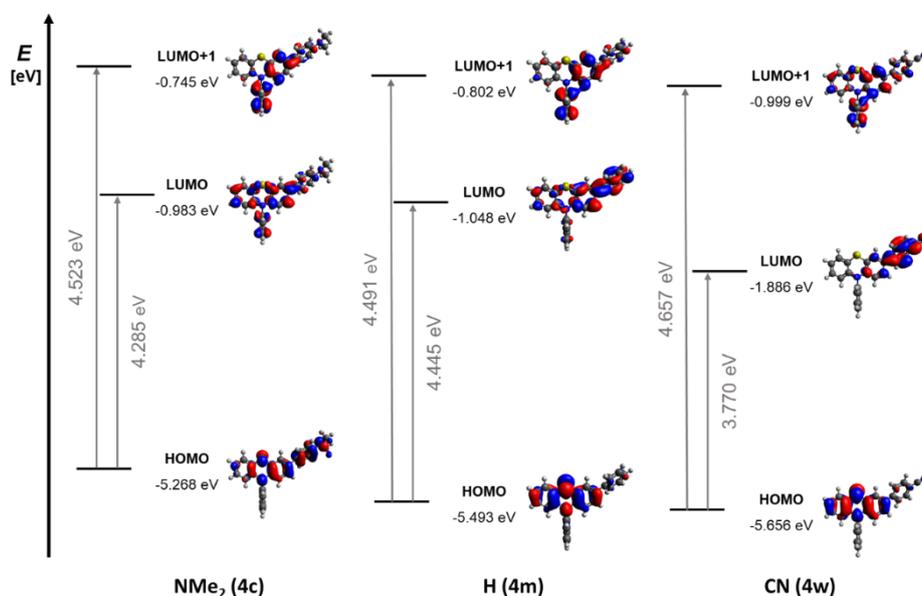


Abbildung 34: Ausgewählte *Kohn-Sham*-Grenzorbitalorbitale (HOMO, LUMO und LUMO+1) und Grenzorbitalenergien der 3,10-Diarylphenothiazine **4c**, **4m** und **4w** (PBE1hPBE/6-311++G**, PCM CH₂Cl₂, Isoflächenwert bei 0.04 a.u.).

Neben den Absorptionseigenschaften wurden auch die Emissionseigenschaften der Reihe der 3,10-Diarylphenothiazine **4c**, **4h**, **4m**, **4r** und **4w** im Detail untersucht. Wie zuvor bereits beschrieben, verschiebt sich die Emissionsbande mit abnehmender Donorstärke von *p-N,N*-Dimethylanilyl ($\lambda_{max,em} = 441$ nm, **4c**), *p*-Ansiyl ($\lambda_{max,em} = 447$ nm, **4h**) über *p*-Phenyl ($\lambda_{max,em} = 465$ nm, **4m**), *p*-Trifluorphenyl ($\lambda_{max,em} = 499$ nm, **4r**) zu *p*-Benzonitril ($\lambda_{max,em} = 529$ nm, **4w**) bathochrom (Abbildung 26). Somit lässt sich in Abhängigkeit des Substitutionsmusters in Position 3 des Phenothiazingerüsts die Fluoreszenzfarbe über einen breiten Spektralbereich ($\Delta\tilde{\nu} = 3770$ cm⁻¹; $\Delta E = 0.47$ eV) einstellen.

Die Stokes-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ der Verbindungen **4c**, **4h**, **4m**, **4r** und **4w** liegen im Bereich von etwa 6000–9000 cm^{-1} , was für viele Chromophore auf Phenothiazinbasis charakteristisch ist. Diese großen Stokes-Verschiebungen sind dabei auf die große Geometrieänderung von der gefalteten Grundzustandsgeometrie S_0 zur planarisierten Struktur im schwingungsrelaxierten angeregten Zustand S_1 zurückzuführen.^[244-245]

Die postulierte Planarisierung des schwingungsentspannten angeregten Zustands S_1 konnte für 3,10-Diarylphenothiazine **4c**, **4h**, **4m**, **4r** und **4w** durch TD-DFT-Berechnung (PBE1hPBE/6-311G*) untermauert werden. Auch die experimentell ermittelte Energiedifferenzen zwischen den schwingungsrelaxierten S_0 - und S_1 -Zuständen E_{0-0} ($E_{0-0,exp.} = 2.96$ (**4m**) bzw. 2.67 eV (**4w**), $E_{0-0,ber.} = 3.00$ (**4m**) bzw. 2.69 eV (**4w**)) sowie die experimentell ermittelten Fluoreszenzmaxima können sehr gut durch die quantenchemischen Rechnungen abgebildet werden, wodurch aus den berechneten Übergängen exemplarisch *Jabłoński*-Diagramme für Verbindung **4m** und **4w** erstellt werden konnten (Abbildung 35).

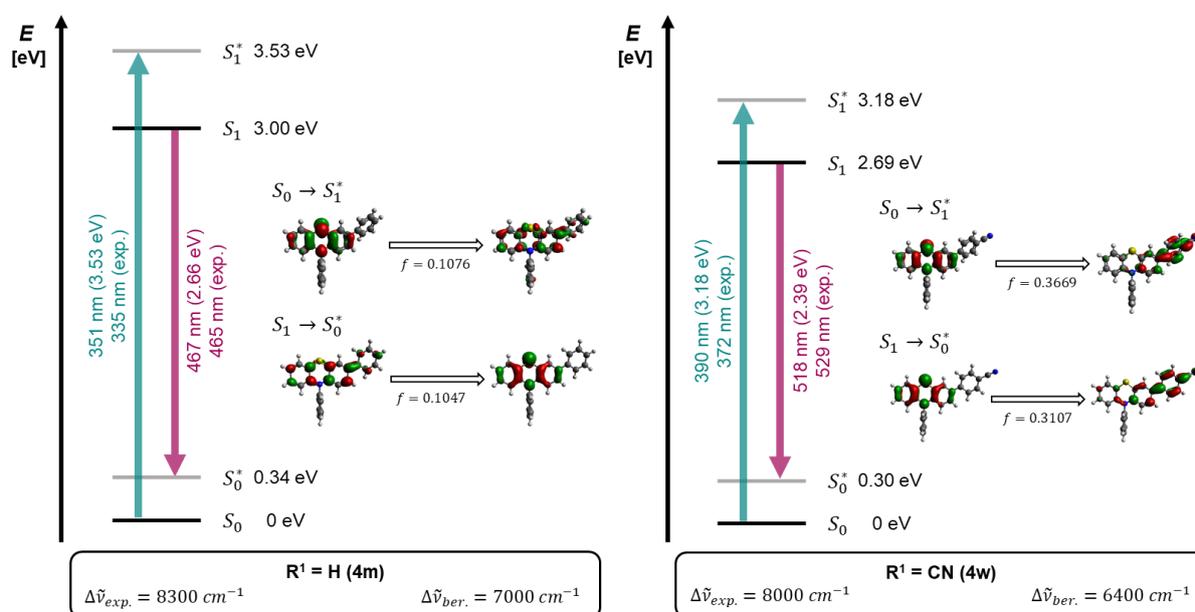


Abbildung 35: Berechnete *Jabłoński*-Diagramme der 3,10-Diarylphenothiazine **4m** (links) und **4w** (rechts) sowie die Darstellung der jeweiligen NTOs des $S_0 \rightarrow S_1^*$ -Übergang sowie des $S_1 \rightarrow S_0^*$ -Übergangs (PBE1hPBE/6-311G*, PCM CH_2Cl_2 , Isoflächenwert bei 0.04 a.u.).

Die *Jabłoński*-Diagramme verdeutlichen, dass sich die ersten angeregten Zustände S_1^* , die aus dem vertikalen *Franck-Condon*-Übergang resultieren, energetisch deutlich von den schwingungsrelaxierten ersten angeregten Zuständen S_1 unterscheiden. Verantwortlich dafür sind die bereits erwähnten Geometrieänderungen gegenüber dem Grundzustand S_0 , sowie der veränderte Faltungswinkel (Abbildung 36). Die S_0 -Geometrie ist erwartungsgemäß entlang der *S/N*-Achse gefaltet, während die S_1 -Geometrie nahezu vollständig planarisiert. Die ähnlichen Geometrien der Verbindungen **4m** und **4w** im Grundzustand sowie im schwingungsrelaxierten angeregten Zustand führen daher auch lediglich zu geringen Änderungen in der Stokes-Verschiebung.

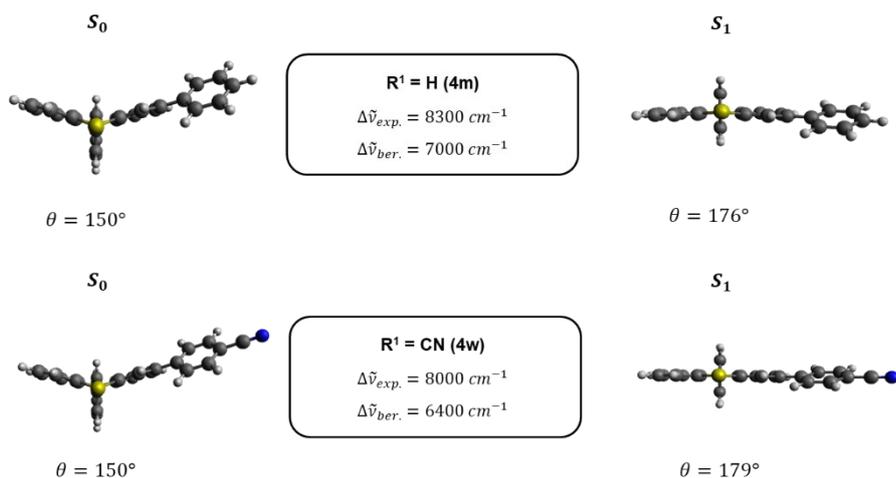


Abbildung 36: Optimierte S_0 - und S_1 -Geometrien, S/N -Faltungswinkel θ und Stokes-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ der 3,10-Diarylphenothiazine **4m** und **4w** (PBE1hPBE/6-311G*, PCM CH₂Cl₂).

Auffällig ist jedoch, dass die quantenchemisch berechneten Stokes-Verschiebungen deutlich kleiner sind als die experimentell ermittelten Stokes-Verschiebungen ($\Delta\Delta\tilde{\nu} = 1300$ (**4m**) bzw. 1600 cm^{-1} (**4w**)). Dies untermauert die Annahme, dass die längstwelligen Absorptionsbanden der 3,10-Diarylphenothiazine **4c**, **4h**, **4m**, **4r** und **4w** überlagert sind und mit den benachbarten Banden der $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergänge überlappen (vgl. Abbildung 30 und 31). Die experimentell ermittelten Stokes-Verschiebungen beziehen sich also nicht nur auf den S_1 -Zustand und werden deshalb überschätzt.

Beim Vergleich der *Jabłoński*-Diagramme der 3,10-Diarylphenothiazine **4m** und **4w** wird ebenfalls deutlich, dass der S_1 -Zustand der Verbindung **4w** gegenüber dem S_1 -Zustand der Verbindung **4m** energetisch abgesenkt wird. Die Elektronendichte im angeregten Zustand wird somit durch elektronenziehende Substituenten an Position 3 des PhenothiazinGrundgerüsts stabilisiert. In Abbildung 32 konnte bereits gezeigt werden, dass das Grundzustandsdipolmoment $\vec{\mu}_G$ mit steigendem Charge-Transfer-Charakter zunimmt. Erwartungsgemäß sind die Dipolmomente des angeregten Zustands $\vec{\mu}_E$ größer als die des Grundzustandes $\vec{\mu}_G$ (Abbildung 37).

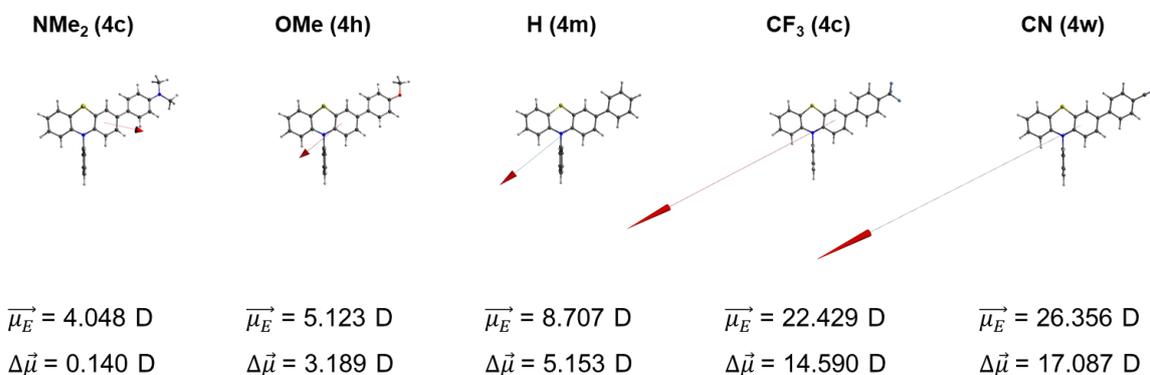


Abbildung 37: Dipolmomente des angeregten Zustands $\vec{\mu}_E$ der 3,10-Diarylphenothiazine **4c**, **4h**, **4m**, **4r** und **4w** sowie die berechnete Änderung des Dipolmoments beim S_0 - S_1 -Übergang $\Delta\vec{\mu}$ (Pfeil von negativer Ladung zu positiver, PBE1hPBE/6-31G, PCM CH₂Cl₂).

Das Dipolmoment des angeregten Zustands $\vec{\mu}_E$ steigt dabei mit zunehmender Akzeptorstärke des Substituenten R¹. Ebenso nimmt die Änderung des Dipolmoments beim S₀-S₁-Übergang $\Delta\mu$ mit steigendem CT-Charakter der Verbindungen zu, da es bei der Anregung zu einer Erhöhung der Ladungstrennung kommt. Ausgehend von diesem beobachteten Trend können für die 3,10-Diarylphenothiazine **4h**, **4m**, **4r** und **4w** die berechneten Dipolmomente $\vec{\mu}_G$ und $\vec{\mu}_E$ sowie die Dipolmomentsänderung beim Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand $\Delta\mu$ mit den *Hammett*-Parametern^[180] σ_p , σ_I , σ_R , σ_p^+ und σ_p^- korreliert werden. Aufgrund der Änderung des Chromophorsystems wird Verbindung **4c** bei der Korrelation nicht berücksichtigt.

Der Einfluss des Substituenten R¹ auf die berechneten Dipolmomente $\vec{\mu}$ und die Änderung des Dipolmoments beim S₀-S₁-Übergang $\Delta\mu$ wird am besten durch eine Korrelation mit dem *Hammett*-Parameter σ_p erzielt (Abbildung 38). Somit wird die Polarität der Verbindung sowohl durch induktive als auch durch Resonanzeffekte des Substituenten R¹ beeinflusst. Die Verbindung **4w** weist im Einklang mit dem steigenden CT-Charakter des S₀-S₁-Übergangs die größte Änderung des Dipolmoments bei der Anregung vom Grundzustand in den angeregten Zustand auf.

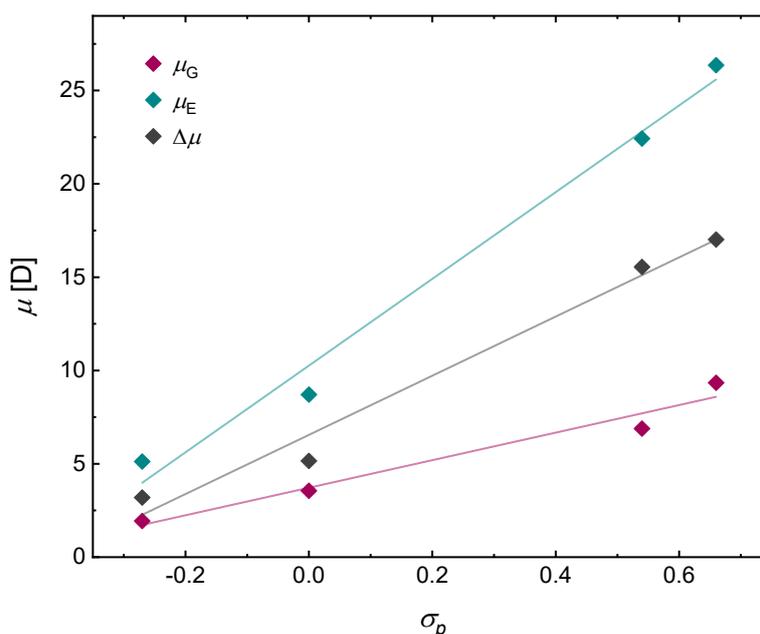


Abbildung 38: Auftragung der Dipolmomente des Grundzustand μ_G ($\mu_G = 7.382 D \cdot \sigma_p + 3.711 D$ ($R^2 = 0.961$)) und des angeregten Zustands μ_E ($\mu_E = 23.233 D \cdot \sigma_p + 10.252 D$ ($R^2 = 0.986$)) sowie die Änderung des Dipolmoments beim S₀-S₁-Übergang $\Delta\mu$ ($\Delta\mu = 15.851 D \cdot \sigma_p$ ($R^2 = 0.980$)) der 3,10-Diarylphenothiazine **4h**, **4m**, **4r** und **4w** gegen die *Hammett*-Parameter σ_p .

Bei Fluorophoren, die selbst eine hohe Polarität aufweisen oder bei denen sich die Polarität der elektronischen Zustände deutlich unterscheidet, können neben der Geometrieänderung auch Solvenseffekte einen großen Einfluss auf die *Stokes*-Verschiebung haben. Neben der natürlichen Linienverbreiterung in Lösung kann sich insbesondere die Lösungsmittelpolarität stark auf die Fluorophore auswirken.

Die Verschiebung der Absorptions- und/oder Emissionsbanden einer Verbindung in Abhängigkeit der Lösungspolarität wird als Solvatochromie bezeichnet und kann durch allgemeine oder spezifische Lösungsmittelleffekte verursacht werden.^[246]

Grundsätzlich führt eine starke Änderung des Dipolmoments bei elektronischer Anregung durch die Lösungsumgebung zu einer unterschiedlichen Stabilisierung des Grundzustands und der angeregten Zustände, was zu einer Änderung der Energiedifferenz zwischen den Zuständen führt. Im Allgemeinen zeigen Chromophore mit einer großen Änderung ihres Dipolmoments bei Anregung eine ausgeprägte Solvatochromie.

Dabei ist die Emission weitaus sensitiver gegenüber der Polarität des Lösungsmittels, da sich die umgebenden Lösungsmittelmoleküle (10^{-10} s) während der Lebensdauer der Fluoreszenz (10^{-9} s) strukturell relaxieren können.

Erhöht sich das Dipolmoment des gelösten Chromophors beim elektronischen Übergang ($\mu_E > \mu_G$), führt die bessere Stabilisierung des Moleküls im ersten angeregten Zustand im Vergleich zum Grundzustand zu einer positiven Solvatochromie, die mit einer bathochromen Verschiebung der Emission zu niedrigeren Energien sowie der Verringerung der Stokes-Verschiebung mit zunehmender Lösungsmittelpolarität einhergeht.^[247]

Das akzeptorsubstituierte 3,10-Diarylphenothiazin **4w** zeigt im Einklang mit dem Charge-Transfer-Charakter des S_0 - S_1 -Übergangs und der berechneten Änderung des Dipolmoments eine positive Emissionssolvatochromie. Bereits in Reagenzglasstudien konnte festgestellt werden, dass die Polarität der Lösungsumgebung einen starken Einfluss auf die Lage des Emissionsmaximums ausübt (Abbildung 39).

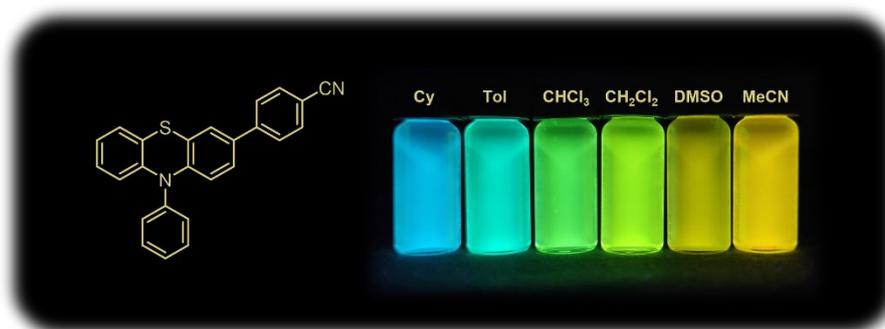


Abbildung 39: Emissionsverhalten des 3,10-Diarylphenothiazins **4w** in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität (v.l.n.r.: Cyclohexan, Toluol, Chloroform, Dichlormethan, Dimethylsulfoxid, Acetonitril ($T = 298$ K, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5}$ M, $\lambda_{exc} = 365$ nm)).

Dabei lässt sich eine deutliche Rotverschiebung der Emission mit zunehmender Lösungsmittelpolarität erkennen. Um diesen Effekt zu quantifizieren, wurden die Absorptions- und Emissionseigenschaften der Verbindung **4w** in den verschiedenen Lösungsmitteln, deren $E_T(30)$ -Werte nach *Reichardts* Polaritätsskala für Lösungsmittel zwischen 30.9 und 45.6 kcal mol⁻¹ einzuordnen sind,^[247] aufgenommen (Abbildung 40).

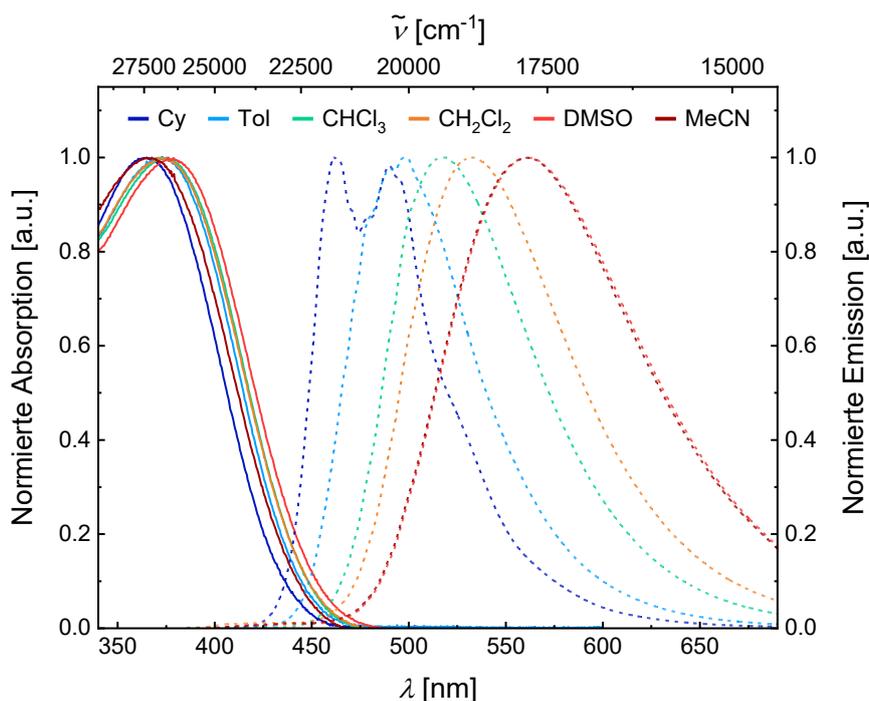


Abbildung 40: Vergleich der normierte Absorptions- (aufgenommen bei $T = 298$ K, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5}$ M, durchgezogene Linien) und Emissionsspektren (aufgenommen bei $T = 298$ K, $c(\mathbf{4}) = 10^{-7}$ M, $\lambda_{exc} = \lambda_{max,abs}$, gestrichelte Linie) des 3,10-Diarylphenothiazins **4w** in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität.

Während die Lage des längstwelligen Absorptionsmaximums nur geringfügig durch die Polarität des jeweiligen Lösungsmittels beeinflusst wird, lässt sich die Emissionsmaximum durch die Wahl des Lösungsmittels über einen breiten Energiebereich von 0.48 eV variieren (Tabelle 9).

Tabelle 9: UV/Vis-Absorptions- und Emissionseigenschaften und Stokes-Verschiebungen des 3,10-Diarylphenothiazins **4w** in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität.

Lösungsmittel	$E_T(30)$ [kcal mol ⁻¹] ^[247]	$\lambda_{max,abs}$ ^[a] [nm]	$\lambda_{max,em}$ ^[b] [nm]	$\Delta\tilde{\nu}$ ^[c] [cm ⁻¹]
Cyclohexan	30.9	365	461	5700
Toluol	33.9	373	498	6700
Chloroform	39.1	375	518	7300
Dichlormethan	40.7	371	533	8200
Dimethylsulfoxid	45.1	376	560	8700
Acetonitril	45.6	368	561	9400

^[a] Aufgenommen bei $T = 298$ K, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5}$ M; ^[b] Aufgenommen bei $T = 298$ K, $c(\mathbf{4}) = 10^{-7}$ M, $\lambda_{exc} = \lambda_{max,abs}$;

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

Im unpolaren Cyclohexan liegt das Emissionsmaximum bei 461 nm und ein weiterer Schulterpeak bei 490 nm, was auf zwei eng beieinander liegende Schwingungsbanden hinweist.

Mit zunehmender Polarität der Lösungsmittel verschmelzen die Banden und die Peaks verbreitern sich weiter. Im polaren Acetonitril liegt das Emissionsmaximum hingegen bei 561 nm, woraus sich eine solvatochrome Verschiebung von 3700 cm^{-1} ergibt.

Ausgehend von den gemessenen Absorptions- und Emissionsmaxima lässt sich mittels eines *Lippert-Mataga*-Plots (Abbildung 41) die Änderung des Dipolmoments experimentell bestimmen. Dabei wird zunächst die solvensabhängige *Stokes*-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ gegen die jeweilige Orientierungspolarisierbarkeit Δf aufgetragen. Diese lösungsmittelspezifische Orientierungspolarisierbarkeit Δf berechnet sich aus der relativen Permittivität ϵ_r und dem Brechungsindex n der jeweiligen Lösungsmittel (Gleichung 28).

$$\Delta f = \frac{\epsilon_r - 1}{2\epsilon_r + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (\text{Gleichung 28})$$

Die Änderung des Dipolmoments beim S_0 - S_1 -Übergang $\Delta\mu$ kann mit Hilfe der *Lippert-Mataga*-Gleichung quantifiziert werden (Gleichung 29).

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{\Delta f}{2\pi\epsilon_0 h c a^3} \cdot |\Delta\mu|^2 + k \quad (\text{Gleichung 29})$$

ϵ_0 Permittivitätskonstante im Vakuum

c Lichtgeschwindigkeit

a Radius der Lösungsmittelkavität

Der Radius der Lösungsmittelhülle wird mit dem *Onsager*-Radius,^[248] der aus der optimierten Grundzustandsgeometrie abgeschätzt wurde, angenähert.

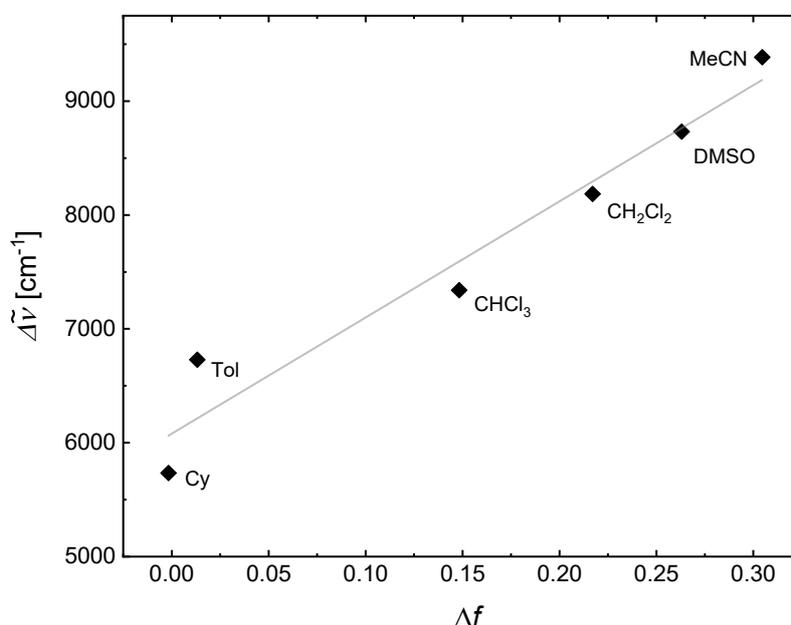


Abbildung 41: Auftragung der experimentell bestimmten *Stokes*-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ in verschiedenen Lösungsmitteln des 3,10-Diarylphenothiazins **4w** gegen die Orientierungspolarisierbarkeit Δf ($\Delta\tilde{\nu} = 10202 \text{ cm}^{-1} \cdot \Delta f + 6078 \text{ cm}^{-1}$ ($R^2 = 0.946$)).

Unter der Annahme eines *Onsager*-Radius von 5.66 Å ergibt sich somit eine Änderung des Dipolmoments vom Grundzustand in den angeregten Zustand von 14.1 D. Diese Dipolmomentsänderung impliziert, dass der Solvenseffekt einen dominanten Beitrag auf die *Stokes*-Verschiebung von Verbindung **4w** ausübt und spricht für einen moderaten polaren angeregten Zustand und Ladungstransfer. Darüber hinaus steht die nach dem *Lippert-Mataga*-Verfahren ermittelte Änderung des Dipolmoments im Einklang mit dem quantenchemisch berechneten Wert. Für die schnelle Vorhersage der Dipolmomentsänderung in Abhängigkeit vom R¹ eignet sich demnach die *Hammett*-Korrelation (Abbildung 38) für 3-arylsubstituierte *N*-Phenylphenothiazine und ermöglicht somit ein schnelles Screening.

Zusätzlich wurde der Einfluss des Substituenten R^2 im Detail untersucht, indem der Arylsubstituent am Stickstoffatom variiert wurde, während der Substituent an Position 3 des Phenothiazingerüsts unverändert blieb ($R^1 = H$) (Abbildung 42).

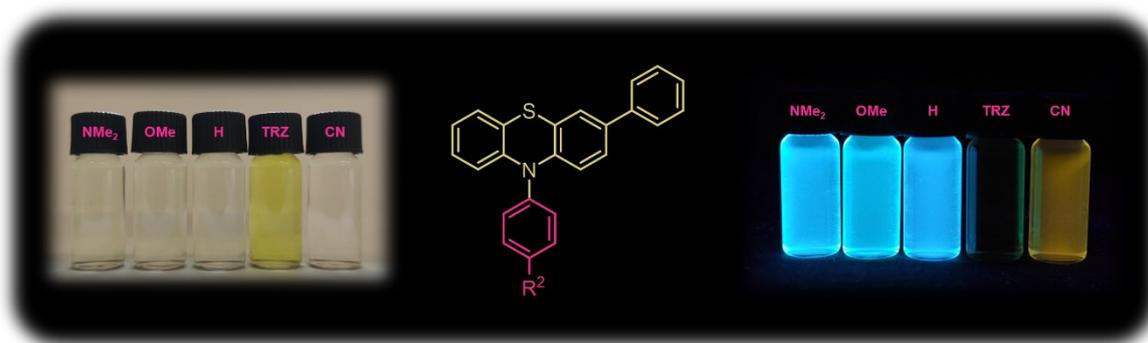


Abbildung 42: Absorptions- und Emissionsverhalten der 3,10-Diarylphenothiazine **4k–o** (v.l.n.r) (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 298 \text{ K}$, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5} \text{ M}$, $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$).

Die elektronischen Eigenschaften werden dabei insbesondere durch die Konformation des Phenothiazins beeinflusst, was im Folgenden durch quantenchemische Berechnungen untermauert werden kann. Die 3,10-Diarylphenothiazine **4k–m**, die im elektronischen Grundzustand fast vollständig die *intra*-Konformation einnehmen (Tabelle 21), weisen eine ausgeprägte blaue Fluoreszenz auf, während die Verbindungen mit elektronenziehenden Substituenten in *para*-Position des *N*-Arylsubstituenten eine schwache orange Fluoreszenz zeigen. Die UV/Vis-Absorptionsspektren der Verbindungen **4k–o** zeigen zwei bis drei deutliche Maxima (Abbildung 43).

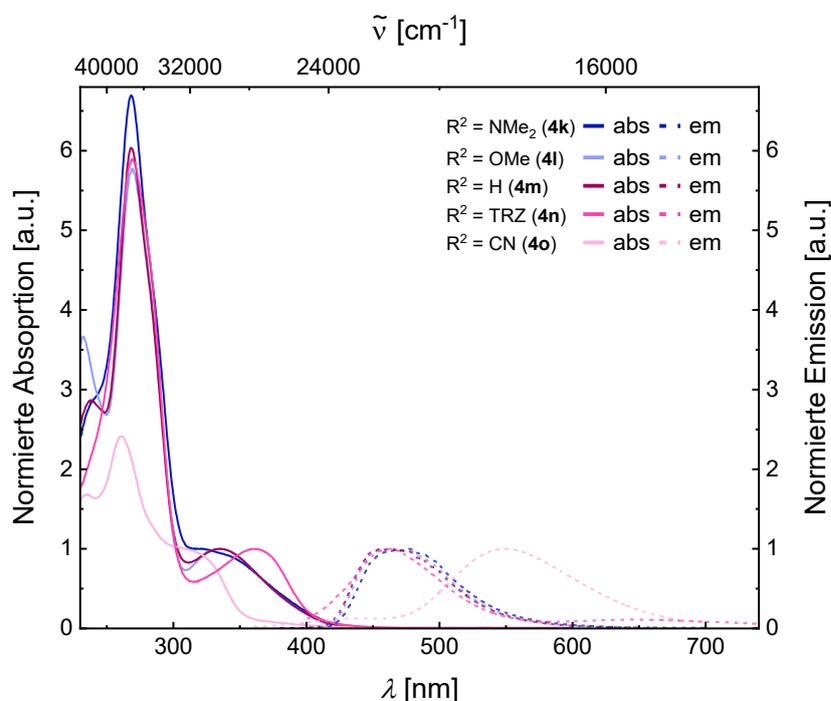


Abbildung 43: Vergleich der normierten UV/Vis-Absorptions- (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 298 \text{ K}$, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5} \text{ M}$, durchgezogene Linien) und Emissionsspektren (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 298 \text{ K}$, $c(\mathbf{4}) = 10^{-7} \text{ M}$, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5} \text{ M}$ für Verbindung **4n** and **4o**, $\lambda_{exc} = 360 \text{ nm}$, gestrichelte Linie) der 3,10-Diarylphenothiazine **4k–o** in Abhängigkeit des Arylsubstituenten in Position 10.

Beim Vergleich der Absorptionseigenschaften der 3,10-Diarylphenothiazine **4k–m** ist eine große Übereinstimmung zwischen den UV/Vis-Spektren zu erkennen (Abbildung 44). Die längstwelligen Absorptionsbanden der Verbindungen **4k–m** sind deutlich weniger intensiv und treten zwischen 321 und 335 nm mit molaren Absorptionskoeffizienten ε von etwa $7000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ auf. Die intensivste Absorptionsbande ($\varepsilon \sim 45000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) liegt jeweils bei etwa 270 nm. Elektronenziehende Substituenten in *para*-Position des *N*-Phenylsubstituenten des Phenothiazins führen zu signifikanten strukturellen (*extra*-Konformation) und damit verbunden auch zu elektronischen Änderungen (vgl. Kapitel 3.4). Folglich unterscheiden sich auch die UV/Vis-Spektren der Verbindungen **4n** und **4o** wesentlich von denen von **4k–m**. Auf dem ersten Blick scheinen die längstwelligen Absorptionsbanden bei 310 (**4o**) und 362 nm (**4n**) zu liegen. Bei genauerer Betrachtung der längstwelligen Bereiche der Spektren kann bereits ein schwacher Anstieg der Absorption bei etwa 450 (**4o**) und 470 nm (**4n**) beobachtet werden, der allmählich bis ca. 350 (**4o**) und 400 nm (**4n**) an Intensität zunimmt. Somit kann davon ausgegangen werden, dass sich in diesem Absorptionsbereich ein weiterer elektronischer Übergang mit geringer Oszillatorstärke verbirgt. Beide Absorptionen weisen Merkmale von intramolekularem Ladungstransfer (*intramolecular charge-transfer*, ICT) auf.^[164] Darüber hinaus zeigt das UV/Vis-Spektrum von Verbindung **4n** im Vergleich zu den Spektren der anderen Verbindungen eine wesentlich intensivere Absorptionsbande bei 269 nm mit einem deutlich größeren Absorptionskoeffizienten ($\varepsilon = 107600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), die dem $\pi-\pi^*$ -Übergang in der TRZ-Akzeptoreinheit zugeschrieben werden kann.^[249]

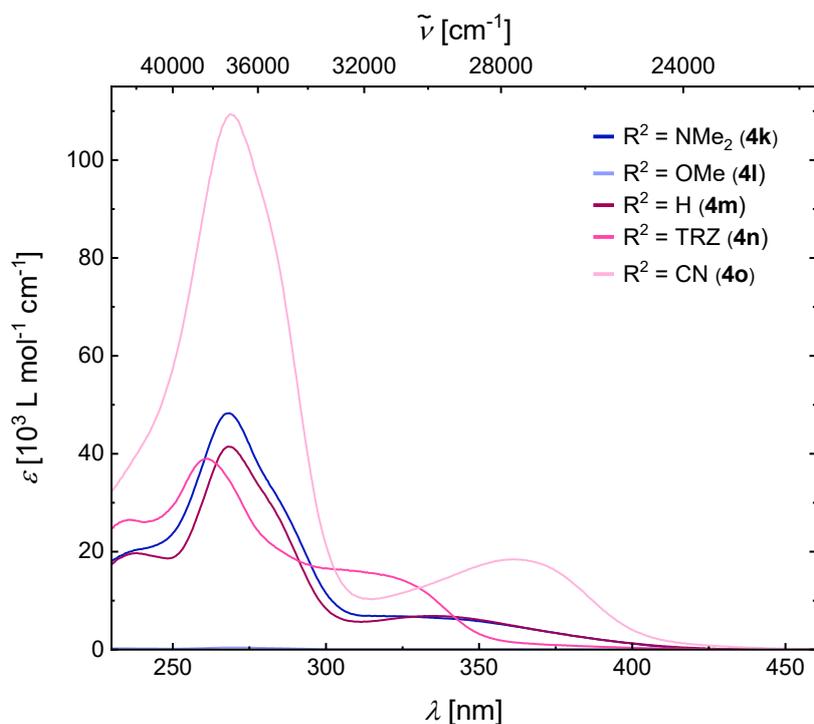


Abbildung 44: UV/Vis-Absorptionsspektren der 3,10-Diarylphenothiazine **4k–o** in Abhängigkeit des Arylsubstituenten in Position 10 (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 298 \text{ K}$, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5} \text{ M}$).

Für ein tiefergehendes Verständnis wie die experimentell bestimmten Absorptionsbanden mit den entsprechenden elektronischen Übergängen in Beziehung stehen, wurden für die 3,10-Diarylphenothiazine **4k–o** ebenfalls quantenchemische Rechnungen auf TD-DFT-Niveau durchgeführt (Tabelle 10). Die simulierten UV/Vis-Spektren der Verbindungen **4k** und **4l** zeigen, wie für das 3,10-Diphenylphenothiazin (**4m**) bereits in Abbildung 30 dargestellt, eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten (Abbildung 45–47, links).

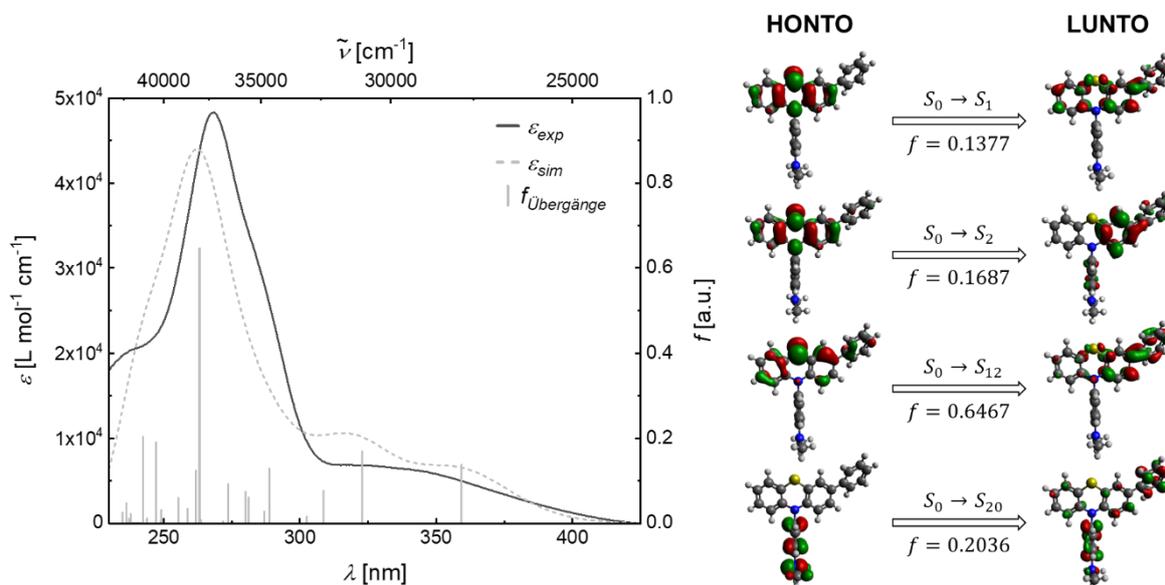


Abbildung 45: Links: Vergleich des simulierten (PBE1hPBE/6-311++G**, PCM CH₂Cl₂) und gemessenen (aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 298$ K, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5}$ M) UV/Vis-Spektrums von Verbindung **4k** (berechnete Übergänge sind als Balken dargestellt); Rechts: Natürliche Übergangorbitale (NTOs) der Verbindung **4k** für die dominanten Energieübergänge. Für jeden Zustand ist die jeweilige Nummer des Zustands und die Oszillatorstärke angegeben (PBE1hPBE/6-311++G**, PCM CH₂Cl₂).

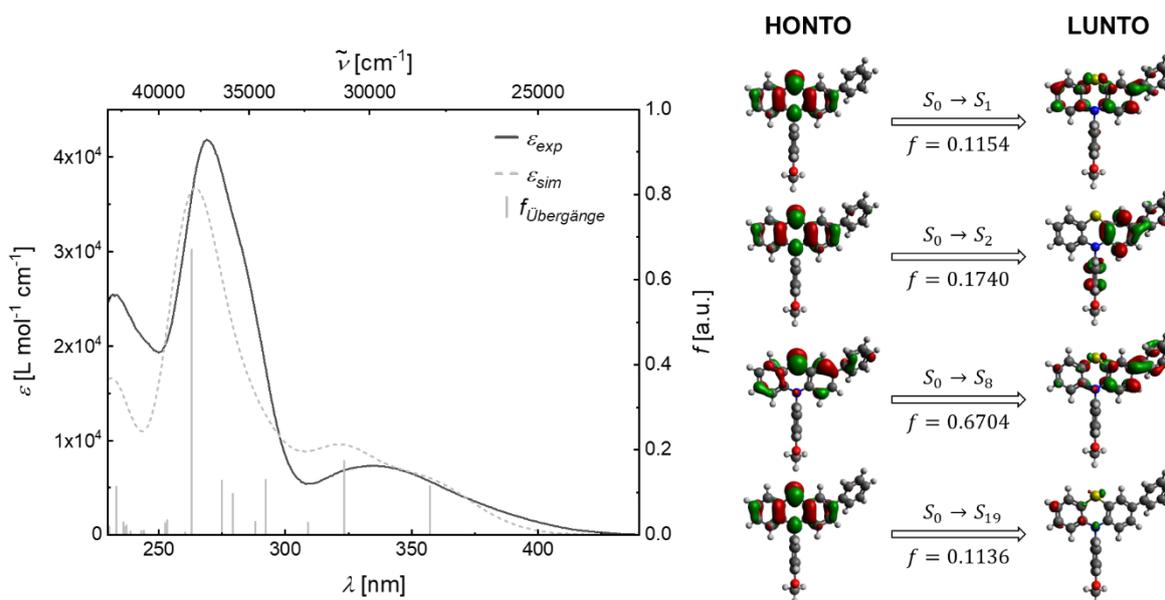


Abbildung 46: Links: Vergleich des simulierten (PBE1hPBE/6-311++G**, PCM CH₂Cl₂) und gemessenen (aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 298$ K, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5}$ M) UV/Vis-Spektrums von Verbindung **4l** (berechnete Übergänge sind als Balken dargestellt); Rechts: Natürliche Übergangorbitale (NTOs) der Verbindung **4l** für die dominanten Energieübergänge. Für jeden Zustand ist die jeweilige Nummer des Zustands und die Oszillatorstärke angegeben (PBE1hPBE/6-311++G**, PCM CH₂Cl₂).

Tabelle 10: TD-DFT-Berechnungen der Absorptionsmaxima der 3,10-Diarylphenothiazine **4k-o** (PBEh1PBE/6-311++G**, PCM CH₂Cl₂).

	R ¹	R ²	$\lambda_{max,abs}^{[a]}$ [nm] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{max,ber.}$ [nm]	Oszillatorstärke f	Dominante Beiträge	
4k	H	NMe ₂	321 (6800)	359	0.1377	HOMO → LUMO (87 %)	
				323	0.1687	HOMO → LUMO+1 (88 %)	
			268 (48000)	264	0.6467	HOMO-2 → LUMO (56 %) HOMO → LUMO+7 (15 %)	
4l	H	OMe	334 (7300)	357	0.1154	HOMO → LUMO (88 %)	
				323	0.1740	HOMO → LUMO+1 (89 %)	
			269 (41400)	263	0.6704	HOMO-1 → LUMO (60 %) HOMO → LUMO+10 (30 %)	
			233 (25200)	233	0.1136	HOMO → LUMO+12 (25 %) HOMO → LUMO+10 (10 %)	
			4m	H	H	335 (6900)	356
324	0.1555	HOMO → LUMO+1 (89 %)					
269 (41500)	263	0.6725				HOMO-1 → LUMO (60 %) HOMO → LUMO+6 (32 %)	
4n	H	TRZ	269 (107600)	240 (19800)	237	0.0379	HOMO-2 → LUMO (34 %) HOMO-3 → LUMO (20 %)
				375 ^[b]	0.0002	HOMO → LUMO (96 %)	
				362 (18600)	370 ^[b]	0.2130	HOMO → LUMO+1 (93 %)
			353 ^[c]	0.0955	HOMO → LUMO+2 (88 %)		
			282 ^[c]	0.5821	HOMO-4 → LUMO+1 (27 %) HOMO-4 → LUMO (10 %)		
4o	H	CN	310 (16700)	281 ^[c]	0.5332	HOMO-4 → LUMO+1 (32 %) HOMO-3 → LUMO (15 %)	
				321	0.4481	HOMO → LUMO (96 %)	
			294	0.0972	HOMO → LUMO+1 (59 %) HOMO → LUMO+2 (21 %)		
			261 (40200)	257	0.3994	HOMO-1 → LUMO+1 (50 %) HOMO-1 → LUMO+3 (14 %)	
			235 (27700)	237	0.0881	HOMO-2 → LUMO+1 (51 %); HOMO-2 → LUMO+2 (22 %)	

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 298$ K, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5}$ M. ^[b] *extra*-Konformer gewichtet mit dem theoretischen Massenanteil. ^[c] *intra*-Konformer gewichtet mit dem theoretischen Massenanteil.

Beim Vergleich der simulierten Spektren sowie der berechneten Übergänge der Verbindungen **4k–m** wird deutlich, dass diese sich nur marginal unterscheiden. Dabei wird offensichtlich, dass sich die längstwelligsten Absorptionsmaxima $\lambda_{max,abs}$ dieser drei Verbindungen jeweils aus einer Überlagerung der $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergänge und der $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergänge zusammensetzt. Um ein ganzheitliches Verständnis für die Elektronenübergänge in angeregten Zuständen zu erhalten, wurde ebenfalls eine Analyse der NTOs für die Verbindungen **4k** und **4l** unter Verwendung der optimierten Grundzustandsmolekülgeometrien durchgeführt (Abbildung 30 und Abbildung 45–46, rechts). Die Berechnung der Koeffizientendichteverteilungen ergab, dass die Übergänge aller drei Verbindungen **4k–m** gut durch ein Paar von natürlichen Übergangorbitalen dargestellt werden können und die S_1 -Zustände einen LE-Charakter mit schwachem Ladungstransfer aufweisen. Die HONTOs des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs sind fast vollständig auf dem Phenothiazinkern lokalisiert, während die LUNTOs zusätzlich auf dem benachbarten Arylrest in Position 3 lokalisiert sind. Die große Überlappung von HONTO und LUNTO ist auf den LE-geprägten Übergang zurückzuführen.

Darüber hinaus kann der Einfluss des Substituenten R^2 bei den Verbindungen **4k–m** anhand der Energien der FMOs genauer verdeutlicht werden (Abbildung 34). Der $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang kann aufgrund der hohen Beteiligung ($\approx 90\%$) vereinfacht als HOMO-LUMO-Übergang bezeichnet werden. Die Verteilung der Koeffizientendichte der Grenzorbitale zeigt, dass sich diese beim Übergang vom HOMO zum LUMO vom Phenothiazingrundgerüst in Richtung des Phenylsubstituenten an Position 3 verteilt. Die HOMO- und LUMO-Energien der Verbindungen **4k–m** unterscheiden sich nur geringfügig voneinander.

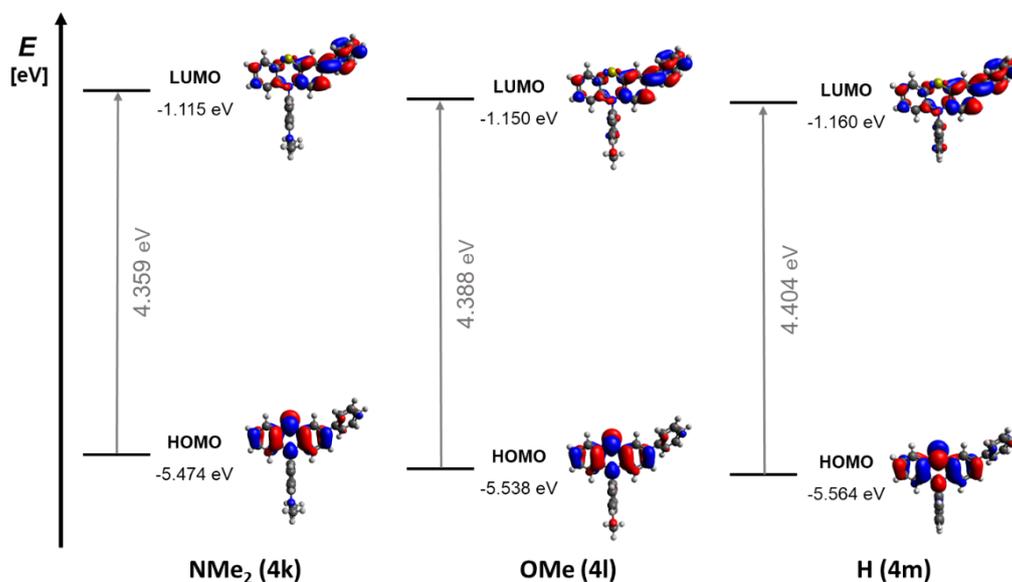


Abbildung 47: Ausgewählte *Kohn-Sham*-Grenzmolekülorbitale (HOMO, LUMO) und Grenzorbitalenergien der Verbindungen **4k–m** (PBE1hPBE/6-311++G**, PCM CH_2Cl_2 , Isoflächenwert bei 0.04 a.u.).

Neben den Absorptionseigenschaften sind auch die Emissionseigenschaften der 3,10-Diarylphenothiazine **4k–m**, die jeweils eine breite Emissionsbande bei 465 nm zeigen, kongruent (Tabelle 6). Des Weiteren unterscheiden sich die experimentell ermittelten Energiedifferenzen zwischen den schwingungsrelaxierten S_0 - und S_1 -Zuständen E_{0-0} nur geringfügig voneinander ($\Delta E_{0-0,exp.} = 0.03$ eV). Beim Vergleich der *Jabłoński*-Diagramme für die Verbindungen **4k** und **4m** kann nochmals anschaulich gezeigt werden, dass die elektronische Natur des Substituenten R^2 in der Reihe der 3,10-Diarylphenothiazine **4k–m** keinen Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften ausübt (Abbildung 48).

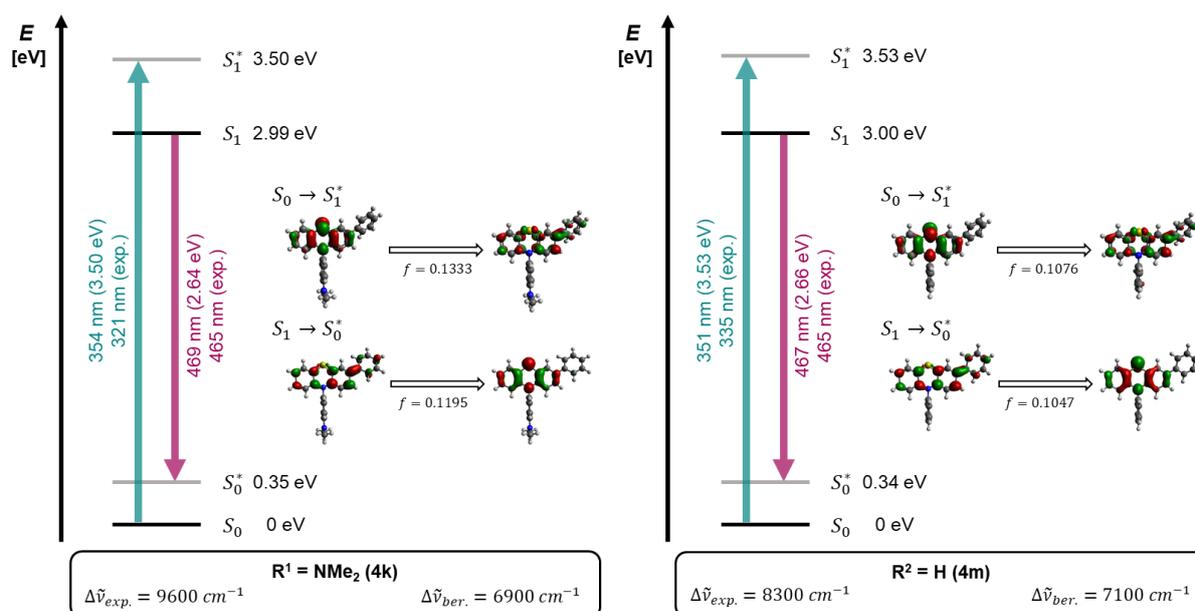


Abbildung 48: *Jabłoński*-Diagramme der 3,10-Diarylphenothiazine **4k** (links) und **4m** (rechts) sowie die Darstellung der jeweiligen NTOs des $S_0 \rightarrow S_1^*$ -Übergangs sowie des $S_1 \rightarrow S_0^*$ -Übergangs (PBE1hPBE/6-311G*, PCM CH_2Cl_2 , Isoflächenwert bei 0.04 a.u.).

Wie bereits beschrieben, kann der Arylsubstituent am Stickstoffatom je nach elektronischer Natur des Substituenten eine *intra*- oder *extra*-Konformation einnehmen (Kapitel 3.4). Bei den bisher diskutierten Derivaten **4k–m** wird den DFT-Rechnungen zufolge die *intra*-Konformation gegenüber der *extra*-Konformation deutlich bevorzugt. Aufgrund der hohen berechneten Gleichgewichtskonstanten $K_{extra-intra}$ liegen die Verbindungen **4k–m** fast vollständig in der *intra*-Konformation. Anhand der Konformationsanalyse (Tabelle 21) kann darauf geschlossen werden, dass der elektronischen Natur des Arylsubstituenten R^2 am Stickstoffatom bei 3,10-Diarylphenothiazinen, die im elektronischen Grundzustand fast vollständig die *intra*-Konformation ($> 96\%$) einnehmen und bei denen konsequenterweise die *extra*-Konformation vernachlässigbar ist, eine untergeordnete Rolle zuteilwird. Mit zunehmender Akzeptorstärke des Substituenten R^2 wird das Gleichgewicht zwischen den beiden Konformeren auf Seite der *extra*-Konformation verschoben. Ausschlaggebend für die Begünstigung der quasi-axialen Konformation ist dabei die Ausbildung eines Donor-Akzeptor-Systems zwischen dem Thiazinstickstoffatom des Phenothiazins und der elektronenarmen funktionellen Gruppe.

So steigt bei Verbindung **4n**, welche einen TRZ-Substituenten am Stickstoff trägt, das Verhältnis zugunsten der *extra*-Konformation deutlich an, während das benzonitrilsubstituierte Derivat (**4o**) die *extra*-Konformation fast vollständig präferiert. Die geringen Energieunterschiede zwischen den beiden Konformeren deuten darauf hin, dass beide Spezies mit unterschiedlichen angeregten Zuständen existieren können.

Im Folgenden wird dieses deutlich komplexere Absorption- und Emissionsverhalten der beiden 3,10-Diarylphenothiazine **4n** und **4o** im Detail diskutiert. Dabei wird unter anderem Bezug auf die Arbeiten von *Adachi*^[164] und *Chou*^[175] genommen und an deren Untersuchung für das einfachere Phenothiazin-Triphenyltriazin (PTZ-TRZ) angeknüpft. Nach *Adachi et al.* kann das Absorptionsspektrum von PTZ-TRZ, welches sowohl Anteile der quasi-axialen als auch der quasi-äquatorialen Konformation enthält, durch eine einfache Kombination der Spektren von TRZ und *N*-Phenylphenothiazin weitestgehend reproduziert werden. Dies bestätigt, dass die Teile des Absorptionsspektrums, die von den Nicht-CT-Übergängen stammen, aus denen der einzelnen Molekülbausteinen zusammengesetzt sind. Somit sind die Teile des Absorptionsspektrums von PTZ-TRZ, die nicht aus denen der Molekülfragmente reproduziert werden können, zwangsläufig auf die Absorption der CTs zurückzuführen.^[164] *Chou et al.* untermauern die Annahme, dass sowohl *intra*- als auch *extra*-Konformere im Grundzustand existieren, indem das Lösungsmittel auf Cyclohexan geändert wurde.^[175]

Anhand der simulierten UV/Vis-Spektren für beide Konformationen der 3,10-Diarylphenothiazine **4n** und **4o** kann der Einfluss der Konformation auf die Absorptionseigenschaften verdeutlicht werden (Abbildung 49).

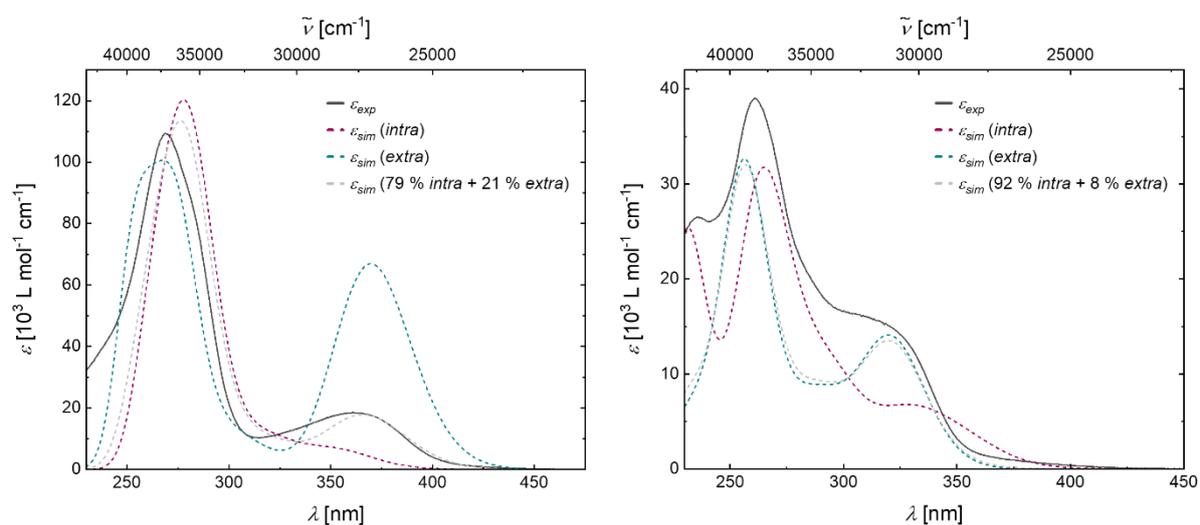


Abbildung 49: Vergleich der simulierten (PBE1hPBE/6-311++G**, PCM CH₂Cl₂) UV/Vis-Spektren der *intra*- und *extra*-Konformation und der gemessenen (aufgenommen in CH₂Cl₂, T = 298 K, c(**4**) = 10⁻⁵ M) UV/Vis-Spektren der 3,10-Diarylphenothiazine **4n** (links) und **4o** (rechts). Zusätzlich ist auch die theoretische Absorption des Gemisches der *intra*- und *extra*-Konformere entsprechend der berechneten Gleichgewichtsverteilung dargestellt.

Während bei Verbindung **4o** der Einfluss der *intra*-Konformers aufgrund der ähnlichen Oszillatorstärken der Übergänge in beiden Konformeren und der geringen Konzentration gemäß der berechneten Gleichgewichtskonstante (ca. 8 % im Gleichgewicht bei $T = 298$ K) vernachlässigbar ist, kann das experimentelle UV/Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung **4n** nicht ausschließlich durch die Übergänge des *intra*-Konformers zufriedenstellend reproduziert werden, da beide Konformere die photophysikalischen Eigenschaften stark beeinflussen. Aufgrund der unterschiedlichen Oszillatorstärken der Übergänge beider Konformer und des berechneten Beitrags der Gleichgewichtskonstante (21 % im Gleichgewicht bei $T = 298$ K) ist der Einfluss des *extra*-Konformers auf die Absorptionseigenschaften signifikant. Das experimentelle Absorptionsspektrum von Verbindung **4n** kann daher am besten durch das für das Konformerengleichgewicht berechnete Absorptionsspektrum, welches aus der Superposition der simulierten Absorptionsspektren der beiden Konformere gewichtet mit dem theoretischen Stoffmengenanteil berechnet wurde, wiedergegeben werden.

Das Molekülorbitalprofil zeigt, dass Übergänge mit reinem CT-Charakter in den theoretischen Absorptionsspektren der *intra*-Konformere im Bereich von 420–450 nm zu beobachten sind, welche in den experimentellen Spektren vernachlässigbar bzw. verborgen sind (Abbildung 50 und 51). Das HONTO des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs der *intra*-Konformere ist hauptsächlich auf dem Phenothiazingrundgerüst lokalisiert, während das LUNTO von **4n** und **4o** im ersten angeregten Zustand strikt auf der elektronenziehenden *N*-Aryleinheit am Stickstoffatom verteilt ist.

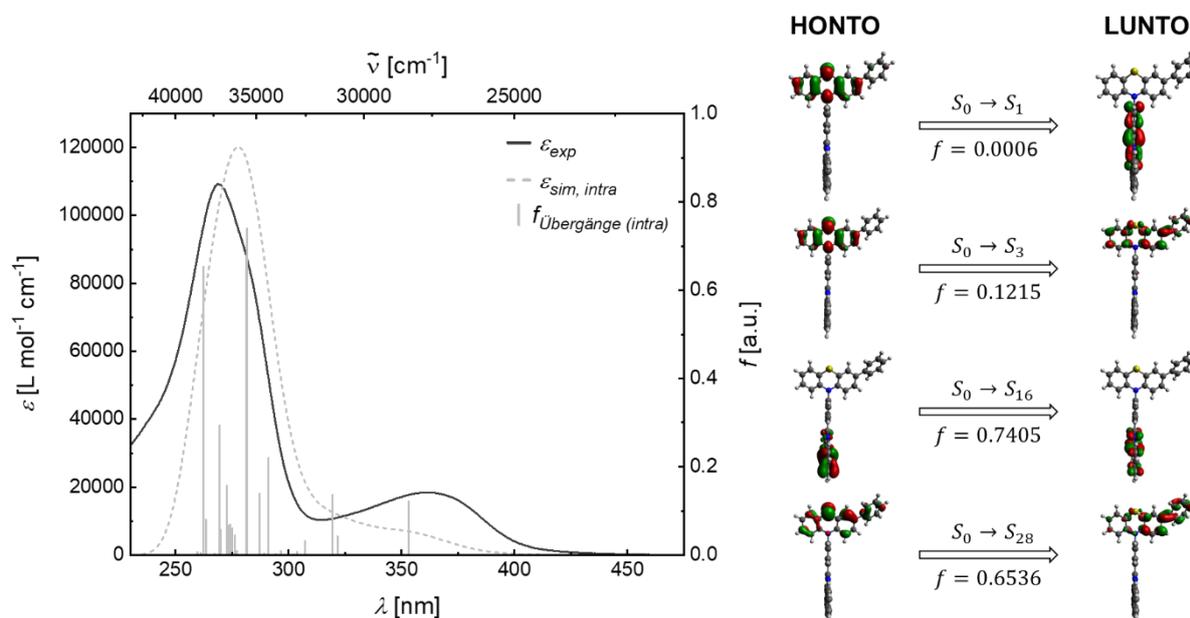


Abbildung 50: Links: Vergleich des gemessenen (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 298$ K, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5}$ M) und simulierten (PBE1hPBE/6-311++G**, PCM CH_2Cl_2) und UV/Vis-Spektrums der *intra*-Konformation von Verbindung **4n** (berechnete Übergänge sind als Balken dargestellt); Rechts: Natürliche Übergangorbitale (NTOs) der Verbindung **4n** für die dominanten Energieübergänge. Für jeden Zustand ist die jeweilige Nummer des Zustands und die Oszillatorstärke angegeben (PBE1hPBE/6-311++G**, PCM CH_2Cl_2).

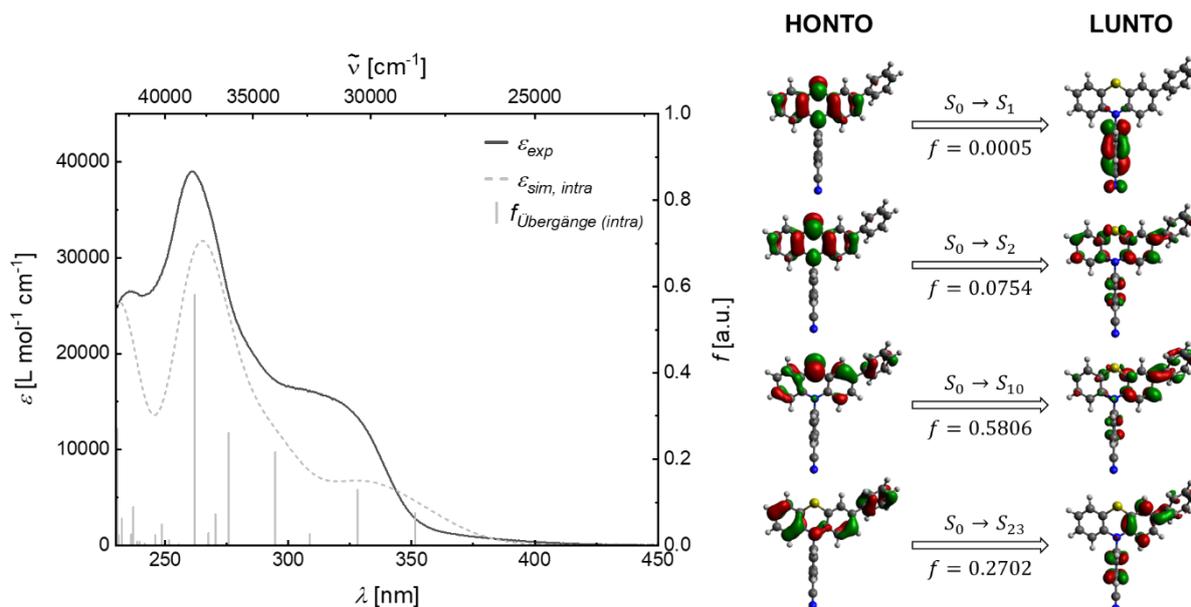


Abbildung 51: Links: Vergleich des gemessenen (aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 298$ K, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5}$ M) und simulierten (PBE1hPBE/6-311++G**, PCM CH₂Cl₂) und UV/Vis-Spektrums der *intra*-Konformation von Verbindung **4o** (berechnete Übergänge sind als Balken dargestellt); Rechts: Natürliche Übergangorbitale (NTOs) der Verbindung **4o** für die dominanten Energieübergänge. Für jeden Zustand ist die jeweilige Nummer des Zustands und die Oszillatorstärke angegeben (PBE1hPBE/6-311++G**, PCM CH₂Cl₂).

Die $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergänge der *intra*-Konformere besitzen sehr kleine Oszillatorstärken ($f \approx 0$), was den senkrechten D-A-Geometrien zuzuordnen wird. Während bei den bisher diskutierten 3,10-Diarylphenothiazinen die höheren Oszillatorstärken auf einen lokal angeregten Zustand hindeuten, sind die geringen Intensitäten der ersten elektronischen Übergänge $S_0 \rightarrow S_1$ der *intra*-Konformere der Verbindungen **4n** und **4o** auf dessen Ladungstransfercharakter zurückzuführen.

Betrachtet man hingegen die natürlichen Übergangorbitale der $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergänge für die *extra*-Konformer von Verbindung **4n** und **4o**, sind dabei deutliche Unterschiede festzustellen. Für das *extra*-Konformer der Verbindung **4n** ist das HONTO größtenteils auf dem Phenothiazingerüst und dem benachbarten Phenylring am Stickstoffatom sowie ein vernachlässigbarer Rest auf dem Triazinring lokalisiert. Das LUNTO ist hingegen im ersten angeregten Zustand S_1 hauptsächlich auf dem Triazinring und den entfernten Phenylringen verteilt (Abbildung 52). Somit weist auch der $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang für die *extra*-Konformer von Verbindung **4n** eine geringe Oszillatorstärke ($f = 0.0011$) und damit verbunden auch Merkmale eines intramolekularem Ladungstransfer auf, die womöglich auf das erweiterte π -System des Akzeptorsubstituenten zurückzuführen sind. Im Gegensatz dazu führt die Geometrieänderung zum *extra*-Konformer bei Verbindung **4o** zu einer gut aufgelösten intensiven niedrigsten Energiebande mit einer Oszillatorstärke von $f = 0.4484$ (Abbildung 53).

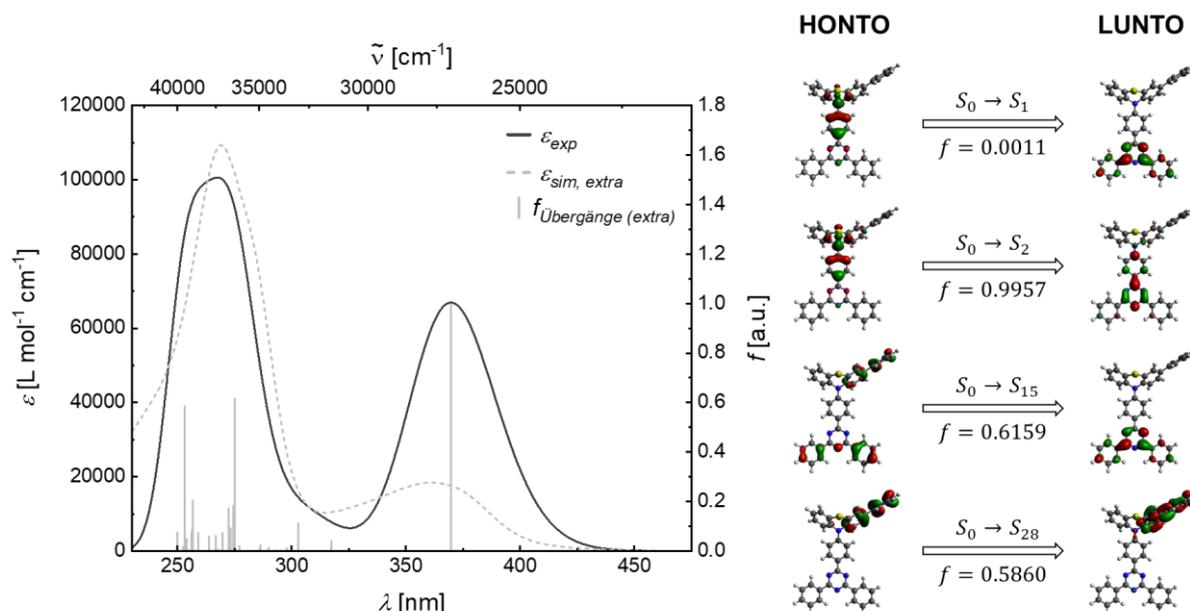


Abbildung 52: Links: Vergleich des gemessenen (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 298 \text{ K}$, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5} \text{ M}$) und simulierten (PBE1hPBE/6-311++G**, PCM CH_2Cl_2) und UV/Vis-Spektrums der *extra*-Konformation von Verbindung **4n** (berechnete Übergänge sind als Balken dargestellt); Rechts: Natürliche Übergangorbitale (NTOs) der Verbindung **4n** für die dominanten Energieübergänge. Für jeden Zustand ist die jeweilige Nummer des Zustands und die Oszillatorstärke angegeben (PBE1hPBE/6-311++G**, PCM CH_2Cl_2).

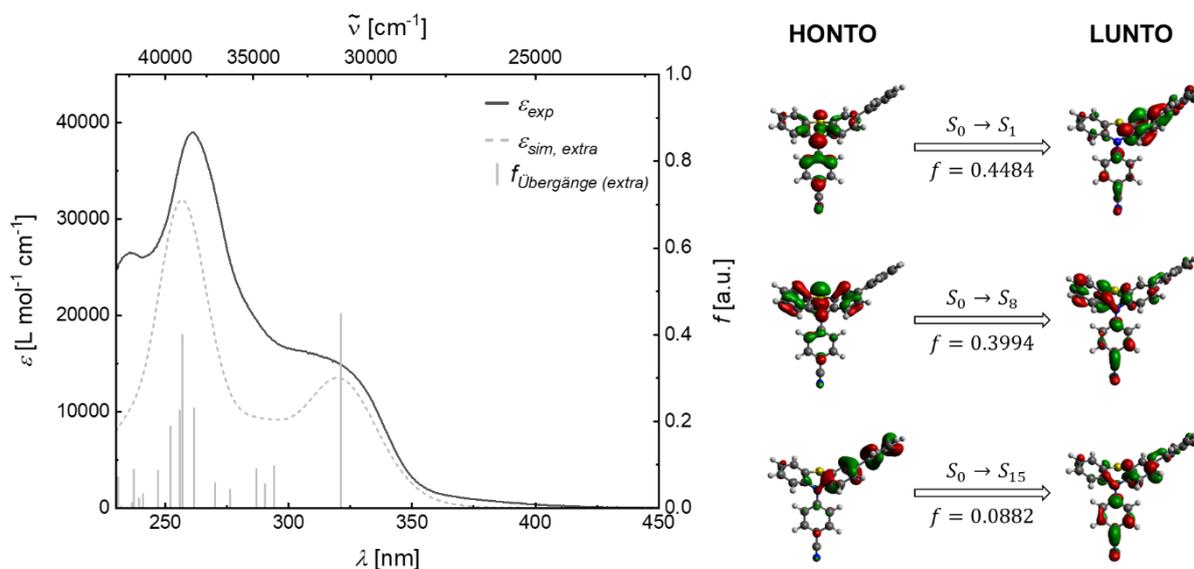


Abbildung 53: Links: Vergleich des gemessenen (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 298 \text{ K}$, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5} \text{ M}$) und simulierten (PBE1hPBE/6-311++G**, PCM CH_2Cl_2) und UV/Vis-Spektrums der *extra*-Konformation von Verbindung **4o** (berechnete Übergänge sind als Balken dargestellt); Rechts: Natürliche Übergangorbitale (NTOs) der Verbindung **4o** für die dominanten Energieübergänge. Für jeden Zustand ist die jeweilige Nummer des Zustands und die Oszillatorstärke angegeben (PBE1hPBE/6-311++G**, PCM CH_2Cl_2).

Das HONTO des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs des *extra*-Konformers von Verbindung **4o** ist vollständig auf dem Phenothiazinkern sowie dem benachbarten Benzonitrilsubstituenten lokalisiert, während das LUNTO auf dem benachbarten Phenylrest in Position 3 ausweitet ist. Die größere Überlappung von HONTO und LUNTO lässt auf einen LE-Übergang von $S_0 \rightarrow S_1$ mit schwachem Ladungstransfercharakter schließen.

Mit Hilfe des S_r -Index, der das Ausmaß der Überlappung von Loch und Elektron charakterisiert (Gleichung 30), sowie des D -Index, der Gesamtgröße der CT-Länge zwischen den Schwerpunkten von Loch und Elektron (Gleichung 31), kann die Gesamtverteilung von Löchern und Elektronen quantitativ charakterisiert werden und somit zur Unterscheidung der Art der Elektronenanregung verwendet werden. [250]

$$S_r - Index = \int S_r(r) dr = \int \sqrt{\rho^{hole}(r)\rho^{ele}(r)} dr \quad (\text{Gleichung 30})$$

ρ Dichteverteilung von Loch bzw. Elektron

$$D - Index = \sqrt{(D_x)^2 + (D_y)^2 + (D_z)^2} \quad (\text{Gleichung 31})$$

mit $D_x = |X_{ele} - X_{hole}|$; $D_y = |Y_{ele} - Y_{hole}|$; $D_z = |Z_{ele} - Z_{hole}|$

D Ladungstransferlänge in X/Y/Z zwischen den Schwerpunkten von Loch und Elektron in den entsprechenden Richtungen

Das Integral der Überlappung von Loch und Elektron (S_r -Index) und der Abstand zwischen dem Schwerpunkt des Lochs und des Elektrons (D -Index) für die 3,10-Diarylphenothiazine **4m-o** konnten mithilfe des Programms *Multiwfn*[251] aus den Daten der TD-DFT-Berechnungen extrahiert werden (Tabelle 11).

Tabelle 11: Berechnungen der S_r -Indizes, D -Indizes sowie die Art der Anregung der $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergänge der 3,10-Diarylphenothiazine **4m-o** (PBEh1PBE /6-311++G**, PCM CH₂Cl₂).

	R ¹	R ²	Konformation	S_r -Index [a.u.]	D -Index [Å]	Art der Anregung
4m	H	H	<i>intra</i>	0.640	1.044	LE-Typ
4n	H	TRZ	<i>intra</i>	0.104	7.341	CT-Typ
			<i>extra</i>	0.209	6.916	CT-Typ
4o	H	CN	<i>intra</i>	0.170	4.952	CT-Typ
			<i>extra</i>	0.618	1.767	LE-Typ

Mit Hilfe dieser beiden berechneten Indizes kann die Art der Elektronenanregung des jeweiligen $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs der 3,10-Diarylphenothiazine **4m-o** quantitativ untermauert werden. Bei Verbindung **4n** weisen die S_r -Indizes für beide Konformere kleine Werte auf, während die D -Indizes in einer ähnlichen Größenordnung von etwa 7 Ångström liegen. Dies spricht für eine geringe Überlappung von Loch und Elektron und einen verhältnismäßig großen Abstand zwischen dem Schwerpunkt des Lochs und des Elektrons und folglich für eine Anregung mit ausgeprägten CT-Charakter. Im Gegensatz dazu unterschieden sich die berechneten Indizes für die *intra*- und *extra*-Konformere von Verbindung **4o** deutlich. Somit kann die Vermutung untermauert werden, dass es sich bei dem $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang aus der *extra*-Konformation um eine lokale Anregung handelt.

Darüber hinaus kann die Art der Anregung der $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergänge ebenfalls anhand der Differenzen der Koeffizientendichten von HOMO und LUMO visualisiert werden (Abbildung 54).

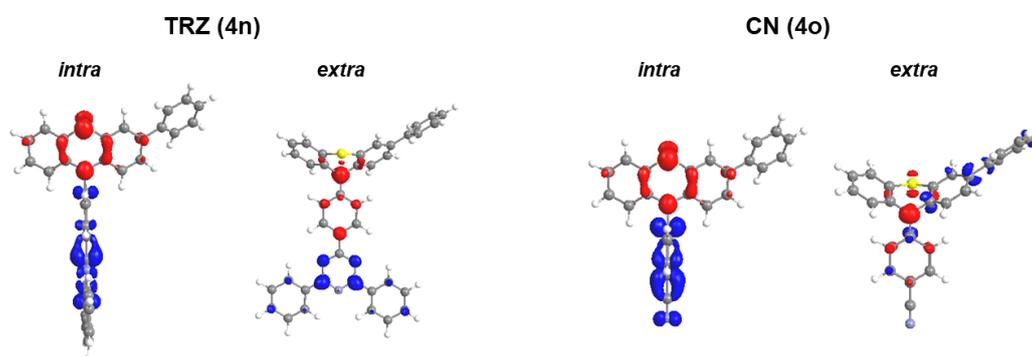


Abbildung 54: Charge-Transfer-Charakter des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs der 3,10-Diarylphenothiazine **4n** und **4o** veranschaulicht anhand der Differenzen der Koeffizientendichten von HOMO und LUMO (rot = Abnahme der Koeffizientendichte; blau = Zunahme der Koeffizientendichte (PBE1hPBE/6-311++G**, PCM CH_2Cl_2 , Isoflächenwert bei 0.005 a.u.)).

Neben dem Absorptionsverhalten wurde auch die Emissionseigenschaften der 3,10-Diarylphenothiazine **4n** und **4o** tiefgehend untersucht. Im Gegensatz zu den bisher diskutierten 3,10-Diarylphenothiazinen zeigen die Chromophore **4n** und **4o** ein wesentlich komplexeres Lumineszenzverhalten, welches sich im Auftreten einer dualen Emission aufgrund der Existenz von zwei konformationsbedingten angeregten Zuständen manifestiert (Abbildung 42). Eine solche duale Emission zeigt sich auch bei dem strukturell einfacheren PTZ-TRZ. Die Aufklärung dieses komplexen Emissionsverhaltens hat bereits in den letzten Jahren durch *Adachi*^[164] und *Chou*^[175] große Beachtung gefunden. *Adachi et al.* konnten zeigen, dass die Verbindung PTZ-TRZ in Toluol zwei Fluoreszenzbanden bei 409 und 562 nm aufweist, die aus den quasi-axialen (1CT_A) bzw. quasi-äquatorialen (1CT_E) Konformeren des angeregten Zustands resultieren. Die detaillierte Analyse der Absorptions- und Lumineszenzspektren veranlassten *Adachi et al.* zu der Annahme, dass es sich bei beiden Emissionen um eine ICT-Fluoreszenz handelt. Darüber hinaus wurde in Anbetracht der Beziehung zwischen den Energieniveaus der Konformere im angeregten Zustand sowie der Analyse der Anregungsspektren ein Energietransfer vom 1CT_A zu 1CT_E erwartet, der zu den beiden Fluoreszenzbanden führt.

Da die Komplexität der Spektroskopie und Dynamik von PTZ-TRZ in Toluol unter anderem auf die Lösungsmittelinterferenz zurückzuführen ist, wurde das Relaxationsverhalten des angeregten Zustands von *Chou et al.* erneut untersucht. Durch den Wechsel des Lösungsmittels zu Cyclohexan, indem der UV-Absorptionseingangsbereich bei unter 230 nm liegt, konnten somit die stationären Emissions- und Anregungsspektren im Wesentlichen besser erklärt werden.

Durch die Kombination der experimentellen Messungen und der quantenchemischen Rechnungen wurde zunächst die Existenz von beiden Konformeren in Lösung bestätigt. Darüber hinaus konnten zwei – eine kurzwellige (~ 385 nm, *SW*) und eine langwellige (~ 525 nm, *LW*) – Emissionsbanden beobachtet werden, wobei die *LW*-Bande ein TADF-Verhalten aufweist, das sich in einer drastischen Abschwächung der Emission in der belüfteten Lösung belegen lässt. Die gesamte Lumineszenzquantenausbeute erhöht sich von 3.5 % in der belüfteten Lösung auf fast 58 % in der entgasten Lösung. Außerdem folgern *Chou et al.*, dass nach der elektronischen Anregung beide Konformere in denselben planarisierten angeregten Zustand relaxieren, welcher der *LW*-Bande zuzuordnen ist. Für die *extra*-Konformation kann aufgrund des großen Abstands zur *LW*-Bande zusätzlich die *SW*-Bande aufgelöst werden.

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse von *Adachi*^[164] und *Chou*^[175] soll im Folgenden das Relaxationsverhalten des angeregten Zustands und die damit einhergehende duale Emission der 3,10-Diarylphenothiazine **4n** und **4o** im Detail diskutiert werden. Anhand der Analyse des Absorptionsverhaltens wurde auch für die Verbindungen **4n** und **4o** die Existenz von beiden Konformeren in Lösung nachgewiesen. Mit Hilfe der quantenchemischen Rechnungen konnte bereits die Vermutung untermauert werden, dass die elektronische Anregung simultan aus beiden Konformeren stattfindet, da sich die experimentellen Absorptionsspektren am besten durch die für das Konformerengleichgewicht berechneten Absorptionsspektren wiedergeben lassen.

Zur detaillierten Analyse der angeregten Zustände wurden zunächst die geometrieoptimierten Strukturen der schwingungsrelaxierten ersten angeregten Zustände S_1 betrachtet. Im Gegensatz zu den quantenchemischen Untersuchungen von *Chou*^[175] konnten für die jeweiligen Konformere unterschiedliche Minimumstrukturen identifiziert werden, da die auf die Optimierung folgende Frequenzanalyse keine negativen/imaginären Frequenzen (NIMAG = 0) zeigte. Der Vergleich der berechneten Energien für beide Konformationen zeigt, dass im angeregten Zustand die *intra*-Konformation energetisch günstiger ist. Während die schwingungsrelaxierten S_1 -Geometrien der *intra*-Konformere nahezu vollständig planarisieren (*S/N*-Faltungswinkel $\theta = 180^\circ$) und sich somit deutlich von den Geometrien des Grundzustands unterscheiden, ändern sich die Molekülgeometrien der *extra*-Konformer im schwingungsrelaxierten angeregten Zustand nur geringfügig und die S_1 -Geometrien sind entlang der *S/N*-Achse weiterhin gefaltet (Abbildung 55). Grundsätzlich führt eine stärkere Änderung der Geometrie bei elektronischer Anregung auch zu größeren Stokes-Verschiebungen. Somit resultiert das Emissionsmaximum bei höherer Energie aus der *extra*-Konformation, während die *LW*-Bande auf das *intra*-Konformer zurückzuführen ist. Dies kann durch die energetische Lage der jeweiligen schwingungsrelaxierten S_1 -Zustände sowie durch die Ergebnisse der zuvor veröffentlichten Daten untermauert werden.^[164, 175, 252]

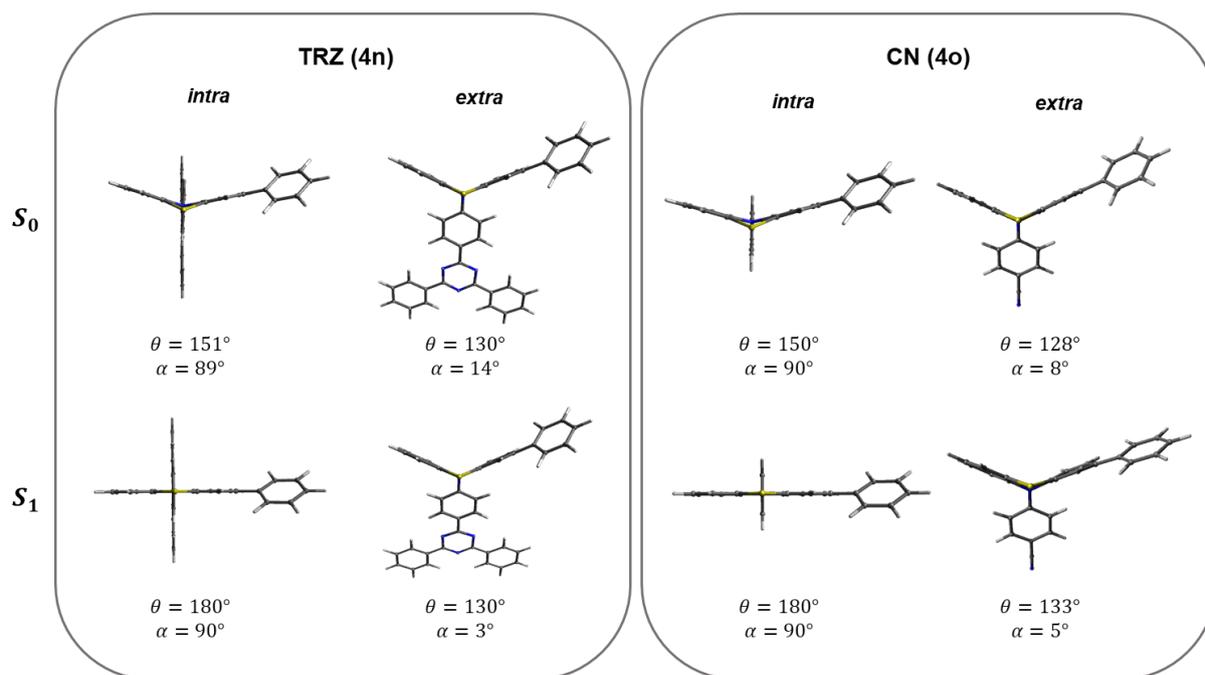


Abbildung 55: Optimierte S_0 - und S_1 -Geometrien, S/N -Faltungswinkel θ und Torsionswinkel α der 3,10-Diarylphenothiazine **4n** und **4o** (PBE1hPBE/6-31G, PCM CH_2Cl_2).

Die duale Emission wird somit durch die konformative Heterogenität des Phenothiazingrundgerüsts bestimmt. Im Folgenden soll anhand der experimentellen und quantenchemischen Analyse der komplexe Mechanismus sowie die unklaren Struktur-Eigenschafts-Beziehungen anhand von *Jabłoński*-Diagrammen veranschaulicht und interpretiert werden. Um den Ursprung der dualen Emission der 3,10-Diarylphenothiazine **4n** und **4o** im Detail untersuchen und verstehen zu können, wurden neben den Absorptions- und Emissionsspektren zusätzlich Anregungsspektren bei den jeweiligen Maxima der beiden Emissionsbanden aufgenommen. Aufgrund der unterschiedlichen Art der Anregung der $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergänge werden die elektronischen Eigenschaften der 3,10-Diarylphenothiazine **4n** und **4o** unabhängig voneinander diskutiert.

Abbildung 56 (links) zeigt die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität der *SW*-Bande ($\lambda_{SW} = 472 \text{ nm}$) und der *LW*-Bande ($\lambda_{LW} = 688 \text{ nm}$) von der Anregungswellenlänge sowie zusätzlich der Vergleich mit dem entsprechenden Absorptionsspektrum der Verbindung **4n**. Die entsprechenden Anregungsspektren der Verbindung **4n** unterscheiden sich dabei deutlich vom gemessenen Absorptionsspektrum. Bei genauerer Betrachtung des längerwelligen Spektralbereichs kann ein schwacher Anstieg der Absorption im Bereich von 400–450 nm beobachtet werden, der laut DFT-Rechnungen dem $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang ($\lambda = 461 \text{ nm}$; $f = 0.0006$) sowie dem $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang ($\lambda = 417 \text{ nm}$; $f = 0.0001$) des *intra*-Konformers zugeschrieben werden kann (vgl. Abbildung 50).

Das Anregungsspektrum, welches bei der *SW*-Emissionsbande gemessen wurde, zeigt ein schwach ausgeprägtes Maximum bei 316 nm sowie ein weiteres Maximum bei 416 nm.

Somit liegt der *SW*-Emissionsbande eine Anregung bei 416 nm zu Grunde, welche jedoch nicht der Anregung des *extra*-Konformes zugeordnet werden kann, da der berechnete $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang des *extra*-Konformers bei einer Wellenlänge von 375 nm ($f = 0.0011$) erfolgt und somit deutlich energiereicher ist.

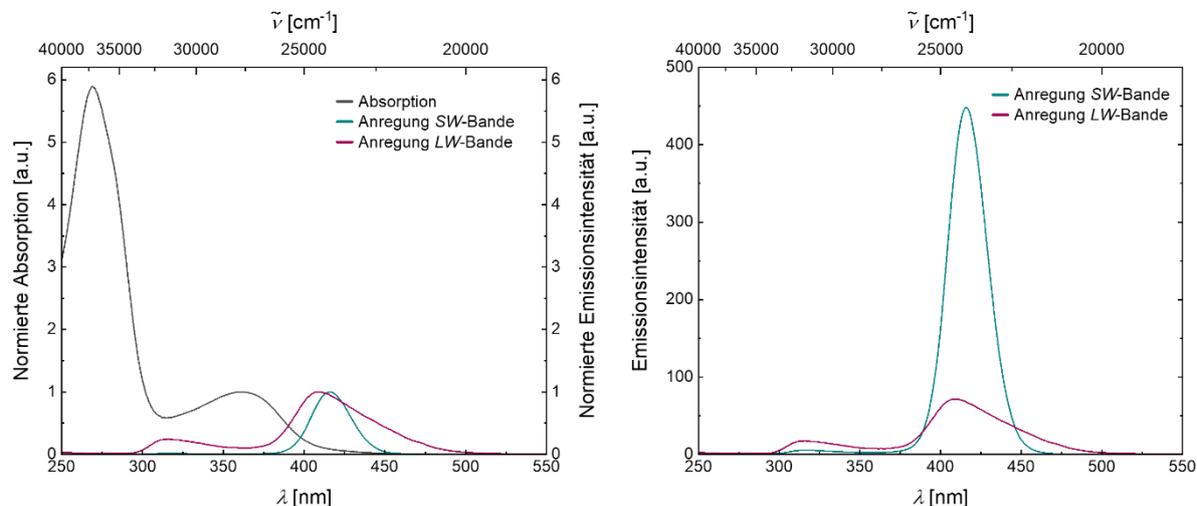


Abbildung 56: Links: Vergleich der Anregungsspektren der beiden Emissionsbanden von Verbindung **4n** gemessen bei 472 nm (türkis) und 688 nm (lila); Rechts: Vergleich des normierten Absorptionsspektrums (schwarz) mit den Anregungsspektren von Verbindung **4n** (aufgenommen in CH_2Cl_2 $T = 298$ K, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5}$ M).

Die Intensität der Anregung der *LW*-Bande ist im Einklang mit dem Verhältnis der Spitzenintensitäten der *LW*- und *SW*-Emissionsbanden deutlich schwächer als die Intensität der Anregung der *SW*-Bande (Abbildung 56, rechts). Das Anregungsspektrum der *LW*-Bande zeigt ebenfalls ein Maximum bei 316 nm, sowie ein deutlich verbreitetes Maximum bei 408 nm, welches bis zu einer Wellenlänge von ~ 500 nm abfällt. Diese deutliche Verbreiterung der Bande lässt auf eine Überlagerung von mehreren Banden schließen, deren Maxima anhand einer Simulation des Spektrums mithilfe einer kumulativen Normalverteilung bei 407 und 426 nm abgeschätzt werden konnten. Trotz der Ähnlichkeiten in den Anregungsspektren der *SW*- und *LW*-Bande lassen sich markante Unterschiede feststellen. So kann zum einen die Verbreiterung der Bande im Anregungsspektrum der *SW*-Bande nicht beobachtet werden, zum anderen unterscheidet sich das Intensitätsverhältnis der beiden Banden (316 nm vs. ~ 410 nm) deutlich zwischen den Anregungsspektren der *SW*- und *LW*-Emissionsbande.

Anhand der experimentell bestimmten Daten sowie der quantenchemischen Berechnungen können anhand eines *Jabloński*-Diagramms (Abbildung 57) die komplexen Vorgänge schematisch veranschaulicht werden. Zur genauen Aufklärung des Mechanismus sind jedoch tiefere Untersuchungen bezüglich der Relaxationsdynamik essenziell.

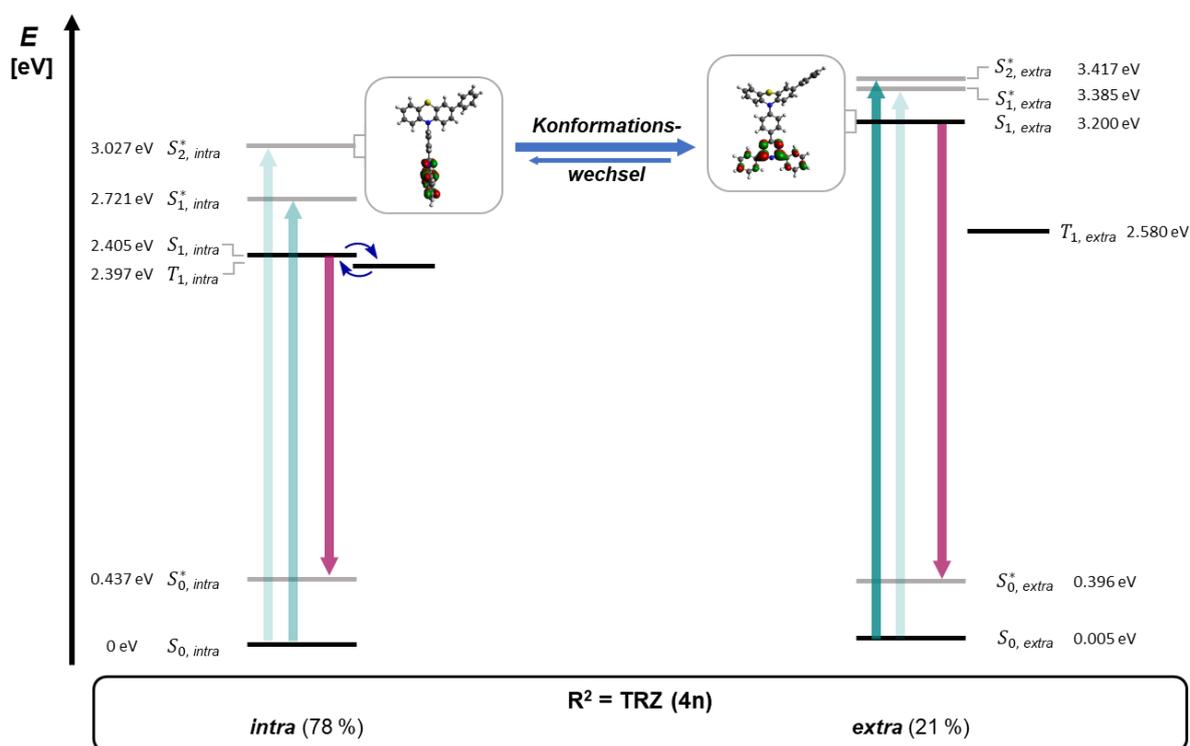


Abbildung 57: Berechnetes *Jabłoński*-Diagramm des 3,10-Diarylphenothiazins **4n** unter Berücksichtigung der konformativen Heterogenität (PBE1hPBE/6-311G*, PCM CH₂Cl₂, Isoflächenwert bei 0.04 a.u.).

Dennoch kann auf Basis der bisherigen Ergebnisse bereits ein vereinfachtes, schematisches Energieniveaudiagramm postuliert werden, welches eine mögliche Erklärung für den Ursprung der dualen Emission liefert.

Wie bereits beschrieben, erscheint das längstwellige Absorptionsmaximum bei 362 nm und wird durch den $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang des *extra*-Konformer ($\lambda = 370$ nm; $f = 0.9957$) dominiert, wobei der schwache Absorptionsanstieg ab einer Wellenlänge von 470 nm auf weitere elektronische Übergänge mit geringer Oszillatorstärke hinweisen. Die Erkenntnisse, die aus den Fluoreszenzanregungsspektren gezogen werden konnten, zeigen jedoch, dass die beiden Fluoreszenzbanden auf eine energetisch günstigere Anregung ($\lambda \sim 410$ nm; 3.03 eV) zurückzuführen sind. Somit liegt die Vermutung nahe, dass die Relaxation aus dem $S_{2,extra}^*$ -Zustand strahlungslos erfolgt und lediglich die Anregung des *intra*-Konformers als Ursprung der emittierenden Prozesse angesehen werden sollte. Die genauere Betrachtung des Molekülorbitalprofils zeigt, dass die Koeffizientendichte sowohl im $S_{2,intra}^*$ -Zustand als auch im $S_{1,extra}$ -Zustand hauptsächlich auf dem Triazinring und den entfernten Phenylringen verteilt ist und somit ein Konformationswechsel zwischen diesen beiden Zuständen denkbar ist. Dieser Wechsel der Konformation könnte dabei als konkurrierender Mechanismus zur internen Konversion in den schwingungsrelaxierten Zustand der *intra*-Konformation angesehen werden und somit als Ursprung der *SW*-Emissionsbande ($\lambda_{SW,exp} = 472$ nm; $\lambda_{SW,ber} = 442$ nm) angesehen werden.

Die *LW*-Emissionsbande ist hingegen auf die strahlende Relaxation aus dem $S_{1,intra}$ -Zustand ($\lambda_{LW,exp} = 688 \text{ nm}$; $\lambda_{SW,ber} = 630 \text{ nm}$) zurückzuführen.

Darüber hinaus wurden auch die schwingungsrelaxierten Triplett-Zustände T_1 für die beiden Konformere mittels TD-DFT berechnet, um die Energiedifferenz zwischen den Singulett- und Triplettzuständen ΔE_{ST} bewerten zu können. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse von *Adachi*^[164] und *Chou*^[175] ist zu erwarten, dass das *intra*-Konformer ein kleineres ΔE_{ST} als das *extra*-Konformers aufweisen sollte. So ist ΔE_{ST} des *extra*-Konformers erwartungsgemäß groß ($\Delta E_{ST} = 0.620 \text{ eV}$), was das Auftreten von TADF ausschließt, während der berechnete ΔE_{ST} des *intra*-Konformers lediglich 0.008 eV beträgt und somit ein rISC aus dem T_1 -Zustand in den energetisch höherliegenden S_1 -Zustand plausibel erscheint.

Im Gegensatz zu Verbindung **4n**, für die nach quantenchemischen Berechnungen eine Bevorzugung der *intra*-Konformation in Lösung sowie eine CT-Anregung für beide Konformere postuliert wird, kann für Verbindung **4o** von einer bevorzugten *extra*-Konformation ausgegangen werden. Darüber hinaus haben die bisherigen Analysen des Absorptionsverhaltens von Verbindung **4o** gezeigt, dass es sich bei dem $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang der *extra*-Konformation um eine lokale Anregung handelt, während der $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang der *intra*-Konformation einen ausgeprägten CT-Charakter aufweist. Um tiefere Erkenntnisse über den Ursprung der beiden Emissionsbanden zu halten, wurde auch von Verbindung **4o** zunächst das normierte Absorptionsspektrum mit den normierten Fluoreszenzanregungsspektren verglichen (Abbildung 58, links).

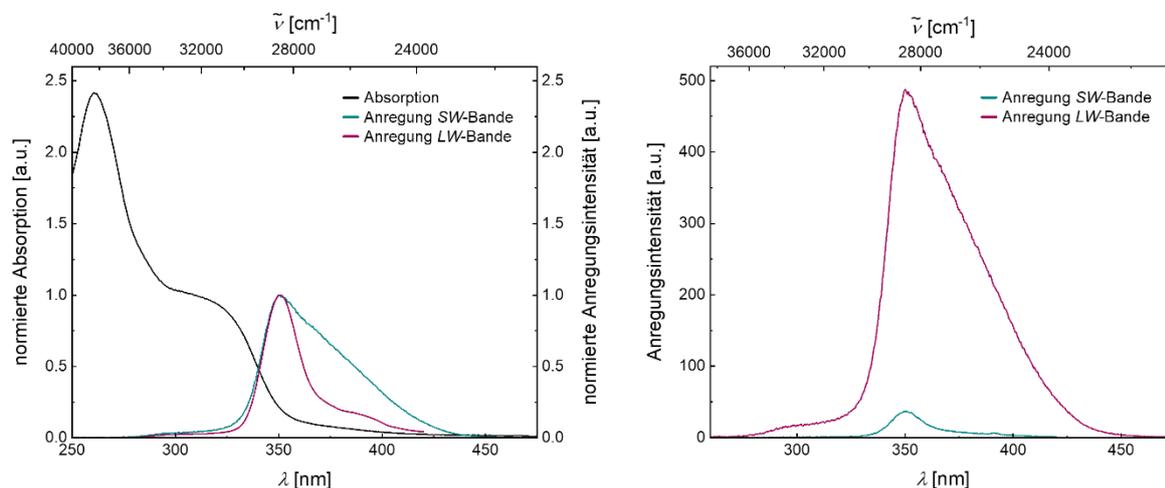


Abbildung 58: Links: Vergleich der Anregungsspektren der beiden Emissionsbanden von Verbindung **4o** gemessen bei 445 nm (türkis) und 571 nm (lila); Rechts: Vergleich des normierten Absorptionsspektrums (schwarz) mit den normierten Anregungsspektren von Verbindung **4o** (aufgenommen in CH_2Cl_2 $T = 298 \text{ K}$, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5} \text{ M}$).

Die Maxima der Anregungsspektren (3.54 eV) der Verbindung **4o** sind im Vergleich zur Schulter des Absorptionsmaximum (3.88 eV), welche auf den LE-Übergang von $S_0 \rightarrow S_1$ der *extra*-Konformation zurückzuführen ist, bathochrom verschoben ($\Delta\tilde{\nu} = 2770 \text{ cm}^{-1}$).

Somit liegt die Vermutung nahe, dass der Ursprung der *SW*-Bande durch einen indirekten Weg (Konformationswechsel im angeregten Zustand) über die LE-Anregung des $S_{2,intra}^*$ -Zustand ($\Delta E_{0-2,intra} = 3.60$ eV; $f = 0.1220$) des *intra*-Konformers erfolgt.

Aus dieser Analyse sowie den quantenchemischen Berechnungen kann ein *Jabloński*-Diagramm (Abbildung 59) erstellt werden, welches das elektronische Verhalten von Verbindung **4o** vereinfacht zusammenfasst (Abbildung 59). Demnach kann das *intra*-Konformer aufgrund seiner geringen Austauschenergie ($\Delta E_{ST} = 0.284$ eV) TADF erzeugen, während ein rISC für *extra*-Konformation aufgrund seiner großen Energiebarriere ($\Delta E_{ST} = 1.148$ eV) kinetisch verboten ist.

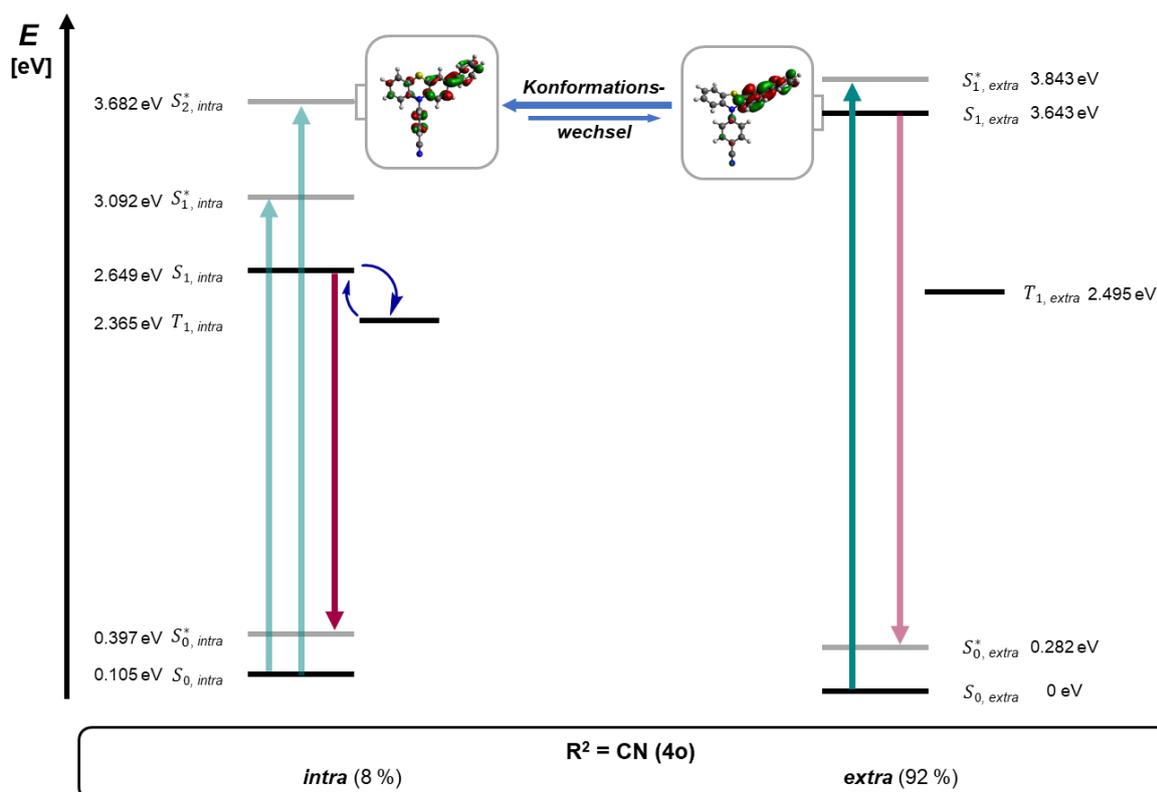


Abbildung 59: Berechnetes *Jabloński*-Diagramm des 3,10-Diarylphenothiazins **4o** unter Berücksichtigung der konformer Heterogenität (PBE1hPBE/6-311G*, PCM CH_2Cl_2 , Isoflächenwert bei 0.04 a.u.).

Auf der Grundlage der vorangegangenen Analysen konnten wichtige Erkenntnisse über die Mechanismen gewonnen werden, die der dualen Emission von Phenothiazinen mit konformativer Heterogenität zugrunde liegen. Dennoch sind neben den bisher durchgeführten stationären Messungen zeitabhängige Messungen unerlässlich, um diese Annahmen verifizieren zu können. So sollten unter anderem Femtosekundenspektroskopie- und TCSPC (*time-correlated single photon counting*)-Messungen durchgeführt werden, um die entsprechende Relaxationsdynamik im Piko- bis Nanosekundenbereich zu untersuchen.

3.5.6 Multifunktionale Materialien^[253-254]

Das rationale Design von aromatischen, π -konjugierten organischen Verbindungen mit Donor-Akzeptor-Grundgerüsten waren in den letzten Jahrzehnten aufgrund ihres effektiven Einsatzes auf dem Gebiet der Organischen Elektronik im Fokus des wissenschaftlichen Interesses.^[255] Solche maßgeschneiderten Fluorophore finden Anwendung als Emitter in OLEDs,^[158, 256-259] absorbierende Materialien in Farbstoffsolarzellen^[260-263] und Lochtransportmaterialien in Perowskit-Solarzellen.^[21, 174, 264-265] Infolgedessen besteht eine stetige Nachfrage nach neuartigen funktionellen Chromophoren mit optimierten und spezifischen elektronischen Eigenschaften für eine Vielzahl von Materialanwendungen. Die meisten der konventionellen Farbstoffe besitzen jedoch in ihrer Anwendung nur eine „Einzelfunktion“, die den Anforderungen von hochentwickelten Geräten, die wie beispielsweise Smartphones mehrere Devices enthalten und eine Vielzahl von Funktionen bieten, nicht mehr gerecht werden können. Insbesondere multifunktionale Emitter, die nicht nur eine effiziente thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (*thermally activated delayed fluorescence*, TADF) aufweisen sondern auch aggregationsinduzierte Emission (*aggregation-induced emission*, AIE) und Polymorphismus oder Mechanolumineszenz (*mechanochromic luminescence*, MCL) zeigen, sind daher als vielversprechende Kandidaten für neue Designstrategien^[252, 266-267] und im Bereich von undotierten OLEDs^[268-269] sehr gefragt. Das Design multifunktionaler organischer Emitter stellt jedoch eine große Herausforderung dar, da die chemische Funktionalisierung bedeuten kann, dass die Änderung eines Energiezustands oft auf Kosten der Unterdrückung eines anderen erfolgt.^[270] Aufgrund dessen ist eine sorgfältige Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften von organischen Emittlern entscheidend, um ihre einzigartigen Lumineszenzeigenschaften zu ergründen und dadurch multifunktionale Emitter zu entwickeln. Ein fundamentales Verständnis über die zugrunde liegenden lichtemittierenden Prozesse ist dabei essenziell.

3.5.6.1 Aggregationsinduzierte Emission^[271-273]

Die stetig wachsenden Erkenntnisse im Verständnis und in der Anwendung von lichtemittierenden Prozessen haben neue Wege für den wissenschaftlichen Fortschritt eröffnet. Aufgrund dessen werden lumineszierende Materialien seit Jahrzehnten ausgiebig untersucht und finden Anwendung in der Entwicklung von organischen optoelektrischen Bauelementen und chemischen Sensoren sowie in der biologischen Bildgebung.^[73, 274-276] Für optoelektronische Anwendungen wie in OLEDs und OFETs sowie im Bereich der biomedizinischen Forschung werden Luminophore in der praktischen Anwendung überwiegend als dünne Festkörperfilme und Aggregate verwendet. Jedoch zeigen viele organische Luminophore, wie beispielsweise Perylen oder Fluorescein (Abbildung 60), in verdünnten und konzentrierten Lösungen ein sehr unterschiedliches Emissionsverhalten.

So wird bei hohen Konzentrationen die Photolumineszenz oftmals geschwächt oder gar gelöscht. Dieses Phänomen der aggregationsbedingten Löschung (*aggregation caused quenching*, ACQ) ist seit der Entdeckung des Konzentrationslöschungseffekts durch Förster im Jahr 1954 bekannt.^[277] Herkömmliche Luminophore emittieren oft stark bei verdünntem Vorliegen (also in Form einzelner Moleküle), zeigen aber einen unterschiedlich starken ACQ-Effekt, wenn sie aggregiert oder geclustert sind. Nach der Aggregation der Luminophore befinden sich die Moleküle in unmittelbarer Nähe zueinander, wodurch die aromatischen Ringe der benachbarten Luminophore, insbesondere solche in scheiben- oder stabförmiger Gestalt, starke intermolekulare $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen erfahren. Die angeregten Zustände solcher Aggregate zerfallen oft oder relaxieren über nicht-radiative Kanäle zurück in den Grundzustand, was zur Emissionslöschung der Luminophore führt. Der ACQ-Effekt schränkt die Verwendung vieler Luminophoren, die durch Lösungsscreening im Labor als vielversprechend identifiziert wurden, in der praktischen Anwendung in Bereich von OLEDs und der Organischen Nanodotierung stark ein.

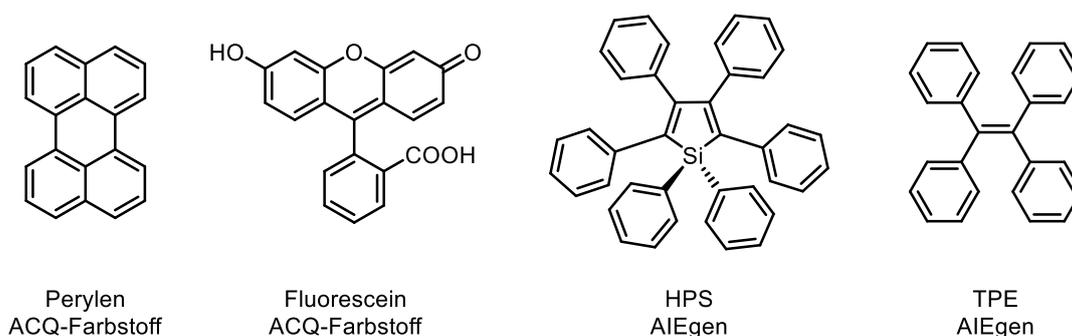


Abbildung 60: Strukturformeln ausgewählter ACQ-Farbstoffe und AIEgene.

Im Jahr 2001 entdeckten *Tang et al.* bei der Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften von rotationsreichem Methylpentaphenylsilol ein weiteres photophysikalisches Phänomen und prägten erstmals das Konzept der aggregationsinduzierten Emission (*aggregation-induced emission*, AIE).^[278] Im Gegensatz zu konventionellen ACQ-Farbstoffen zeigen AIE-Luminogene (AIEgens) eine schwache oder vernachlässigbare Emission in verdünnter Lösung, emittieren aber intensiv im aggregierten oder festen Zustand. Ein ähnliches Verhalten konnte bereits 1852 erstmal von *Stokes* bei der Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften einiger anorganischer Salze beobachtet werden.^[279] Jedoch wurde der Bedeutung dieser Beobachtungen sowie der potentiellen praktischen Anwendungsmöglichkeiten lange Zeit kaum Beachtung zu teil.

Dabei stellen AIEgene durch das Ausnutzen der luminogenen Aggregation einen effektiven Ansatz zur Lösung des ACQ-Problems dar. Inzwischen hat die AIE-Forschung große Aufmerksamkeit erlangt und AIEgene, wie beispielsweise Hexaphenylsilol (HPS) und Tetraphenylethen (TPE) (Abbildung 60), werden als wichtige Vertreter von neuartigen Funktionsmaterialien für verschiedenste Anwendungen anerkannt.

Die Aufklärung des AIE-Mechanismus ist dabei nicht nur von grundlegender Bedeutung, sondern auch von entscheidender Relevanz bei der Entwicklung von neuen AIE-Systemen für weitere praktische Einsatzgebiete.

Die Schlüsselfrage zum grundlegenden Verständnis des AIE-Phänomens ist daher, warum die nicht-strahlende Ratenkonstante k_{nr} in Lösung so groß ist bzw. welche Arten von intramolekularen Bewegungen zu einer so großen k_{nr} beitragen. Dabei wurden verschiedene wahrscheinliche Mechanismen für unterschiedliche AIE-Systeme vorgeschlagen, wie unter anderem die *E/Z*-Isomerisierung, die *J*-Aggregatbildung, eine konformationelle Planarisierung, ein verdrehter intramolekularer Ladungstransfer (*twisted intramolecular charge transfer*, TICT) oder ein intramolekularer Protonentransfer im angeregten Zustand.^[280-281] Heutzutage wird im Allgemeinen die Einschränkung der intramolekularen Bewegungen (*restriction of intramolecular motions*, RIMs), die sowohl die Einschränkung der intramolekularen Rotationen als auch Schwingungen umfasst, als zugrundeliegender Mechanismus zur Interpretation des AIE-Phänomens angesehen. In Lösung bzw. im monodispersen Zustand werden durch die aktive intramolekulare Bewegung die nicht-strahlenden Zerfallspfade verstärkt, wodurch die Emission gelöscht wird, wohingegen im aggregierten Zustand diese strahlungsfreien Pfade aufgrund der Einschränkung der intramolekularen Bewegung blockiert werden und somit eine verstärkte Emission beobachtet werden kann. Nach dem RIM-Mechanismus kann theoretisch jede Manipulation, welche die intramolekulare Bewegung des AIEgens einschränkt, zu einer verstärkten Emission führen.

Aufgrund der einzigartigen, bewegungsabhängigen Lumineszenz und der ausgeprägten Festkörperemission stellen AIEgene vielversprechende Struktur motive für eine Vielzahl von Anwendungsbereichen, wie fluoreszierende Bildgebung, Biosonden, chemische Sensoren, photonische Medikamente und Optoelektronik, dar.^[282-285] Grundsätzlich können die AIE-Materialien in sämtlichen Bereichen eingesetzt werden, in denen der RIM-Prozess involviert ist, womit der Rahmen der technologischen Anwendungsmöglichkeiten nahezu grenzenlos ist. Darüber hinaus können aggregierte molekulare Ensembles sogar einige neue Eigenschaften und Funktionen aufweisen, die in ihren molekularen Spezies nicht zu finden sind.

Seit der Erkenntnis, dass die meisten AIEgene auch eine auf mechanische Einflüsse reagierende Lumineszenz zeigen, hat die Forschung und Entwicklung von MCL-Luminogenen viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen.^[286-287] Mechanolumineszenz beschreibt ein Emissionsphänomen, bei dem sich die Emissionsfarbe eines Materials reversibel ändert, wenn ein äußerer Stimulus, wie beispielsweise eine mechanische Kraft (z. B. Mörsern, Pressen, Reiben), Temperatur, organischer Dampf oder ein elektrisches Feld, angewendet wird.^[288]

Obwohl das Phänomen, bei der die Umwandlung von mechanischer Energie in sichtbares Licht erfolgt, bereits seit 1605 bekannt ist, wurde der zugrunde liegende Mechanismus bisher nicht vollständig aufgeklärt.^[289]

Mit dem rasanten Fortschritt der mechanosensitiven AIE-Materialien wurde ihr Mechanismus durch verschiedene Technologien im Detail untersucht. Wesentlich für das Auftreten der MCL in AIEgenen ist dabei eine kristallin-amorphe Phasenumwandlung, die von einer Änderung der Molekülpackung und/oder der Moleülkonformation im festen Zustand begleitet wird.^[290] Neueste mechanochrome Untersuchungen, die unter hydrostatischem Druck durchgeführt wurden, zeigten, dass die Änderung der Fluoreszenzfarbe von organischen Materialien mit AIE-Merkmalen durch intermolekulare Interaktions- und Konformationsänderungen oder die Transformation vom lokal angeregten Zustand in einem ICT-Zustand sowie durch intra- bzw. intermolekulare Effekte induziert werden kann.^[291]

Solche MCL-Materialien bieten aufgrund ihrer vielversprechenden Anwendungsmöglichkeiten in Mechanosensoren, Sicherheitspapieren, optischen Speichern, photonischen Miniaturgeräten und Logikgattern großes Potential im Design von Funktionsmaterialien.^[292-293] Im Allgemeinen können MCL-Materialien in drei Untergruppen eingeteilt werden – Weißlicht emittierende Systeme, „*bicolor-changing*“ und „*multicolor-changing*“ Systeme.^[254] Insbesondere sogenannte „*multicolor changing*“ MCL-Materialien sind vielversprechende Materialien für die empfindliche Sensorik von physikalischen Umgebungsbedingungen wie beispielsweise Temperatur, Druck und pH-Wert und haben sich daher in den letzten fünf Jahren zu einem faszinierenden Forschungsgebiet entwickelt.^[253, 294]

3.5.6.2 Thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz^[295-297]

Neben AIEgenen sind in der jüngsten Zeit auch Materialien mit thermisch aktivierter verzögerter Fluoreszenz (*thermally activated delayed fluorescence*, TADF) aufgrund ihrer vielversprechenden Anwendungen in hocheffizienten OLEDs,^[234, 296] Chemolumineszenz-emittern^[298-300] und biologischen Bildgebungssonden^[301-302] sowie als Photokatalysatoren^[303] in den Fokus der Wissenschaft gerückt.

Zur Gewährleistung einer guten Leistung benötigen OLEDs im Allgemeinen eine mehrschichtige Bauelementstruktur, die typischerweise eine transparente und leitfähige Indiumzinnoxid-Anode, eine Lochtransport-, Emissions- und Elektronentransportschicht sowie eine metallische Kathode umfasst.^[304-305] Beim Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes werden Löcher und Elektronen von der Anode bzw. der Kathode erzeugt, welche die jeweiligen Transportschichten durchlaufen und schließlich in der lichtemittierenden Schicht zu Exzitonen kombiniert werden.^[306] Aufgrund der Quantenstatistik bilden sich bei der Rekombination der Ladungsträger sowohl Singulett-Exzitonen (25 %) als auch Triplett-Exzitonen (75 %).^[307-308]

In fluoreszierenden organischen Materialien können jedoch nur Singulett-Exzitonen in Photonen umgewandelt werden, sodass theoretisch nur eine interne Quanteneffizienz (IQE) von 25 % möglich ist und 75 % der Exzitonen strahlungslos unter Abgabe von Wärme zerfallen (Abbildung 61). Um die Effizienz zu erhöhen, wurden hocheffiziente phosphoreszierende emittierende Materialien entwickelt, die eine interne Quanteneffizienz von fast 100 % ermöglichen, indem sowohl Triplett- als auch Singulett-Exzitonen für die Phosphoreszenz geerntet werden können.^[309-310] Jedoch weisen diese Phosphoreszenzemittern, die auf anorganischen Metallkomplexen basieren, neben einer ungewissen Toxizität und hohen Kosten aufgrund der weltweit begrenzten Ressourcen auch eine begrenzte Emission im blauen Spektralbereich auf.^[311] Im Gegensatz zur konventionellen Fluoreszenz und Phosphoreszenz in OLEDs handelt es sich bei TADF um einen speziellen Strahlungsübergang von Exzitonen aus dem S_1 -Zustand, der neben der direkten Fluoreszenz auch eine verzögerte Emission mit einer längeren Lebensdauer aufweist.

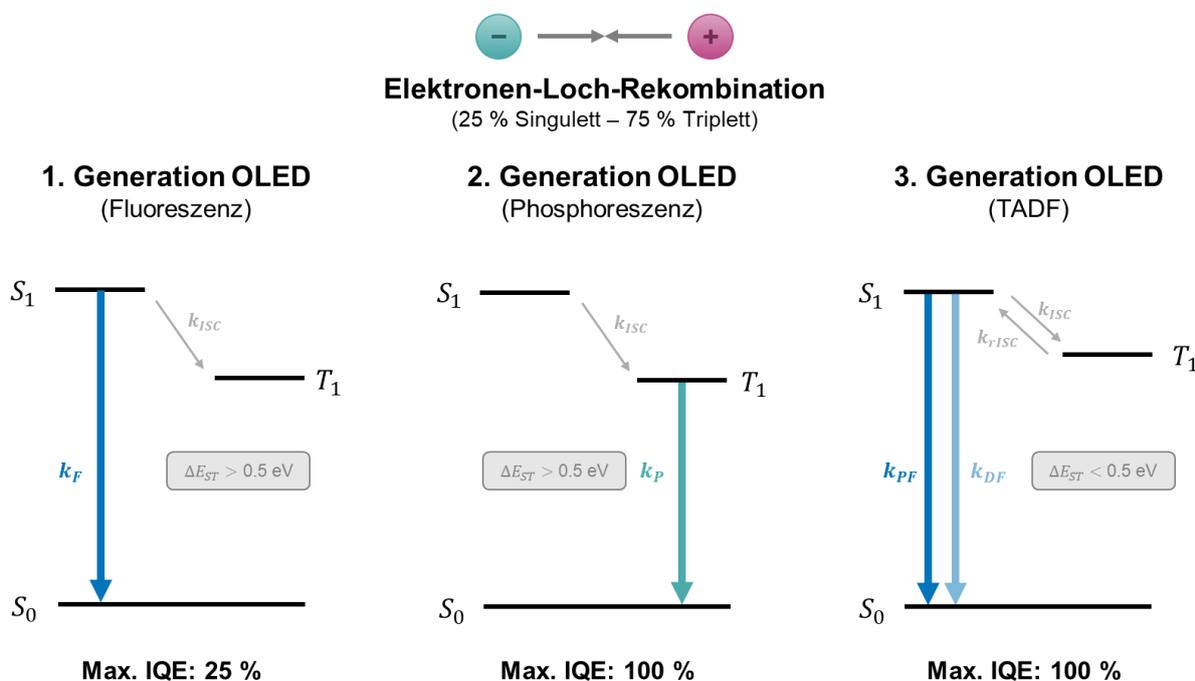


Abbildung 61: Schematische Darstellung der Emissionsmechanismen der verschiedenen Generationen von OLEDs.

Bei der direkten Fluoreszenz erfolgt die Emission fast unmittelbar (innerhalb einiger Nanosekunden) nach der Anregung mit einem schnellen Zerfall vom S_1 - in den S_0 -Zustand. Eine zusätzliche verzögerte Fluoreszenz tritt hingegen nur auf, wenn die Energiedifferenz zwischen dem S_1 - und T_1 -Zustand ΔE_{ST} des Moleküls sehr klein ist ($\Delta E_{ST} < 0.5 \text{ eV}$).^[311] Dabei absorbieren die Exzitonen im T_1 -Zustand die thermische Energie der Umgebung und können durch rISC wieder in Singulett-Exzitonen umgewandelt werden. Dieser zusätzliche Prozess verzögert den Lumineszenzvorgang, was zu einer erhöhten Fluoreszenzlebensdauer bis zu einigen Mikrosekunden führt.

TADF in einem rein organischen Molekül wurde erstmals 1961 von *Parker* anhand von Eosin (Abbildung 62) beschrieben und zunächst als verzögerte Fluoreszenz vom "E-Typ" bezeichnet.^[312] In diesen frühen Berichten ist der TADF-Mechanismus aufgrund der recht großen Energielücke von 0.37 eV für Eosin jedoch nur bedingt gültig. Zum anderen gab es keine klaren Designregeln für die molekulare Struktur, die zur Verbesserung der TADF-Effizienz führen, was ein zentrales Problem bei der Entwicklung von TADF-Materialien darstellt. Infolgedessen gab es bis zum Jahr 2009 fast keine Anwendung von TADF-Materialien und das TADF-Phänomen wurde lediglich als ein interessantes photophysikalisches Phänomen betrachtet.

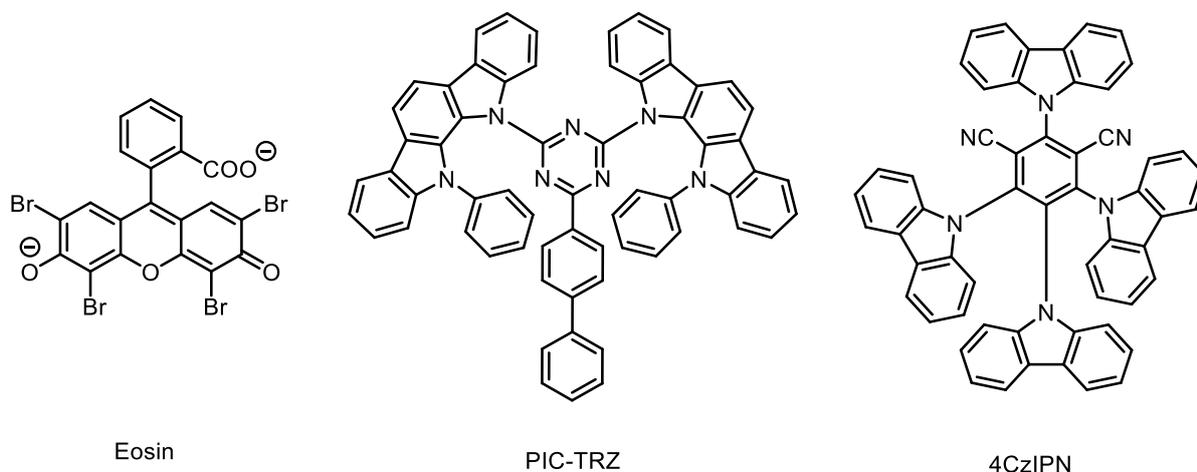


Abbildung 62: Typische TADF-Moleküle bei der Entwicklung von effizienten TADF-Materialien.

Der eigentliche Durchbruch im Bereich der OLED-Anwendung wurde 2011 von *Adachi et al.* durch die Entwicklung des ersten rein organischen TADF-Emitters (PIC-TRZ) erzielt.^[313] Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurde eine Strategie für das Design von Molekülstrukturen vorgestellt, bei der Moleküle mit einer verdrehten Elektronendonator-Akzeptor-Struktur konstruiert wurden und somit durch die räumliche Trennung des HOMO und LUMO besonders kleine ΔE_{ST} realisiert werden konnten. Durch Optimierung des Moleküldesigns konnten auf der Suche nach idealen TADF-basierten Materialien eine Reihe hocheffizienter TADF-Emitter auf Basis von Carbazolyl-Dicyanobenzol (z.B. 4CzIPN) entwickelt werden, die eine hohe Photolumineszenzeffizienz und verschiedene Emissionsfarben von himmelblau bis orange aufweisen.^[314] Diese grundlegende Arbeit löste schnell einen Forschungsboom im Bereich der TADF-Farbstoffe aus und zahlreiche TADF-Materialien basierend auf verschiedenen Grundstrukturelementen sowie die zugehörigen Theorien wurden anschließend veröffentlicht.^[234, 295] Inzwischen konnten beachtliche Fortschritte bei der Entwicklung von TADF-Emittern erzielt werden, die dotierte OLEDs mit hohen externen Quanteneffizienzen von fast 40 % ermöglichen, welche somit weit über die Effizienzgrenzen von konventionellen fluoreszierenden OLEDs hinausgehen.^[315]

3.5.6.3 Multifunktionale Materialien auf Basis von Phenothiazinen

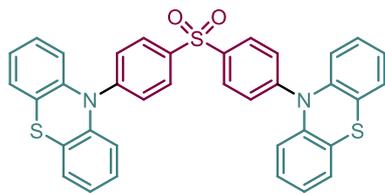
In solchen dotierten OLEDs werden die leistungsstarken TADF-Emitter hauptsächlich in einer geeigneten Gastmatrix mit einer relativ niedrigen Konzentration dispergiert, um die Exziton-Annihilation und die durch Aggregation verursachte Emissionslöschung zu unterdrücken.^[316] Allerdings erfordert das Wirt-Gast-Dotierungssystem eine präzise Kontrolle der Dotierungskonzentration und führt daher oft zu einer morphologischen Instabilität und Problemen in der Reproduzierbarkeit der Devices, was eine unerwünschte Beständigkeit zur Folge hat. Insbesondere der erhebliche Roll-off der Effizienz bei hoher Leuchtstärke bleibt immer noch eine große Herausforderung für dotierte TADF-OLEDs.^[317-318]

Im Vergleich zu den dotierten OLEDs zeichnen sich nicht-dotierte OLEDs durch einfachere Herstellungsprozesse, geringere Herstellungskosten sowie einer höheren Stabilität aus. Diese einzigartigen Vorteile haben daher in den letzten Jahren große Aufmerksamkeit auf die Entwicklung von hocheffiziente OLEDs mit nicht-dotierten (reinen) Emissionsschichten gezogen.^[317] Wie bereits in Kapitel 3.5.6.1 beschrieben, weisen AIEgene im Allgemeinen eine verdrillte Struktur auf, die zu einer starken Emission sowie schwachen intramolekularen Wechselwirkungen führt, was das Problem des aggregationsbedingten Quenchings von TADF bis zu einem gewissen Grad abmildern kann.^[272] In TADF-OLEDs kann die Einführung des AIE-Effekts oder der aggregationsinduzierten verzögerten Fluoreszenz (*aggregation-induced delayed fluorescence*, AIDF) dazu beitragen, den Effizienz-Roll-off zu reduzieren und somit die Gesamtleistung des Geräts zu verbessern.^[319] Dementsprechend besteht ein großes Interesse darin das rationale Design zur Entwicklung von robusten organischen Emittern voranzubringen, indem der TADF-Prozess in AIE-Materialien integriert wird, um somit die Vorteile der aggregationsinduzierten Emission und verzögerten Fluoreszenz zu vereinen. Tatsächlich haben die neu entstandenen AIDF-Luminogene beeindruckende Elektrolumineszenzeigenschaften gezeigt und könnten einen neuen Durchbruch für nicht-dotierte OLEDs verzeichnen.

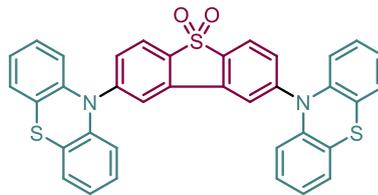
Als Beweis für dieses Konzept berichteten *Tang et al.* im Jahr 2016 von einer Reihe von verdrehten D-A-D-Luminogenen mit ausgeprägtem AIDF-Verhalten, in denen unter anderem Phenothiazine als elektronenschiebende Einheiten fungieren.^[320]

Bei OLED-Bauelementen mit einer Emitterschicht aus unsymmetrischen AIDF-aktiven D-A-D'-Triaden konnten beispielsweise eine maximale EQE von bis zu 17.0 % erreicht werden, die vergleichbar sind mit der eines dotierten Bauelements (17.7 %).^[321] Darüber hinaus war es möglich die Bibliothek solcher einzigartiger phenothiazinbasierter Fluorophore durch AIDF-aktive D-A-Verbindungen zu erweitern (Abbildung 63).^[315, 322]

D-A-D AIDF-aktive Luminogene

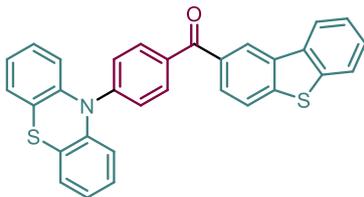


DPS-PTZ

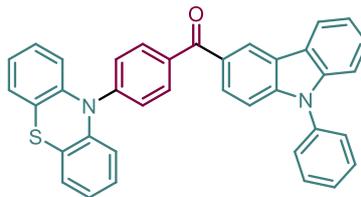


DBTO-PTZ

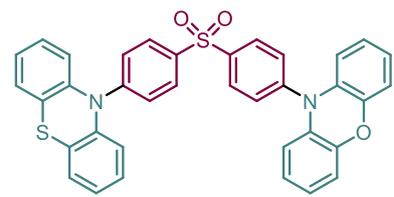
D-A-D' AIDF-aktive Luminogene



CP-BP-PTZ

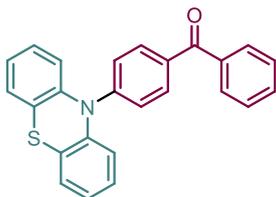


DBT-BZ-PTZ

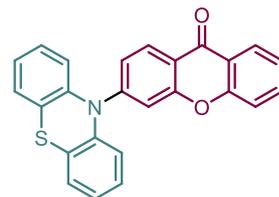


PTSOPO

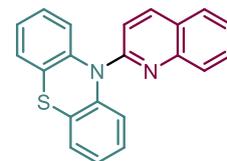
D-A AIDF-aktive Luminogene



PTZ-BP



PTZ-Xt



PTZ-QL

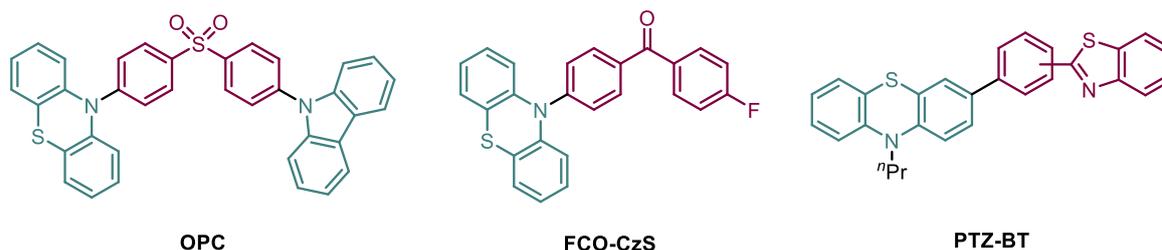
Abbildung 63: Typische phenothiazinbasierte AIDF-aktive Luminogene.

Auch wenn die Forschung bezüglich AIDF-Luminogenen noch in den Kinderschuhen steckt, lassen diese Befunde darauf schließen, dass AIDF-Moleküle ideale Kandidaten für die Entwicklung von undotierten OLEDs mit deutlich geringerem Effizienz Roll-off darstellen können. Undotierte OLEDs auf Basis von AIDF-Molekülen vereinen somit die Vorteile der Kosten- und Prozesseffizienz und stellen damit einen wichtigen Schritt in Richtung der Kommerzialisierung von OLEDs dar.^[272]

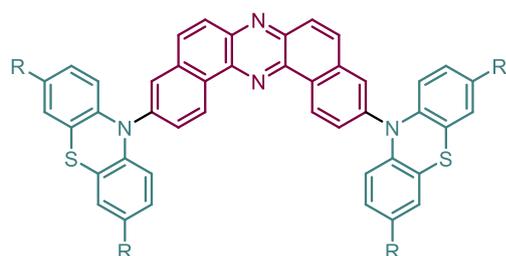
Im Vergleich zu der großen Anzahl an einfachen funktionellen Materialien sind multifunktionale Emitter weiterhin selten und müssen weiter erforscht werden. Neben der Entwicklung von AIDF-Materialien ist es bemerkenswerterweise auch möglich MCL-, AIE- und TADF-Eigenschaften in einem Molekül zu kombinieren (Abbildung 64).^[323] Organische Verbindungen, die multifunktionale Eigenschaften aufweisen, sind häufig Donor-Akzeptor-typische Molekülsysteme, die unter anderem Phenothiazine als Donoreinheit ausweisen. Die Phenothiazineinheiten spielen dabei eine entscheidende Rolle, da durch die Konformationsänderung mehrere thermodynamisch (meta)stabile Zustände erzeugt werden können.^[253]

Im Jahr 2015 berichteten *Chi et al.* erstmals über ein weiß emittierendes phenothiazinbasiertes D-A-D'-Molekül, das gleichzeitig ML-, AIE- und TADF-Eigenschaften aufwies.^[268] Die weiße Photolumineszenz dieser TADF-aktiven phenothiazinbasierten Materialien setzt sich dabei aus einer dualen Emission (blauer Fluoreszenz und gelber CT-basierter TADF) zusammen, die auf eine Mischung der beiden unterschiedlichen CT-Emissionen der beiden Konformere zurückzuführen ist.^[254, 324] Durch die Erweiterung dieses zentralen Designkonzepts ist es *Takeda et al.* im Jahr 2017 erstmals gelungen ein neuartiges TADF Molekül mit ausgeprägten „*multi-color changing*“ MCL-Eigenschaften zu entwickeln.^[325]

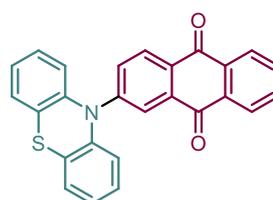
Weißlicht-emittierende bzw. "bicolor-changing" Systeme



"multicolor-changing" Systeme



R = H, ^tBu



kontrolliere on/off TADF

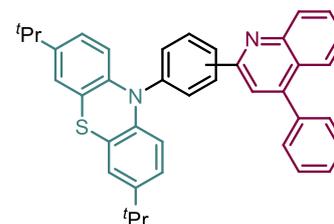


Abbildung 64: Typische phenothiazinbasierte TADF-aktive MCL-Materialien.^[252-254, 326]

Trotz dieser beachtlichen Fortschritte in den letzten Jahren sind effiziente multifunktionale Materialien, die sowohl TADF als auch eine mehrfarbige MCL aufweisen, aufgrund der Herausforderungen im molekularen Design noch spärlich und weiterhin im Fokus der aktuellen Forschungen.^[327] Darüber hinaus konnten kürzlich neue D- π -A-Materialien auf Basis von Phenothiazinen und Quinolinen entwickelt werden, die durch äußere Krafteinwirkung verzögerten Fluoreszenz aufweisen.^[252] Diese Entdeckung bietet neue vielversprechende Ansätze für die Realisierung von sensorischen und stimulierenden Geräten und eröffnet neue Wege in der Gestaltung von effizienten multifunktionalen Verbindungen.^[252]

In den folgenden Kapiteln sollen die aggregationsinduzierte Emission sowie die mechanochromen, solvatochromen und temperaturabhängigen photophysikalischen Eigenschaften der D-A-substituierten 3,10-Diarylphenothiazine **4e** und **4i** im Detail untersucht werden, um diese Substanzklasse auf ihre Anwendung als multifunktionale Emittler zu prüfen.

3.5.6.3.1 Umgebungseinflüsse auf die 3,10-Diarylphenothiazine **4e** und **4i**

Der in D-A-Molekülen auftretende ICT-Übergang kann leicht durch Änderung der Polarität des Lösungsmittels beeinflusst werden. Um weitere Informationen über den Charakter des angeregten Zustands und der Änderung des Dipolmoments bei elektronischer Anregung von D-A-substituierten 3,10-Diarylphenothiazinen zu erhalten, wurden Solvatochromiestudien mit den Verbindungen **4e** und **4i** durchgeführt. Bereits in Reagenzglasstudien konnte festgestellt werden, dass die Polarität der Lösungsumgebung einen starken Einfluss auf die Lage der Emissionsmaxima des 3,10-Diarylphenothiazins **4e** ausübt (Abbildung 65).



Abbildung 65: Emissionsverhalten des 3,10-Diarylphenothiazins **4e** in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität (v.l.n.r.: Cyclohexan, Toluol, Ethylacetat, Dichlormethan, Dimethylsulfoxid; $T = 298 \text{ K}$, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5} \text{ M}$, $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$).

Dabei lässt sich eine deutliche Rotverschiebung der Emission mit steigender Lösungsmittelpolarität erkennen. Um diesen Effekt zu quantifizieren, wurden zunächst die Absorptions- und Emissionseigenschaften der Verbindung **4e** in verschiedenen Lösungsmitteln, deren $E_T(30)$ -Werte nach *Reichardt's* Polaritätsskala für Lösungsmittel zwischen 30.9 und $45.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ einzuordnen sind,^[247] aufgenommen (Tabelle 12).

Tabelle 12: UV/Vis-Absorptions- und Emissionseigenschaften des 3,10-Diarylphenothiazins **4e** in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität.

Lösungsmittel	$E_T(30)$ [kcal mol ⁻¹]	$\lambda_{max,Abs}$ ^[a] [nm]	$\lambda_{max,SW Em}$ ^[a] [nm]	$\lambda_{max,LW Em}$ ^[a] [nm]	$\Delta\tilde{\nu}_{SW}, \Delta\tilde{\nu}_{LW}$ ^[b] [cm ⁻¹]	I_{SW}/I_{LW}
Cyclohexan	30.9	307	372	489	5690, 12120	0.176
Toluol	33.9	311	379	522	5770, 12990	0.213
Ethylacetat	38.1	309	404	562	7660, 14620	0.516
Dichlormethan	40.7	313	412	589	7680, 14980	0.697
Dimethylsulfoxid	45.1	316	418	645	7720, 16150	0.712

^[a] Aufgenommen bei $T = 298 \text{ K}$, $c(\mathbf{4e}) = 10^{-5} \text{ M}$. $\lambda_{exc} = \lambda_{max,exc}$. ^[b] $\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda_{max,Abs}} - \frac{1}{\lambda_{max,Em}}$.

Während die Lage der Absorptionsmaxima nur geringfügig durch die Polarität des jeweiligen Lösungsmittels beeinflusst wird, ergibt sich aus den Emissionsspektren eine ausgeprägte positive Solvatochromie (Abbildung 66).

Die Emissionsspektren zeigen in allen Lösungsmitteln eine duale Emission, wobei beide Banden mit steigender Polarität des Lösungsmittels bathochrom verschoben werden. Im

unpolaren Cyclohexan liegt das kurzwellige Emissionsmaximum, welches der Emission aus dem S_1 -Zustand der *extra*-Konformation zugeschrieben wird, bei 373 nm und das langwellige Emissionsmaximum bei 489 nm, welches der Emission aus dem S_1 -Zustand der *intra*-Konformation zugeordnet werden kann. Im polaren Dimethylsulfoxid liegen die Emissionsmaxima hingegen bei 416 bzw. 637 nm, woraus sich eine deutliche solvatochrome Verschiebung von 2770 (*SW*) und 4750 cm^{-1} (*LW*) ergibt. Folglich sind beide Konformere sensitiv auf die zunehmende Polarität des Lösungsmittels, was den CT-Charakter der angeregten Zustände bestätigt, wobei das *intra*-Konformer eine deutlich ausgeprägtere Empfindlichkeit gegenüber der Polarität des Mediums aufweist.

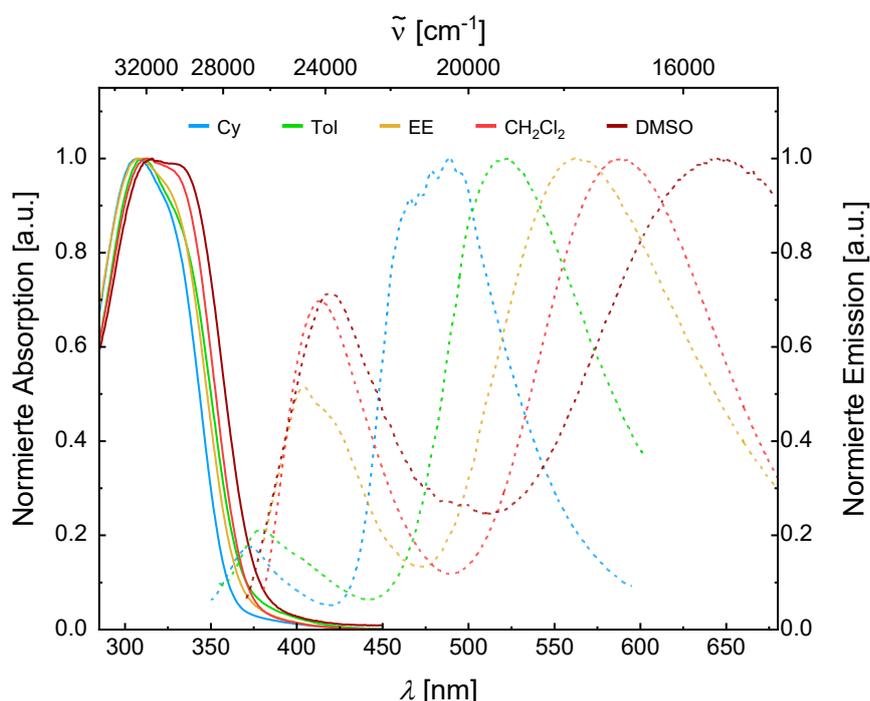


Abbildung 66: Vergleich der normierten Absorptions- (aufgenommen bei $T = 298 \text{ K}$, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5} \text{ M}$, durchgezogene Linien) und Emissionsspektren (aufgenommen bei $T = 298 \text{ K}$, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5} \text{ M}$, $\lambda_{exc} = \lambda_{max,abs}$, gestrichelte Linie) des 3,10-Diarylphenothiazins **4e** in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität.

Ausgehend von den *Stokes*-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}_{SW}$ und $\Delta\tilde{\nu}_{LW}$ in den verschiedenen Lösungsmitteln und der lösungsmittelspezifischen Orientierungspolarisierbarkeit Δf konnte mittels eines *Lippert-Mataga*-Plots (Abbildung 67, links) die Änderungen der Dipolmomente beim S_0 - S_1 -Übergang für beide Konformere bestimmt werden. Die benötigten *Onsager*-Radien wurden jeweils aus den optimierten Grundzustandsgeometrien berechnet. Ausgehend von *Onsager*-Radien von 5.18 (*extra*) und 6.14 Å (*intra*) beträgt die Änderung des Dipolmoments vom Grundzustand in den angeregten Zustand 11.3 D für das *extra*-Konformer und 17.8 D für das *intra*-Konformer. Diese unterschiedlichen Dipolmomentsänderungen implizieren, dass das *intra*-Konformer einen ausgeprägteren ICT-Charakter aufweist.

Darüber hinaus nimmt die Emissionsintensität des *intra*-Konformers mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels im Vergleich zu der des *extra*-Konformers deutlich ab. Die entsprechende Auftragung des Intensitätsverhältnisses der *SW*- und *LW*-Emissionsbanden I_{SW}/I_{LW} gegen die Orientierungspolarisierbarkeit Δf zeigt eine gute lineare Korrelation ($R^2 = 0.957$) (Abbildung 67, rechts).

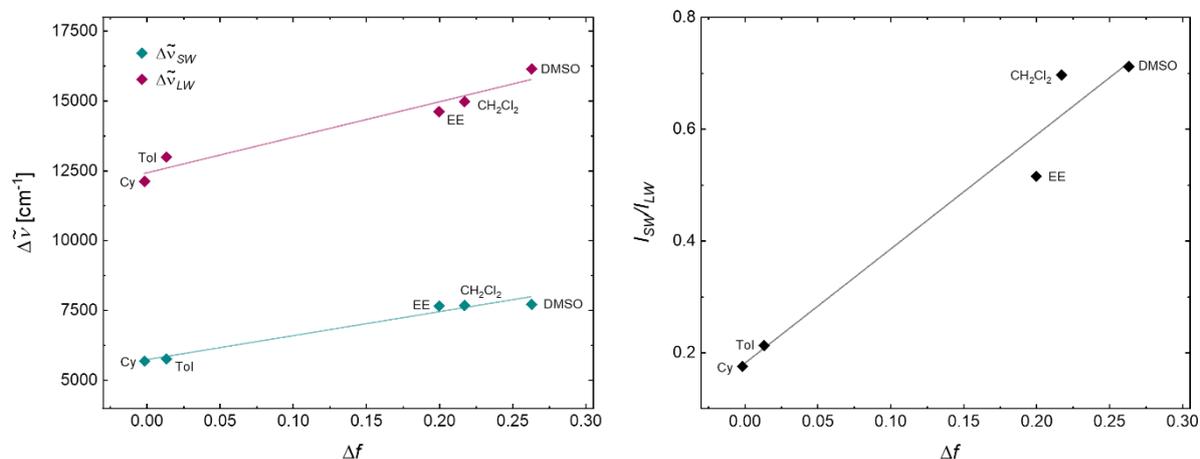


Abbildung 67 Links: Auftragung der experimentell bestimmten Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_{SW}$ und $\Delta\tilde{\nu}_{LW}$ in verschiedenen Lösungsmitteln des 3,10-Diarylphenothiazins **4e** gegen die Orientierungspolarisierbarkeit Δf ($\Delta\tilde{\nu}_{SW} = 8577 \text{ cm}^{-1} \cdot \Delta f + 5718 \text{ cm}^{-1}$ ($R^2 = 0.971$); $\Delta\tilde{\nu}_{LW} = 12713 \text{ cm}^{-1} \cdot \Delta f + 12415 \text{ cm}^{-1}$ ($R^2 = 0.948$)); Rechts: Auftragung des Intensitätsverhältnisses der *SW*- und *LW*-Emissionsbanden I_{SW}/I_{LW} gegen die Orientierungspolarisierbarkeit Δf ($I_{SW}/I_{LW} = 2.045 \cdot \Delta f + 0.180$ ($R^2 = 0.957$)).

Neben dem 3,10-Diarylphenothiazin **4e** wurden auch die Verbindung **4i** im Hinblick auf das solvatochrome Verhalten genauer untersucht. Bereits in Reagenzglasstudien konnte festgestellt werden, dass die Polarität der Lösungsumgebung einen starken Einfluss auf die Emission ausübt (Abbildung 68). Schon bei augenscheinlicher Betrachtung der Emission unter der UV-Lampe lässt sich eine deutliche bathochrome Verschiebung der Fluoreszenz von grün nach tiefrot beobachten.

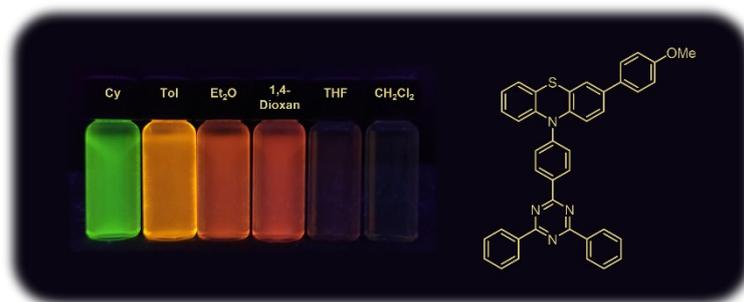


Abbildung 68 Emissionsverhalten des 3,10-Diarylphenothiazins **4i** in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität ($T = 298 \text{ K}$, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5} \text{ M}$, $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$).

Zur Quantifizierung dieses Effekts wurden das Absorptions- und Emissionsverhalten des 3,10-Diarylphenothiazins **4i** in verschiedenen Lösungsmitteln, deren $E_T(30)$ -Werte nach Reichardt's Polaritätsskala für Lösungsmittel zwischen 30.9 und 42.2 kcal mol^{-1} einzuordnen sind,^[247] untersucht (Tabelle 13).

Tabelle 13: UV/Vis-Absorptions- und Emissionseigenschaften des 3,10-Diarylphenothiazins **4i** in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität

Lösungsmittel	$\lambda_{max,Abs}^{[a]}$ [nm]	$\lambda_{max,SW Em}^{[a]}$ [nm]	$\lambda_{max,LW Em}^{[a]}$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu}_{SW}, \Delta\tilde{\nu}_{LW}^{[b]}$ [cm ⁻¹]	$\Phi_F^{[c]}$ [a.u.]	I_{SW}/I_{LW}
Cyclohexan	354	396	500	2960, 8250	0.04	0.203
Toluol	361	431	588	4470, 10680	0.07	0.050
Diethylether	357	426	615	4540, 11740	0.02	0.116
1,4-Dioxan	355	433	620	5074, 12040	0.03	0.143
Tetrahydrofuran	361	449	683	5400, 13060	0.02	0.505
Dichlormethan	362	471	719	6370, 13716	<0.01	1.083
Aceton	360	470	763	6480, 14660	<0.01	1.840

[a] Aufgenommen bei $T = 298$ K, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5}$ M. $\lambda_{exc} = \lambda_{max,exc}$.

[b] $\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda_{max,Abs}} - \frac{1}{\lambda_{max,Em}}$. [c] Lösungen wurde vor Bestimmung der Φ_F nicht entgast.

Wie auch Verbindung **4e** wird das Absorptionsverhalten nur schwach durch die Polarität des Lösungsmittels beeinflusst, wohingegen sich aus den Emissionsspektren eine ausgeprägte positive Solvatochromie ergibt (Abbildung 69).

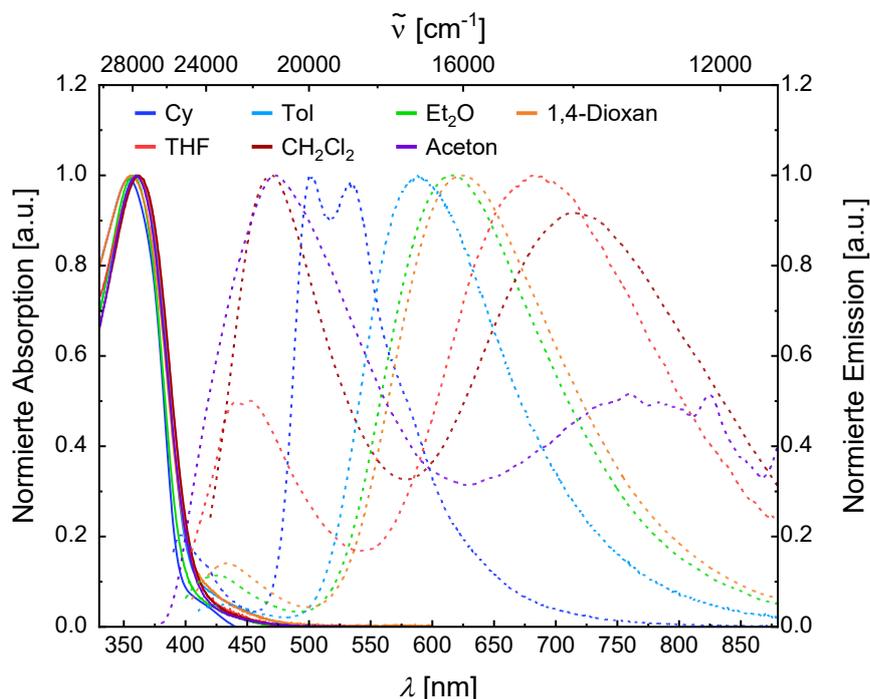


Abbildung 69: Vergleich der normierte Absorptions- (Aufgenommen bei $T = 298$ K, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5}$ M, durchgezogene Linien) und Emissionsspektren (Aufgenommen bei $T = 298$ K, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5}$ M, $\lambda_{exc} = \lambda_{max,abs}$, gestrichelte Linie) des 3,10-Diarylphenothiazins **4i** in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität.

Im unpolaren Cyclohexan liegt das Maximum der kurzwelligen Emissionsbande bei 396 nm und das langwellige Emissionsmaximum bei 500 nm, welches aufgrund der eng beieinander liegenden Schwingungsbanden eine deutliche Aufspaltung aufweist.

Im polaren Aceton liegen die Emissionsmaxima hingegen bei 470 bzw. 763 nm, woraus sich eine deutliche solvatochrome Verschiebung von 3980 (*SW*) und 6890 cm^{-1} (*LW*) ergibt. Besonders eindrucksvoll ist dabei die Verschiebung der langwelligen Emissionsbande in den Nahinfrarot-Spektralbereich.

Die Auftragungen der gemessenen Emissionsmaxima $\tilde{\nu}_{SW}$ und $\tilde{\nu}_{LW}$ gegen die empirischen Lösungsmittelparameter $E_T(30)$ liefern gute Korrelationen mit Bestimmtheitsmaßen von $R^2 = 0.933$ (*SW*) und 0.922 (*LW*), wobei die ausgeprägtere Steigung bei der Korrelation der langwelligen Emissionsmaxima darauf schließen lässt, dass die *intra*-Konformation sensitiver gegenüber der Polarität des Lösungsmittels ist (Abbildung 70).

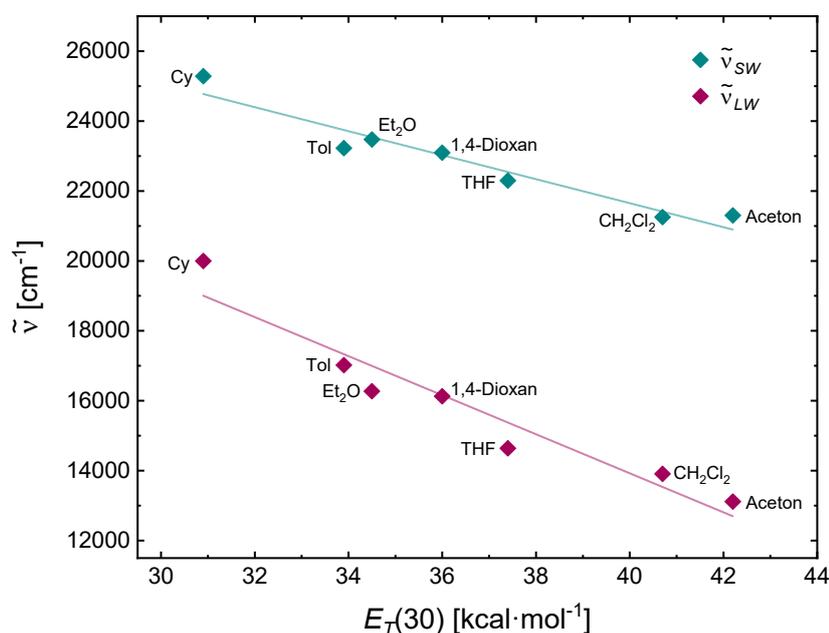


Abbildung 70: Auftragung der Emissionsmaxima $\tilde{\nu}_{SW}$ und $\tilde{\nu}_{LW}$ in verschiedenen Lösungsmitteln des 3,10-Diarylphenothiazins **4i** gegen die empirischen Lösungsmittelparameter $E_T(30)$ ($\Delta\tilde{\nu}_{SW} = -343 \text{ cm}^{-1} \cdot E_T(30) + 35381 \text{ cm}^{-1}$ ($R^2 = 0.933$); $\Delta\tilde{\nu}_{LW} = -558 \text{ cm}^{-1} \cdot E_T(30) + 36260 \text{ cm}^{-1}$ ($R^2 = 0.922$)).

Nach der *Lippert-Mataga*-Methode korrelieren die *Stokes*-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}_{SW}$ und $\Delta\tilde{\nu}_{LW}$ jedoch zunächst nur schlecht mit der lösungsmittelspezifischen Orientierungspolarisierbarkeit Δf ($R^2 = 0.641$ (*SW*) bzw. 0.731 (*LW*)). Bei genauerer Betrachtung weichen dabei systematisch die *Stokes*-Verschiebungen in Toluol und 1,4-Dioxan von dem angedeuteten Trend ab. So bilden sich in Toluol vermutlich π -Komplexe, wohingegen die Polarität von 1,4-Dioxan bei der Bestimmung der lösungsmittelspezifischen Orientierungspolarisierbarkeit Δf deutlich unterschätzt wird. Zur Berechnung der Änderung des Dipolmoments mithilfe des *Lippert-Mataga*-Plots wurde daher auf die Auftragung dieser beiden lösungsmittelspezifischen Messwerte verzichtet, wodurch eine deutlich bessere Korrelation ($R^2 = 0.916$ (*SW*) bzw. 0.987 (*LW*)) erzielt werden konnte (Abbildung 71). Mit den abgeschätzten *Onsager*-Radien von 6.64 Å für das *extra*-Konformer und 6.81 Å für das *intra*-Konformer ergeben sich für die Änderungen der Dipolmomente Werte von 20.8 und 28.9 D.

Erwartungsgemäß ist die die Änderung des Dipolmoments vom Grundzustand in den angeregten Zustand bei dem *intra*-Konformer größer als bei dem *extra*-Konformer. Außerdem bestätigt sich der größere CT-Charakter des längstwelligeren elektronischen Übergangs gegenüber dem 3,10-Diarylphenothiazin **4e**, auf den bereits die Analyse der Absorptionsspektren hinwies.

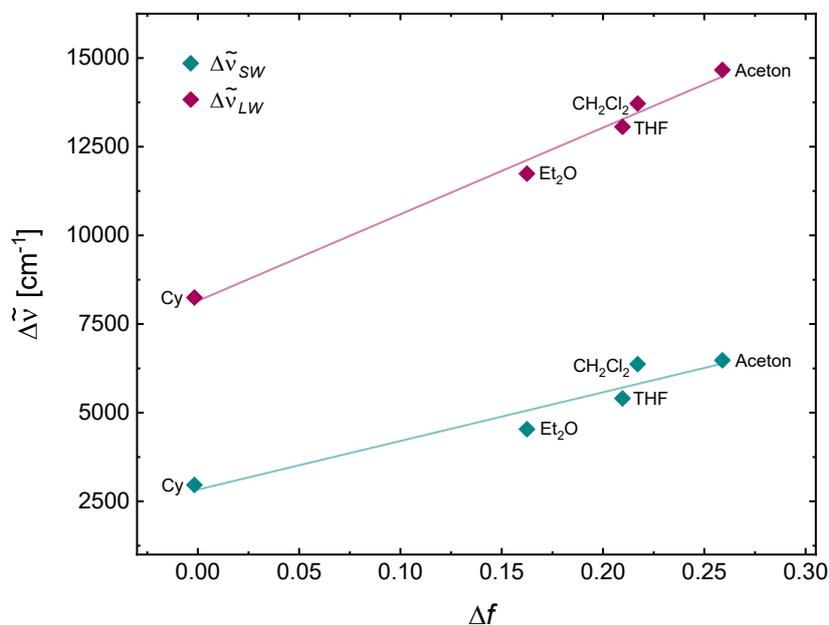


Abbildung 71: Auftragung der experimentell bestimmten Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_{SW}$ und $\Delta\tilde{\nu}_{LW}$ in verschiedenen Lösungsmitteln des 3,10-Diarylphenothiazins **4i** gegen die Orientierungspolarisierbarkeit Δf ($\Delta\tilde{\nu}_{SW} = 13723 \text{ cm}^{-1} \cdot \Delta f + 2827 \text{ cm}^{-1}$ ($R^2 = 0.912$); $\Delta\tilde{\nu}_{LW} = 24423 \text{ cm}^{-1} \cdot \Delta f + 8150 \text{ cm}^{-1}$ ($R^2 = 0.987$)).

Darüber hinaus zeigen die Untersuchungen der Lösungsmittelabhängigkeit, dass die Polarität des Lösungsmittels ebenso Einfluss auf das Verhältnis der Intensitäten zwischen der *LW*- und *SW*-Emissionsbande I_{SW}/I_{LW} sowie auf die Höhe der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F nimmt (Tabelle 13). So nimmt die Emissionsintensität des *intra*-Konformers mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels im Vergleich zu der des *extra*-Konformers deutlich ab. Die höchste Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F wird in Toluol erreicht ($\Phi_F = 0.07$), während sich mit steigender Polarität signifikant niedrigere Werte ergeben. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_F nicht in entgasten Lösungsmitteln ermittelt wurden. Durch die Anwesenheit von Sauerstoff wird die Emissionsintensität der *LW*-Emissionsbande, welche ein TADF-Verhalten zeigt, deutlich abgesenkt. Während die Anwesenheit von Sauerstoff keinen Einfluss auf die Intensität der *SW*-Emissionsbande hat, steigt die Emissionsintensität der *LW*-Emissionsbande in Toluol durch das Entgasen mit Stickstoff um 30 % an und die kombinierte Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F erhöht sich auf 12 % (Abbildung 72).

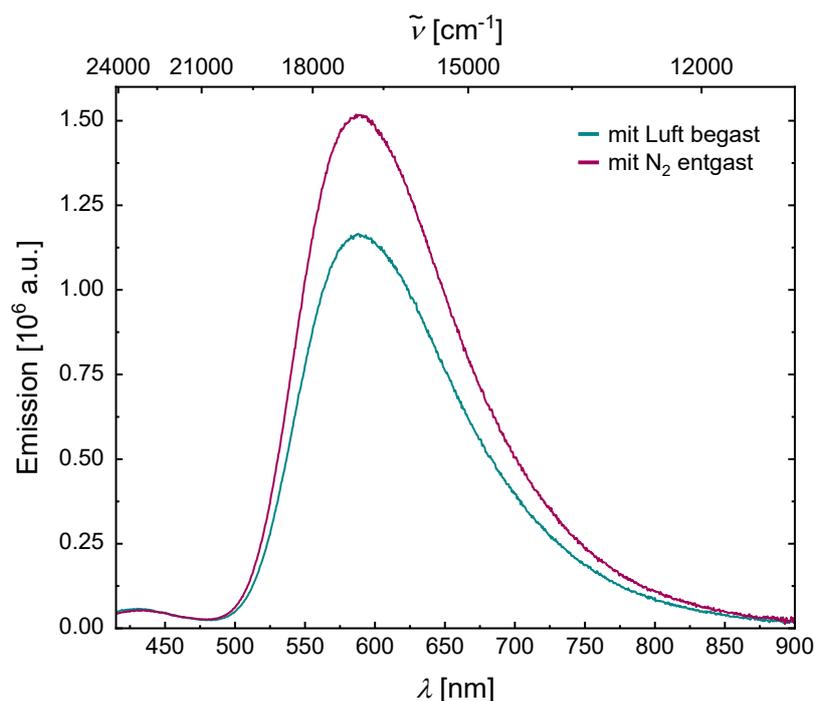


Abbildung 72: Emissionsspektren des 3,10-Diarylphenothiazins **4i** in entgastem (lila) und mit Luft gesättigtem (türkis) Toluol (aufgenommen bei $T = 298 \text{ K}$, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5} \text{ M}$, $\lambda_{exc} = 396 \text{ nm}$)

Darüber hinaus ist intramolekulare Bewegung, die zu TICT-Zuständen führt, ein bekannter Prozess zur Löschung der Fluoreszenz in Lösungsmitteln.^[328] Durch das Einbetten von Fluorophoren in eine starre Polymermatrix kann die intramolekulare Rotation während der Lebensdauer des angeregten Zustands eingeschränkt werden und somit der Einfluss des umgebenden Mediums genauer untersucht werden. Aus diesem Grund wurden Filme aus Polymethylmethacrylat (PMMA) hergestellt, die jeweils ein Gewichtsprozent der Chromophore **4e** und **4i** enthielten. So ändert sich das Emissionsverhalten der 3,10-Diarylphenothiazine **4e** und **4i** im PMMA-Film deutlich im Vergleich zur Emission in mäßig polaren Lösungsmitteln (Abbildung 73). In Ethylacetat liegt das kurzwellige Emissionsmaximum der Verbindung **4e** bei 404 nm und das langwellige Emissionsmaximum bei 562 nm, während im Emissionsspektrum des PMMA-Films lediglich eine Emissionsbande bei 477 nm zu beobachten ist. Das kurzwellige Emissionsmaximum kann hingegen nur als schwache Schulter bei 380 nm detektiert werden. Bei Verbindung **4i** bleibt die duale Emission mit Maxima von 435 und 552 nm auch im PMMA-Film erhalten, jedoch kommt es zu einer Veränderung von I_{SW}/I_{LW} . So nimmt die Emissionsintensität der kurzwelligen Bande durch die Einschränkung der intramolekularen Bewegung im Vergleich zu der Emissionsintensität der langwelligen Bande deutlich ab. Darüber hinaus zeigt die *LW*-Bande im Gegensatz zur *SW*-Bande eine deutlich ausgeprägtere Empfindlichkeit gegenüber der Art des Medium, welche zu einer hypsochromen Verschiebung der Emissionsbanden von 720 cm^{-1} (*SW*) und 3470 cm^{-1} (*LW*) im Vergleich zur Emission in Tetrahydrofuran führt.

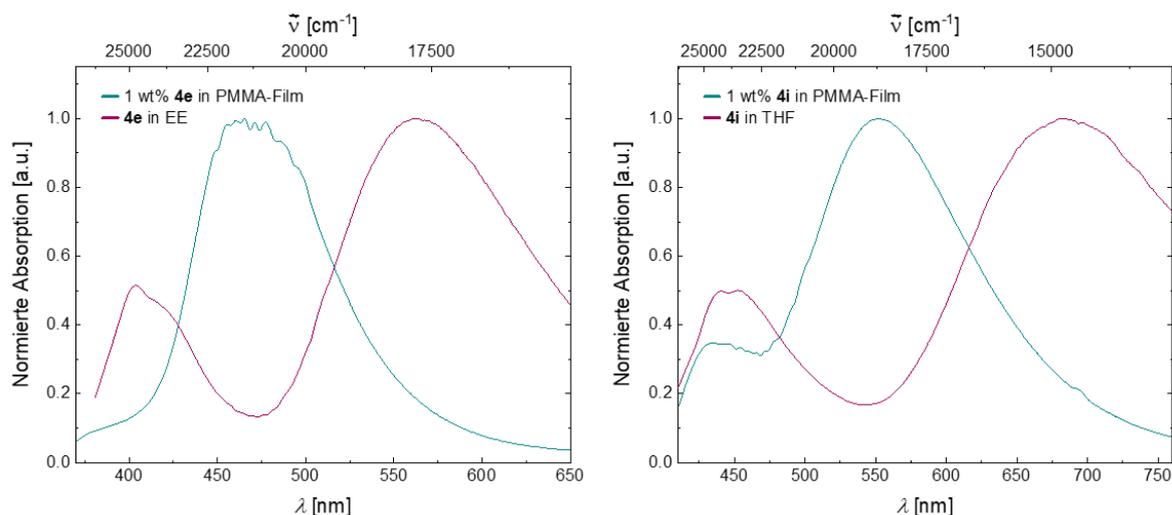


Abbildung 73: Vergleich der normierten der normierten Emissionsspektren im PMMA-Film (aufgenommen bei $T = 298$ K, $\omega = 1$ %) und in Lösung (aufgenommen bei $T = 298$ K, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5}$ M) der 3,10-Diarylphenothiazine **4e** (links) und **4i** (rechts) ($\lambda_{exc} = 360$ nm (**4e**), 380 nm (**4i**)).

Die deutliche Blauverschiebung der Emissionsbande im PMMA-Film resultiert dabei aus der Einschränkung der Rotation der Fluorophore während der Lebensdauer im angeregten Zustand. Darüber hinaus würde durch die Einbettung der Farbstoffmoleküle in die Polymermatrix auch der in Kapitel 3.5.5 vermutete Konformationswechsel im angeregten Zustand unterbunden werden. Insbesondere bei Verbindung **4e** ändert sich das Verhältnis der Intensitäten der *SW*- und *LW*-Emissionsbanden I_{SW}/I_{LW} drastisch, obwohl die Umgebung innerhalb des PMMA-Films eine ähnliche Polarität wie Ethylacetat aufweist. Dies legt die Vermutung nahe, dass der Ursprung der *SW*-Bande durch einen indirekten Weg (Konformationswechsel im angeregten Zustand) über die LE-Anregung des *intra*-Konformers erfolgt.

Durch das Bedampfen des PMMA-Films von Verbindung **4i** mit Trifluoressigsäure (TFA) kann darüber hinaus ein weiterer photophysikalischer Effekt beobachtet werden (Abbildung 74). Durch die Protonierung des 3,10-Diarylphenothiazins **4i** konnte eine Veränderung der Fluoreszenz im PMMA-Film beobachtet werden. Das Bedampfen des PMMA-Films mit TFA führt zu einer hypsochromen Verschiebung der *SW*-Bande ($\Delta\tilde{\nu} = 540$ cm⁻¹), während sich das Emissionsmaximum der *LW*-Bande bathochrom zu 582 nm verschiebt ($\Delta\tilde{\nu} = 930$ cm⁻¹).

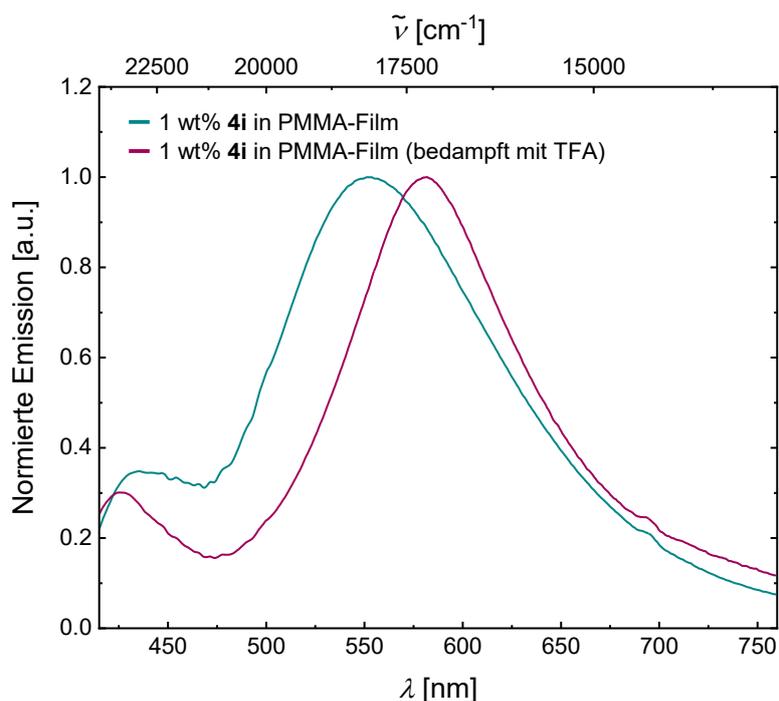


Abbildung 74: Acidochromie des 3,10-Diarylphenothiazins **4i** im PMMA-Film ((aufgenommen bei $T = 298$ K, $\omega = 1$ %; Protonierung durch TFA-Dampf).

Der Effekt der Halochromie auf die photophysikalischen Eigenschaften wurde zusätzlich anhand eines Protonierungsexperiments in Dichlormethan genauer untersucht. Als Protonierungsquelle diente dabei ebenfalls Trifluoressigsäure, da diese als starke Säure vollständig dissoziiert und in organischen Lösungsmitteln löslich ist. Die Protonierung der Verbindung **4i** lässt sich dabei anhand eines Farbumschlags von gelb nach rot augenscheinlich verfolgen, der mit einer Löschung der Fluoreszenz einhergeht (Abbildung 75). Durch anschließende Zugabe von Triethylamin kann die protonierte Spezies **4i+H⁺** reversibel in die nicht protonierte Spezies übergeführt werden.

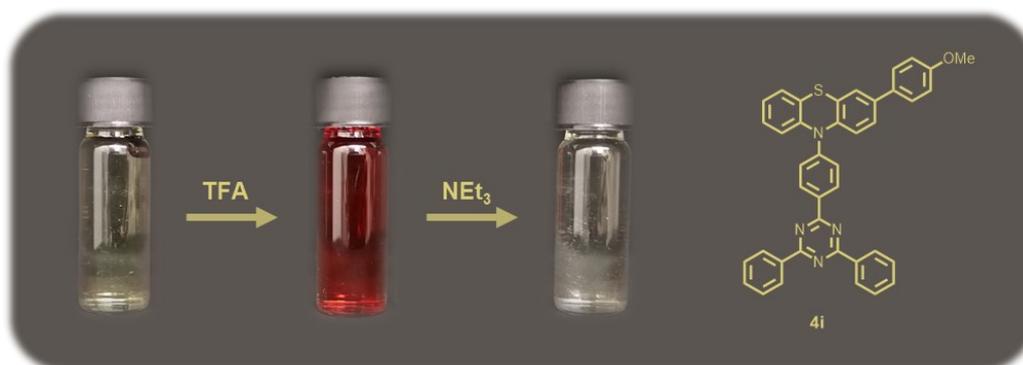


Abbildung 75: Absorptionsverhalten des 3,10-Diarylphenothiazins **4i** in Abhängigkeit des pH-Werts (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 298$ K, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5}$ M, Protonierung mit Trifluoressigsäure, Deprotonierung mit Triethylamin).

Die Bestimmung des pK_s -Werts der konjugierten Base von Verbindung **4i** kann mithilfe von Titrationsexperimenten erfolgen (Abbildung 76). Dabei wurde bei gleichbleibender Chromophorkonzentration der pH -Wert kontinuierlich durch die sukzessive Zugabe von TFA von 2.17 auf 1.41 gesenkt und die entsprechenden Absorptionsspektren aufgenommen.

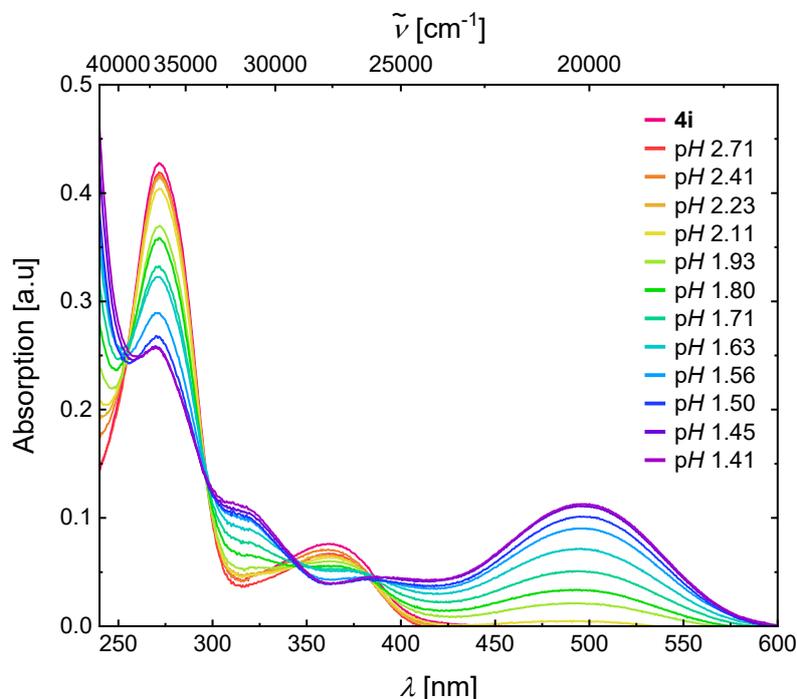


Abbildung 76: Absorptionsspektren des 3,10-Diarylphenothiazins **4i** unter Zugabe von unterschiedlichen Konzentrationen an TFA (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 298 \text{ K}$, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5} \text{ M}$).

Durch die sukzessive Zugabe von TFA verringert sich die Intensität der Absorptionsmaxima bei 272 sowie 363 nm und zwei bathochrome verschobene Maxima bei 314 und 496 nm entstehen, welche der protonierten Spezies $\mathbf{4i+H}^+$ zugeordnet werden können. Die deutlich erkennbaren isobestischen Punkte deuten auf ein assoziatives Gleichgewicht ohne Zwischenstufen zwischen der nicht-protonierten **4i** und protonierten Spezies $\mathbf{4i+H}^+$ hin. Durch die Auftragung der Intensitäten der charakteristischen Absorptionsmaxima der unprotonierten und protonierten Form gegen den pH -Wert kann aus dem Wendepunkt der Kurven der pK_s -Wert bestimmt werden. Für das 3,10-Diarylphenothiazin **4i** konnte mit Hilfe dieser Methode ein pK_s -Wert von 1.70 ermittelt werden.

Neben der ausgeprägten Solvatochromie weisen die 3,10-Diarylphenothiazine **4e** und **4i** in Lösung ebenfalls ein thermochromes Verhalten auf. Bereits in Reagenzglasstudien konnte festgestellt werden, dass die Temperatur einen starken Einfluss auf Emissionsfarbe ausübt (Abbildung 77).

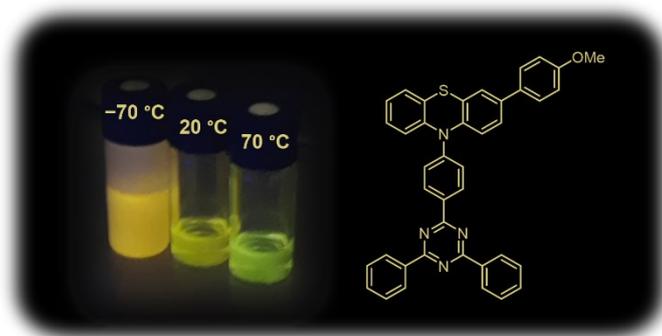


Abbildung 77: Emissionsverhalten des 3,10-Diarylphenothiazins **4i** in Abhängigkeit der Temperatur (aufgenommen in Toluol, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5}$ M, $\lambda_{exc} = 365$ nm).

Dabei lässt sich eine deutliche Blauverschiebung der Emission mit steigender Temperatur erkennen. Um diesen Effekt zu quantifizieren, wurden die Emissionseigenschaften der 3,10-Diarylphenothiazine **4e** und **4i** in entgastem Toluol bei verschiedenen Temperaturen näher untersucht. Die Emissionsspektren der 3,10-Diarylphenothiazine **4e** und **4i** in Abhängigkeit der Temperatur zeigen deutlich, dass die langwellige Emissionsbande mit steigender Temperatur hypsochrom verschoben wird, während die kurzwellige Emissionsbande keine Sensitivität gegenüber der Temperatur aufweist (Abbildung 78).

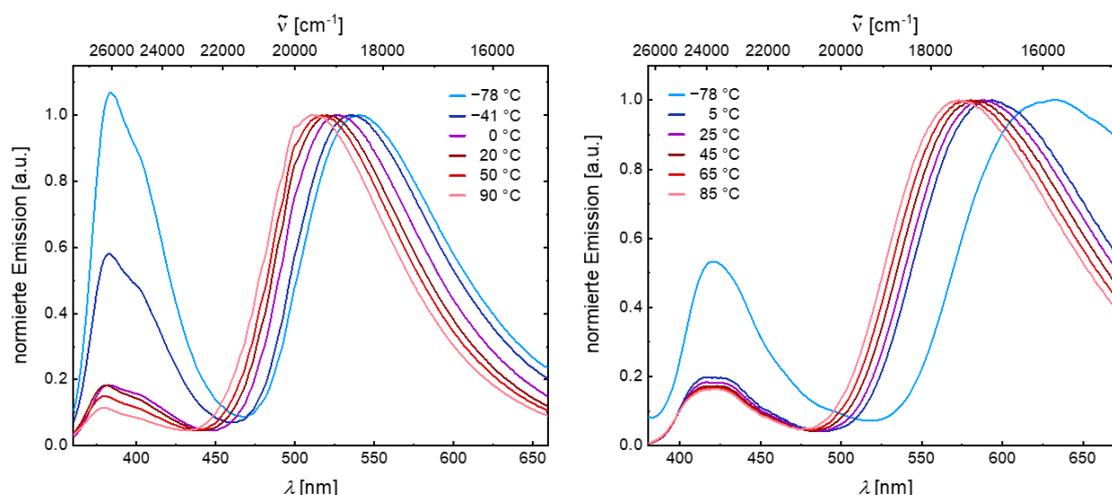


Abbildung 78: Vergleich der normierten Emissionsspektren der 3,10-Diarylphenothiazine **4e** (links) und **4i** (rechts) in Abhängigkeit der Temperatur (aufgenommen in Toluol, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5}$ M, $\lambda_{exc} = 340$ nm (**4e**), 360 nm (**4i**),

Durch die Temperaturänderung konnten die langwelligen Emissionsmaxima über einen relativ breiten Energiebereich von 0.14 (**4e**) bzw. 0.20 eV (**4i**) variiert werden. Die deutliche bathochrome Verschiebung bei niedrigen Temperaturen legt die Vermutung nahe, dass immer mehr Photonen aus Phosphoreszenzprozessen Teil des Spektrums sind (Abbildung 79, links). Neben der Lage des langwelligen Emissionsmaximums wird auch das Verhältnis der Intensität der beiden Emissionsbanden I_{SW}/I_{LW} durch die Temperatur beeinflusst. So nimmt die Intensität des *SW*-Emissionsmaximums mit steigender Temperatur des Lösungsgemischs deutlich ab und geht mit einer Zunahme der *LW*-Emission einher (Abbildung 79, rechts).

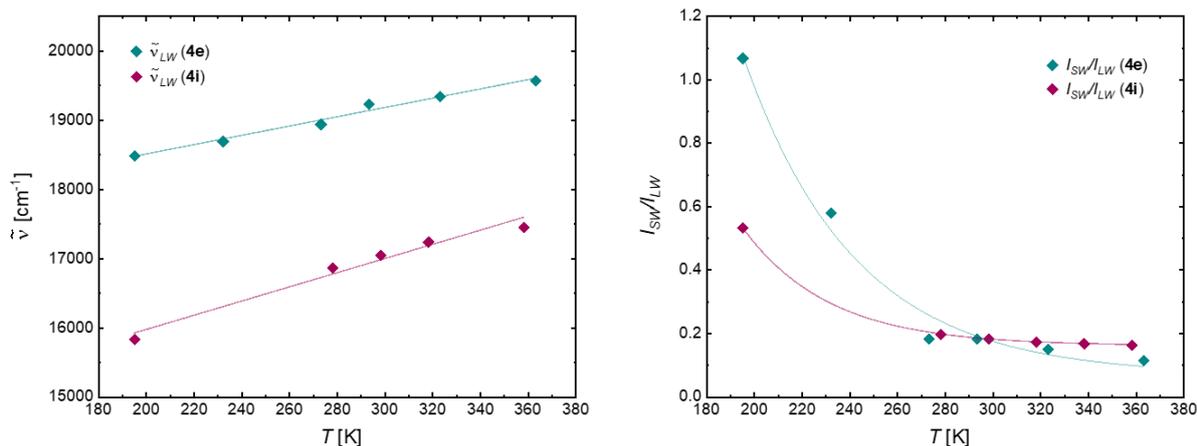


Abbildung 79: Links: Auftragung der Emissionsmaxima $\tilde{\nu}_{LW}$ der 3,10-Diarylphenothiazine **4e** (türkis) und **4i** (lila) gegen die Temperatur T (**4e**: $\tilde{\nu}_{LW} = 6.71 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot T + 17163 \text{ cm}^{-1}$ ($R^2 = 0.972$); **4i**: $\tilde{\nu}_{LW} = 10.3 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot T + 13919 \text{ cm}^{-1}$ ($R^2 = 0.972$)); Rechts: Auftragung der Emissionsmaxima $\tilde{\nu}_{LW}$ der 3,10-Diarylphenothiazine **4e** (türkis) und **4i** (lila) gegen die Temperatur T (**4e**: $I_{SW}/I_{LW} = 66.9 \cdot e^{-\frac{T}{46.6\text{K}}} + 0.08$ ($R^2 = 0.989$); **4i**: $I_{SW}/I_{LW} = 82.9 \cdot e^{-\frac{T}{36.1\text{K}}} + 0.16$ ($R^2 = 1$)).

Das entsprechende Verhältnis von I_{SW} zu I_{LW} kann anhand der Amplituden der Emissionsbanden bestimmt werden und nimmt exponentiell mit der Temperatur ab. Dieses dynamische Verhalten ist auf den Mechanismus der konformativen Heterogenität der Systeme zurückzuführen, wobei verschiedene Effekte zusammenspielen. So hat die Temperaturveränderung einen direkten Einfluss auf die Gleichgewichtskonstanten $K_{extra-intra}$ für die Umwandlung des *extra*- in das *intra*-Konformer im Grundzustand zur Folge. Bei einer Temperaturerhöhung wird das Konformerengleichgewicht im Grundzustand auf Seite der *intra*-Konformation verschoben. Darüber hinaus wird der Besetzungsgrad der einzelnen angeregten Zustände durch die thermische Energie des Systems bestimmt.

Bei hohen Temperaturen wird zum einen das rISC zwischen dem S_1 - und T_1 -Zustand der *intra*-Konformation erhöht und zum anderen vermutlich auch der Konformationswechsel im angeregten Zustand begünstigt. Ein Zusammenspiel der verschiedenen Faktoren führt schließlich zu deutlich höheren I_{SW}/I_{LW} -Werten bei niedrigen Temperaturen. Dieser große dynamische Bereich ermöglicht zuverlässige Temperaturbestimmungen.

Beim Abkühlen der Toluollösung auf 77 K werden im starren Glaszustand die intramolekularen Bewegungen vollkommen eingeschränkt, was erneut einer Veränderung des Emissionsverhalten mit sich bringt (Abbildung 80). So findet im starren Glaszustand keine konformative Gleichgewichtseinstellung statt und das Emissionsverhalten wird lediglich durch die *extra*-Konformation geprägt. Das Lumineszenzspektren der Verbindung **4e** und **4i** zeigen bei 77 K jedoch ebenfalls eine duale Emission bestehend aus einer Fluoreszenz- ($\lambda_{Fl} = 378$ (**4e**) bzw. 412 nm (**4i**)) und einer Phosphoreszenzbande ($\lambda_{Ph} = 531$ (**4e**) bzw. 412 nm (**4i**)).

Dabei sprechen für das Vorliegen von Phosphoreszenz sowohl die bathochrome Verschiebungen der *LW*-Emissionsbande als auch die die Lebensdauern von 0.62 (**4e**) und 0.88 s (**4i**). Aus dem Unterschied zwischen den Anfängen der Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren konnte darüber hinaus Energiedifferenz zwischen dem S_1 - und T_1 -Zustand ΔE_{ST} bestimmt werden. Die relativ großen ΔE_{ST} -Werte von 0.77 (**4e**) und 0.47 eV (**4i**) stehen dabei im Einklang mit den bisherigen Ergebnissen, die eine ineffiziente TADF für das *extra*-Konformer postulieren.

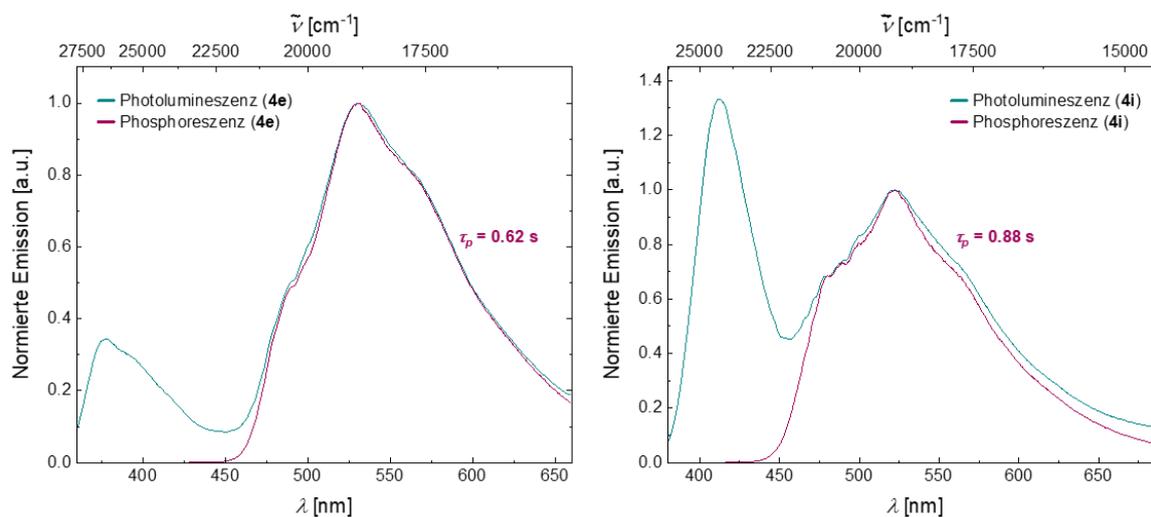


Abbildung 80: Photolumineszenz- (türkis) und Phosphoreszenzspektren (lila) sowie Phosphoreszenz-lebensdauern τ_p der 3,10-Diarylphenothiazine **4e** (links) und **4i** (rechts) (aufgenommen in Toluol bei $T = 77$ K, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5}$ M, $\lambda_{exc} = 340$ nm (**4e**), 360 nm (**4i**)).

3.5.6.3.2 Mechanolumineszenz der 3,10-Diarylphenothiazine **4e** und **4i**

Fluoreszierende nicht-planare π -konjugierte Verbindungen können wie bereits beschrieben aufgrund ihrer möglichen lockeren Packungsstruktur potentielle Kandidaten für mechanochrome Materialien sein.^[329] Die fehlende Planarität und Verdrillung der 3,10-Diarylphenothiazine **4e** und **4i** führen zu einer ausgeprägten Emission im Festkörper, die durch externe Stimuli (Wärme, Behandlung mit Lösungsmitteln, mechanische Kraft) eine signifikante Änderung der Fluoreszenzfarbe aufweist (Abbildung 81).

Dieses mechanochrome Lumineszenzverhalten ist dabei auf Konformationsänderung der Phenothiazinderivate durch mechanische Reize zurückzuführen und soll im Folgenden anhand der Festkörperfluoreszenzspektren genauer diskutiert werden.^[324]



Abbildung 81: Emissionsverhalten des 3,10-Diarylphenothiazins **4i** vor (links) und nach (rechts) Einwirken von äußeren Kräften ($\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$).

Die nicht behandelten (mikro-)kristallinen Feststoffe der 3,10-Diarylphenothiazine **4e** und **4i**, die durch die Umkristallisation aus *n*-Hexan/Aceton erhalten werden konnten, zeigen unter UV-Bestrahlung augenscheinlich eine blau-weiße Fluoreszenz. In den stationären Festkörperfluoreszenzspektren weisen diese unbehandelten Feststoffe eine duale Emission auf, die sich zum einen aus einer intensiven Emissionsbande bei 389 (**4e**) bzw. 451 nm (**4i**) und einer schwächeren Schulterbande bei 517 (**4e**) bzw. 559 nm (**4i**) zusammensetzt (Abbildung 82 und 83, links). Unter mechanischer Krafteinwirkung in Form von Mörsern wird die Emissionsfarbe bathochrom verschoben und die gemahlene Feststoffe weisen unter UV-Bestrahlung augenscheinlich eine grüne (**4e**) bzw. grüngelbe (**4i**) Emission auf. Während sich die Lage der einzelnen Fluoreszenzbanden unter externen Stimuli nur geringfügig verschieben, verringert sich die Intensität der blau emittierenden Emissionsbande deutlich unter mechanischer Krafteinwirkung und die Verhältnisse zwischen der tiefblauen und der grüngelben Emissionsbande kehren sich um, was zu einer bemerkenswerten bathochromen Verschiebung des intensivsten Emissionsmaximums des gesamten Spektrums um 6400 (**4e**) bzw. 4300 cm^{-1} (**4i**) führt. Die gemörserten Feststoffe der 3,10-Diarylphenothiazine **4e** und **4i** zeigen im Vergleich zu den unbehandelten Formen ($\Phi_{Fl} = 0.02$ (**4e**), 0.15 (**4i**)) etwas höhere Fluoreszenzquantenausbeuten von 3 und 19 %.

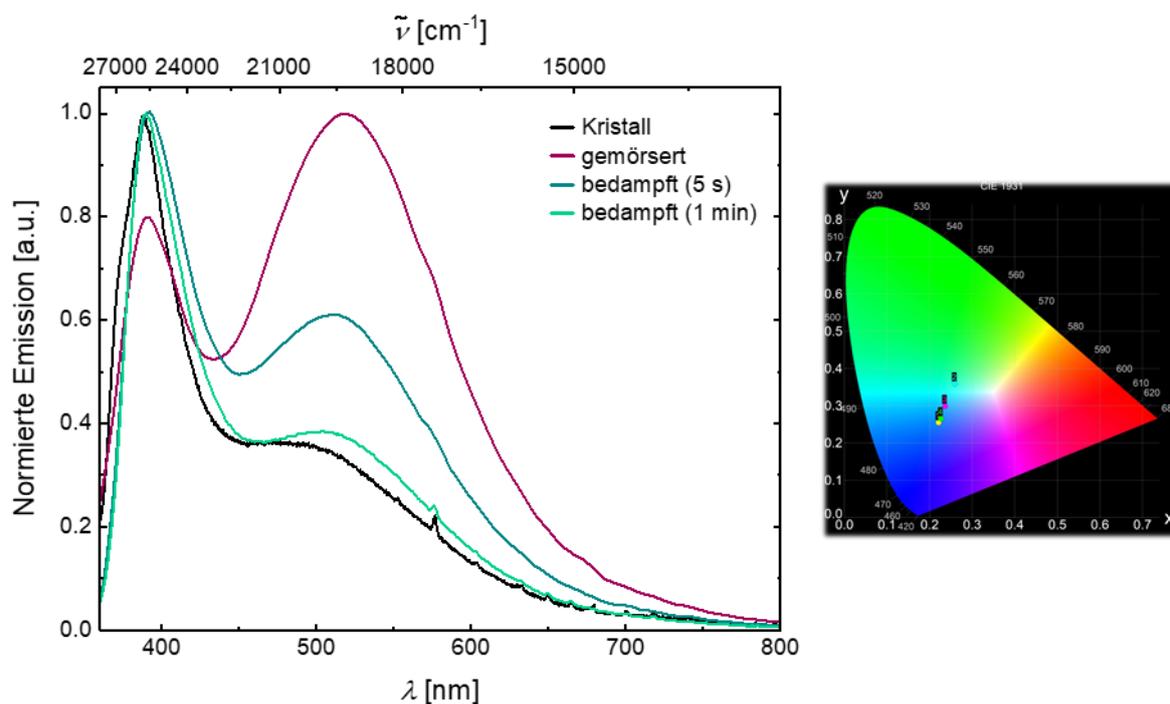


Abbildung 82: Links: Normierte Festkörperemissionsspektren des 3,10-Diarylphenothiazins **4e** in verschiedenen Festkörperzuständen ($\lambda_{exc} = 340$ nm); Rechts: Berechnete CIE-Koordinaten basierend auf den Festkörperemissionsspektren in verschiedenen Festkörperzuständen ($y = 2.74 \cdot x - 0.353$ ($R^2 = 0.996$ für $x \in [0.221; 0.260]$)).

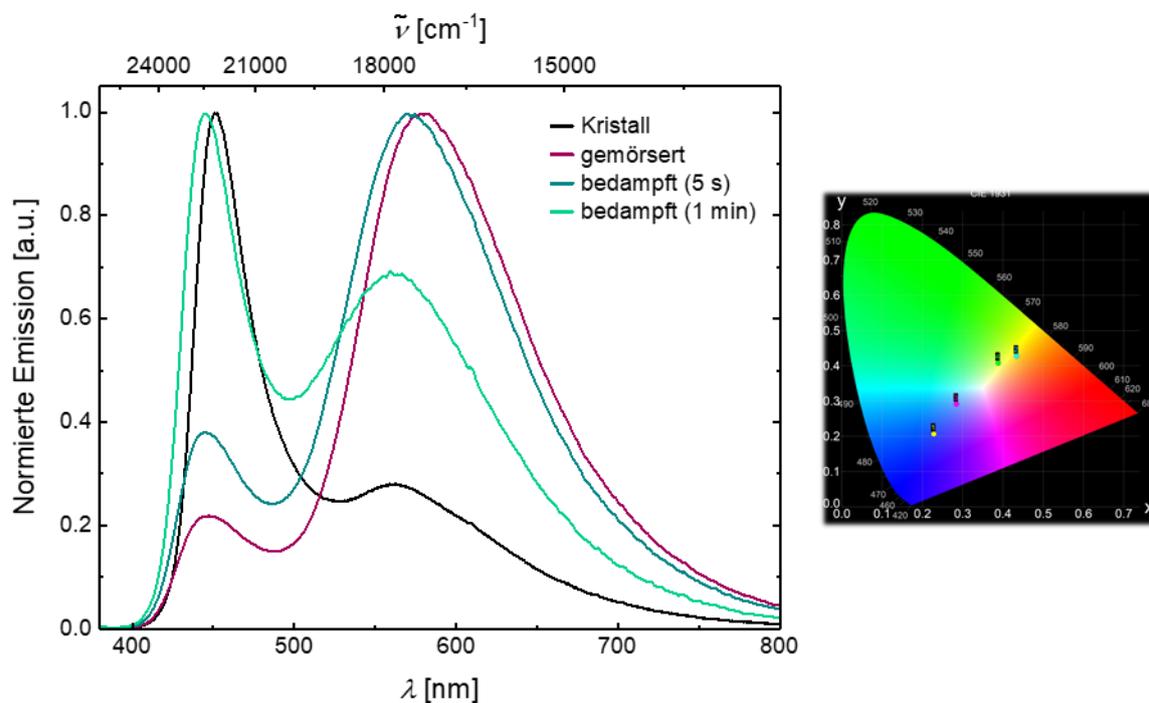


Abbildung 83: Links: Normierte Festkörperemissionsspektren des 3,10-Diarylphenothiazins **4i** in verschiedenen Festkörperzuständen ($\lambda_{exc} = 360$ nm); Rechts: Berechnete CIE-Koordinaten basierend auf den Festkörperemissionsspektren in verschiedenen Festkörperzuständen ($y = 1.09 \cdot x - 0.031$ ($R^2 = 0.977$ für $x \in [0.229; 0.434]$)).

In beiden Fällen kehrt die Lumineszenzfarbe der metastabilen Zustände zur blau-weißen Emission der stabilen Ausgangsform zurück, wenn die gemahlene Pulver mit Dichlormethandampf behandelt werden. Durch eine längere Bedampfungszeit kann somit eine vollständige Reversibilität erzielt werden. Die bedampften Feststoffe ändern ihre Fluoreszenzfarbe unter mechanischer Einwirkung erneut. Darüber hinaus konnte durch eine unterschiedliche Bedampfungszeit gezeigt werden, dass es sich dabei um eine dynamische Mechanolumineszenz handelt. Dieser Effekt kann ebenfalls durch unterschiedlich starke Krafteinwirkung bei der mechanischen Behandlung erreicht werden. Eine solche Fluoreszenzfarbumwandlung kann mehrfach wiederholt werden, was auf ein reversibles „bicolor-changing“ MCL-Verhalten hinweist.

Dieses dynamische und reversible „bicolor-changing“ MCL-Verhalten bietet die Möglichkeit, die Koordinaten der *Commission Internationale de l'Éclairage* (CIE) durch einen externen Stimulus einzustellen bzw. mit Hilfe einer linearen Regression vorherzusagen. Insbesondere die Regressionsgerade für die CIE-Koordinaten von Verbindung **4i** verdeutlicht, dass durch äußere Krafteinwirkung eine nahezu perfekte Weißlichtemission erzeugt werden kann, wodurch sich das 3,10-Diarylphenothiazin **4i** als vielversprechender potentieller Weißlichtemitter auszeichnet.

In weiteren Studien wurde die Kristallstrukturanalyse und Röntgenpulverdiffraktometrie (*powder X-ray diffraction*, PXRD) des 3,10-Diarylphenothiazins **4e** genutzt, um den Ursprung der dualen Emission genauer zu untersuchen. Das PXRD-Diagramm der unbehandelten Form zeigt aufgrund der kristallinen Beschaffenheit scharfe Beugungsspitzen, die nach dem Mörsern des Feststoffes verschwinden (Abbildung 84). Diese Beobachtung deutet auf einen Übergang in eine amorphe Phase hin. Das Bedampfen des gemahlene Pulvers mit Dichlormethan führt zur Wiederherstellung der ursprünglichen kristallinen Phase.

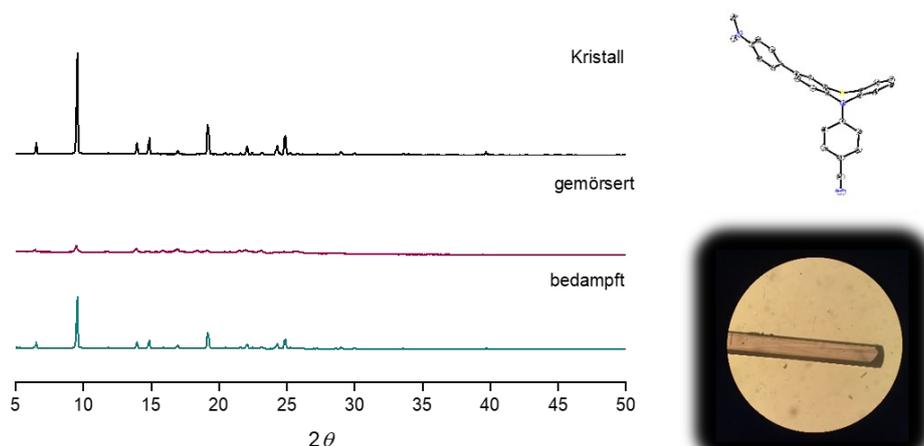


Abbildung 84: Links: PXRD-Diagramme des 3,10-Diarylphenothiazins **4e** in verschiedenen Zuständen; Rechts: Einkristallstrukturanalyse (oben) des 3,10-Diarylphenothiazins **4e** der kristallinen Form (unten).

Die Kristallstrukturanalyse des 3,10-Diarylphenothiazins **4e** zeigt, dass der kristalline, unbehandelte Feststoff bevorzugt in der *extra*-Konformation vorliegt und dementsprechend die dominante, blaue Emissionsbande dem *extra*-Konformer zugeschrieben werden kann. In Anbetracht der beschädigten intermolekularen Wechselwirkung nach dem starken Zerreiben konnte für den amorphen Zustand keine Einkristallstruktur erhalten werden, jedoch ist anzunehmen, dass die molekulare Konformation im amorphen Zustand der *intra*-Konformation entspricht. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den bisherigen Studien zu dem dynamischen, „*bicolor-changing*“ MCL-Verhalten von Phenothiazinen, welche darüber hinaus durch die Untersuchung der PL-Abklingdynamik auch tiefere Einblicke in die Art der emittierenden Spezies erzielen konnten.^[323-324] Während die PL-Zerfallskurven der energiereichen Emissionsbande durch einzelne Exponentialfunktionen mit kurzen Lebensdauern dargestellt werden konnten, traten bei den bathochrom verschobenen *LW*-Emissionsbanden auch Komponenten mit langer Lebensdauer in den PL-Zerfallskurven auf. Durch Übergänge zwischen kristallinen und amorphen Phasen kann somit ein kontrolliertes An- und Abschalten der TADF erreicht werden. Des Weiteren kann die Steigerung der Fluoreszenzquantenausbeute in der gemörserten Form auf die aktivierte verzögerte Fluoreszenz zurückgeführt werden, die es ermöglicht, dass sowohl Singulett- als auch Triplett-Exzitonen geerntet werden können. Des Weiteren kann dieser duale Emissionsmechanismus, bestehend aus der Verknüpfung von einer direkten Fluoreszenzbande und einer TADF-Bande, dazu genutzt werden diese Substanzklasse als mögliche Temperatursensoren einzusetzen.^[330] Eine Erhöhung der Temperatur beschleunigt das rISC und erhöht die relative Abundanz des *intra*-Konformers, was zu einer verstärkten langwelligen Emission führt. Diese ratiometrische Fluoreszenz kann als nützliches Prinzip zur Überwachung von Temperaturänderungen dienen.

3.5.6.3.3 Aggregationsinduzierte Emission der 3,10-Diarylphenothiazine **4e** und **4i**

Neben der morphologieabhängigen Fluoreszenz minimiert die nicht-planare Struktur der D-A-substituierten 3,10-Diarylphenothiazine auch die $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen und führt als Folge der Einschränkung der intramolekularen Bewegungen zu einer Verstärkung der Emission im aggregierten Zustand (AIEE, *aggregation-induced enhanced emission*). Diese aggregationsinduzierten Emissionseigenschaften wurden exemplarisch anhand der 3,10-Diarylphenothiazinen **4e** und **4i** mittels Emissionsspektroskopie näher untersucht.

Zur Untersuchung der AIE-Eigenschaften des 3,10-Diarylphenothiazins **4e** wurden DMSO/Wasser-Gemische mit unterschiedlichen Wasseranteilen (f_w) von 0 bis 95 % als Lösungsmittelsystem gewählt, wobei die Konzentration des AIEgens in den einzelnen Lösungsmittelgemischen konstant gehalten wurde (Abbildung 85). Aufgrund der guten Löslichkeit in Dimethylsulfoxid bei gleichzeitiger Unlöslichkeit in Wasser kann durch den konsequenten Anstieg von Wasser in DMSO die Bildung von Nanoaggregaten induziert werden.

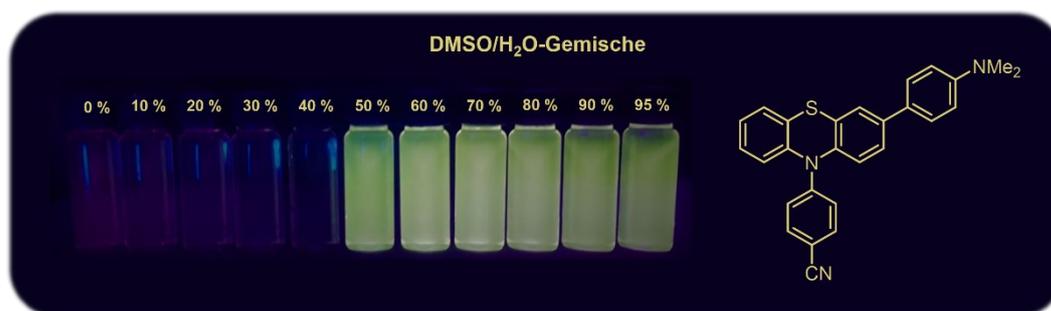


Abbildung 85: Emissionsverhalten des 3,10-Diarylphenothiazins **4e** in binären Lösungsmittelgemischen bestehend aus Dimethylsulfoxid und Wasser mit verschiedenen Wasseranteilen (f_w) (aufgenommen bei $T = 298$ K, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5}$ M, $\lambda_{exc} = 365$ nm).

Das 3,10-Diarylphenothiazin **4e** zeigt bei einem Wasseranteil unter 40 % eine schwache duale Emission mit Maxima von 416 und 632 nm, die augenscheinlich als sehr schwache orange Fluoreszenz wahrgenommen werden kann (Abbildung 86, links). Durch die Bildung von Aggregaten steigt die Emissionsintensität ab einem Wasseranteil von 50 % jedoch deutlich an. Interessanterweise zeigen die Aggregate eine deutliche grünelbe Emission mit lediglich einem Maximum bei 524 nm. Bei einem Wasseranteil von 70 % wird die höchste Fluoreszenz erreicht, die eine fast 30-fach stärkere Intensität als die ursprüngliche Intensität I_0 im reinen Dimethylsulfoxid ($f_w = 0$ %) aufweist (Abbildung 86, rechts). Bei höheren Wasseranteilen (d.h. 80 % und mehr) nimmt die Intensität wahrscheinlich aufgrund der Bildung größerer Aggregate wieder leicht ab.

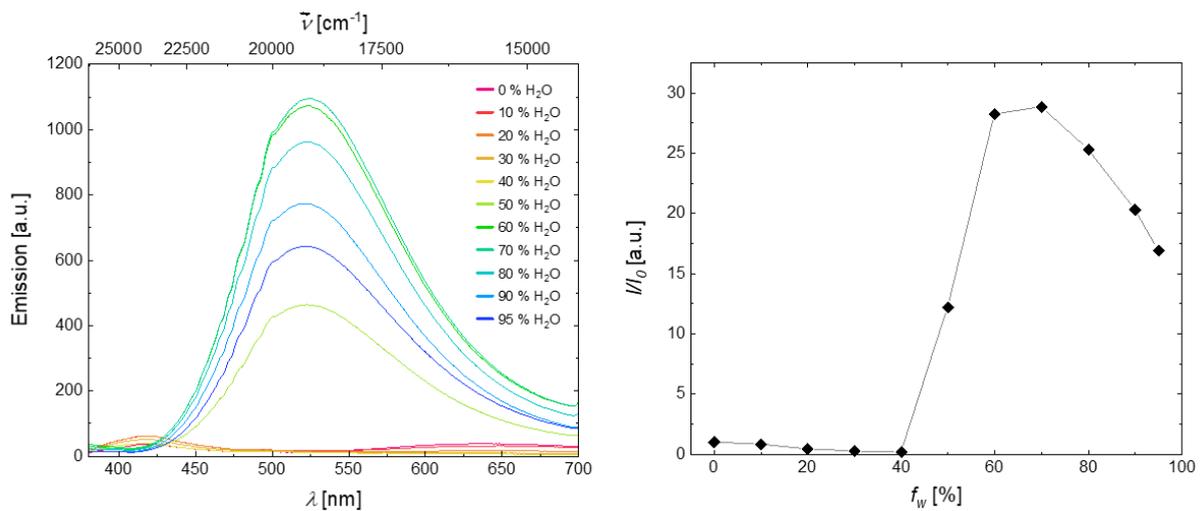


Abbildung 86: Links: Emissionsspektren des 3,10-Diarylphenothiazins **4e** in DMSO/Wasser-Gemischen bei unterschiedlichen Wasseranteilen f_w (aufgenommen bei $T = 298$ K, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5}$ M, $\lambda_{exc} = 360$ nm); Rechts: Auftragung des Fluoreszenzintensitätsverhältnisses I/I_0 gegen den Wasseranteil f_w .

Überraschenderweise ändert sich die Fluoreszenzfarbe der Lösungsmittelgemische über die Zeit von grünlich zu blau, wobei der Wechsel der Emissionsfarbe durch die Behandlung mit Ultraschallwellen beschleunigt werden kann. Ein Vergleich der spektroskopischen Daten zeigt eine deutliche Veränderung im Absorptions- und Emissionsverhalten.

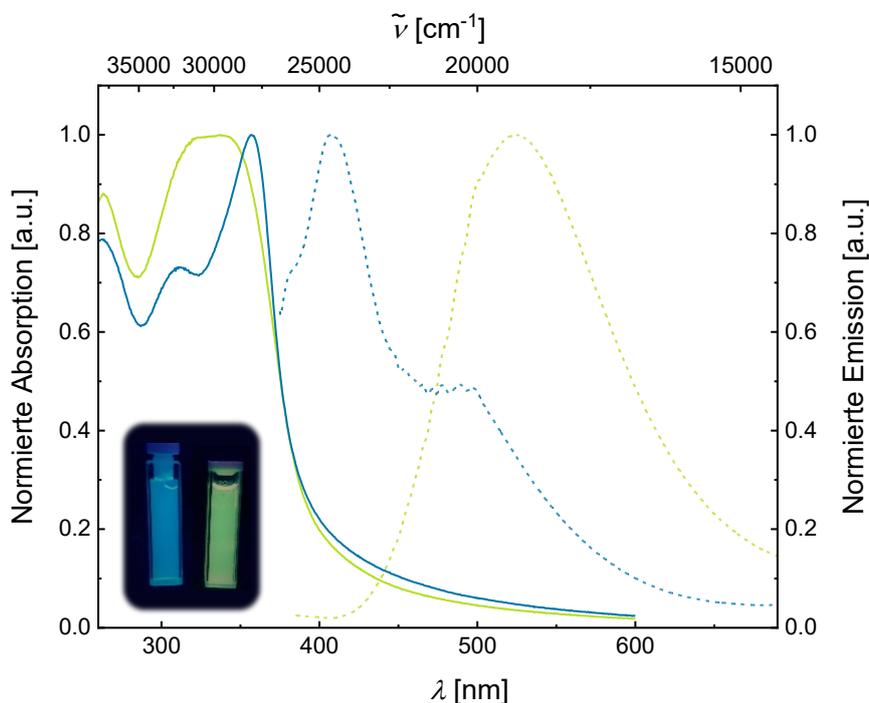


Abbildung 87: Normierte Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) des 3,10-Diarylphenothiazins **4e** vor (grünlich) und nach (blau) Behandlung mit Ultraschallwellen (aufgenommen in bei $T = 298$ K, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5}$ M, $f_w = 70$ %, $\lambda_{exc} = 360$ nm)

Nach Behandlung des DMSO/Wassergemisches ($f_w = 70\%$) mit Ultraschallwellen verschiebt sich das längstwellige Absorptionsmaximum bathochrom von 338 nach 357 nm. Durch diese externen Stimuli verschwindet die grüngelbe Fluoreszenz und eine tiefblaue Emission, die sich aus einer intensiven Emissionsbande bei 407 nm und einer Schulterbande bei 477 nm zusammensetzt, ist zu beobachten. Daraus ergibt sich eine bemerkenswerte hypsochrome Verschiebung des Emissionsmaximums um 5500 cm^{-1} . Die deutlichen Unterschiede in den photophysikalischen Eigenschaften lassen darauf schließen, dass sich das Aggregationsverhalten ändert und eine andere Art von Aggregaten entsteht. So bilden sich zunächst metastabile Aggregate, die eine grüngelbe Fluoreszenz aufweisen.

Der Vergleich mit den Fluoreszenzeigenschaften im Festkörper (Abbildung 82) sowie die Erkenntnisse aus Kapitel 3.5.6.3.1 legen die Vermutung nahe, dass die grüngelb emittierenden Aggregate in der *intra*-Konformation vorliegen. So können externe Stimuli offenbar nicht nur im Festkörper, sondern auch bei Aggregaten in binären Lösungsmittelgemischen ein Konformationswechsel induzieren. Diese Annahme kann durch das ähnliche Fluoreszenzverhalten des kristallinen Feststoffs, welcher in der *extra*-Konformation vorliegt, mit den blauen emittierenden Aggregaten untermauert werden. Die Vermutung könnte durch weitere Untersuchungen der Fluoreszenzlebensdauern bestärkt werden. So ist zu erwarten, dass die grüngelben fluoreszierenden Aggregate der *intra*-Konformation aufgrund des kleinen ΔE_{ST} -Wertes eine verzögerte Fluoreszenz aufweisen, die sich in einer kurzlebigen und langlebigen Komponente in der PL-Abklingkurve widerspiegeln würde.

Um die Änderung des Aggregationsverhaltens näher zu untersuchen, wurden alle DMSO/Wasser-Lösungsmittelgemische mit Ultraschallwellen behandelt, wodurch die Bildung der blau emittierenden Aggregate induziert werden sollte. Bei einem Wasseranteil unter 50 % führen externe Stimuli zu keiner Veränderung im Emissionsverhalten. Die Behandlung mit Ultraschallwellen führt ab einem Wasseranteil von 50 % zu einer Veränderung des Aggregationsverhaltens, die mit dem Auftreten einer strukturlosen, dualen Emission ($\lambda_{max,em} = 400$ und 478 nm) zusätzlich zur hypsochromen Verschiebung der Emission einhergeht (Abbildung 88, links). Die veränderte Aggregationsbildung führt zu einer deutlichen Erhöhung der Emissionsintensität um das 70-fache im Vergleich zu der ursprünglichen Intensität I_0 in reinem DMSO ($f_w = 0\%$). Ab einem Wasseranteil von 60 % kann zunächst ein leichter Rückgang der Intensität beobachtet werden, was vermutlich auf die Bildung von größeren Aggregaten zurückzuführen ist. Bei einem Wasseranteil von 80 % kommt es zu einer erheblichen Steigerung der Emissionsintensität (112-fache der ursprünglichen Intensität I_0) sowie einer erneuten Änderung im Emissionsverhalten (Abbildung 88, rechts).

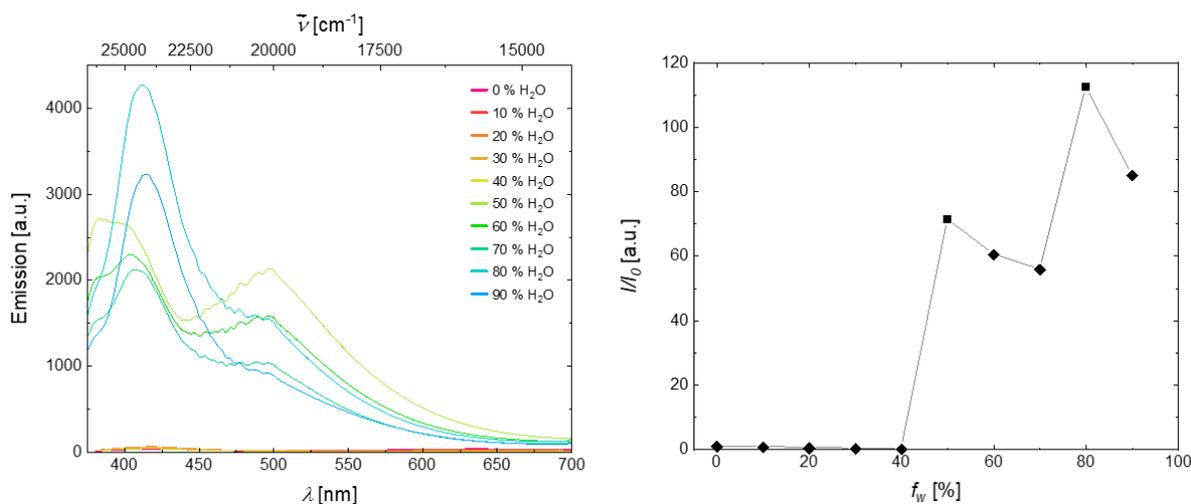


Abbildung 88: Links: Emissionsspektren des 3,10-Diarylphenothiazins **4e** in DMSO/Wasser-Gemischen bei unterschiedlichen Wasseranteilen f_w nach Behandlung mit Ultraschallwellen (aufgenommen bei $T = 298$ K, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5}$ M, $\lambda_{exc} = 360$ nm); Rechts: Auftragung des Fluoreszenzintensitätsverhältnisses I/I_0 nach Behandlung mit Ultraschallwellen gegen den Wasseranteil f_w .

Die Emissionsspektren der Lösungsmittelgemische mit höheren Wasseranteilen ($f_w = 80$ und 90 %) weisen ebenfalls eine duale Emission auf, die sich jedoch zum einen aus einer intensiven Emissionsbande bei 414 nm und einer schwächeren Schulterbande bei 476 nm zusammensetzt. Dies könnte auf die Bildung von zwei verschiedenen Arten von Aggregaten bei $f_w = 50$ und 80 % zurückzuführen sein.^[331] Neben der unterschiedlichen Größe der Aggregate könnte dabei auch die kristallinduzierte Emissionsverstärkung (CIEE, *crystal-induced emission enhancement*) eine entscheidende Rolle spielen. Um das Aggregationsverhalten vollständig aufzuklären, ist jedoch die Bestimmung der Partikelgröße mittels dynamischer Lichtstreuung und Transmissionselektronenmikroskopie unerlässlich. Dennoch kann anhand der ersten Studien bereits ein äußerst interessantes Aggregationsverhalten, welches sowohl eine Morphologie- sowie Partikelgrößenabhängigkeit vermuten lässt, beobachtet werden.

Interessanterweise kann der Wechsel der Fluoreszenzfarbe bei dem DMSO/Wasser-Lösungsmittelgemischen ($f_w = 95$ %) trotz längerer Behandlung (> 2 h) nicht herbeigeführt werden. Die verschiedenen Aggregate weisen demnach eine unterschiedliche Stabilität auf, welche vom Verhältnis der beiden Lösungsmittel abhängt. Während bei hohem Wasseranteil ($f_w \geq 90$ %) die grüngelb fluoreszierenden Aggregate eine Langzeitstabilität aufweisen, sind bei geringen Wasseranteilen ($f_w = 50$ – 60 %) die blau emittierenden Aggregate langfristig stabil, wobei die Emissionsintensität nach etwa 16 Stunden geringfügig sinkt. (Abbildung 89). Bei den anderen Lösungsmittelverhältnissen ($f_w = 70$ – 80 %) tritt über die Zeit zunächst eine Veränderung der Emissionsfarbe und anschließend die Bildung von größeren Partikeln ein, die letztendlich als Niederschlag ausfallen.

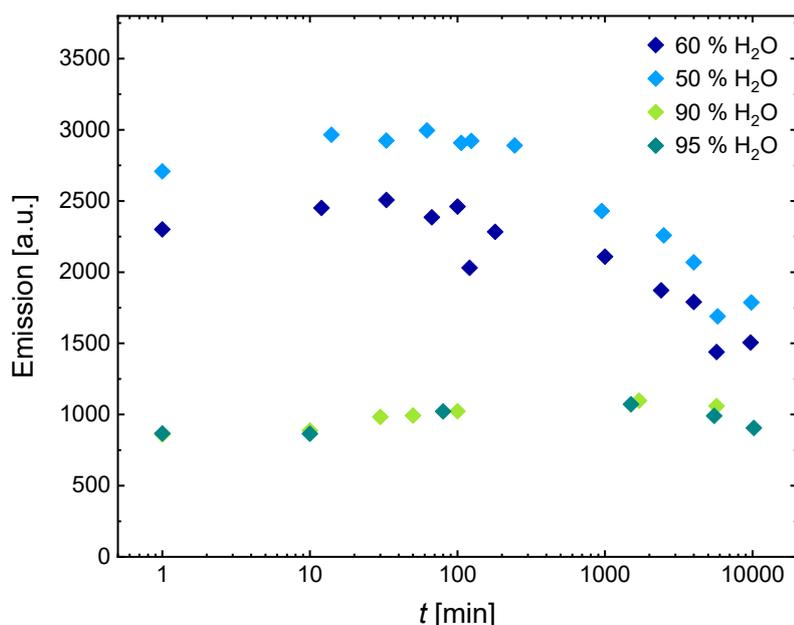


Abbildung 89: Zeitabhängige Emissionsintensität des 3,10-Diarylphenothiazins **4e** bei unterschiedlichen Wasseranteilen (f_w) (aufgenommen bei $T = 298$ K, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5}$ M; $\lambda_{exc} = 360$ nm).

Neben dem 3,10-Diarylphenothiazin **4e** wurde auch die Verbindung **4i** im Hinblick auf das Aggregationsverhalten in Lösung genauer untersucht. Der Fokus der photophysikalischen Untersuchungen wurde dabei auf die Variation der Lösungsmittelgemische gelegt. Dazu wurde das Emissionsverhalten in verschiedenen 1,4-Dioxan/Wasser-, Tetrahydrofuran/Wasser- und Aceton/Wassergemischen untersucht (Abbildung 90).

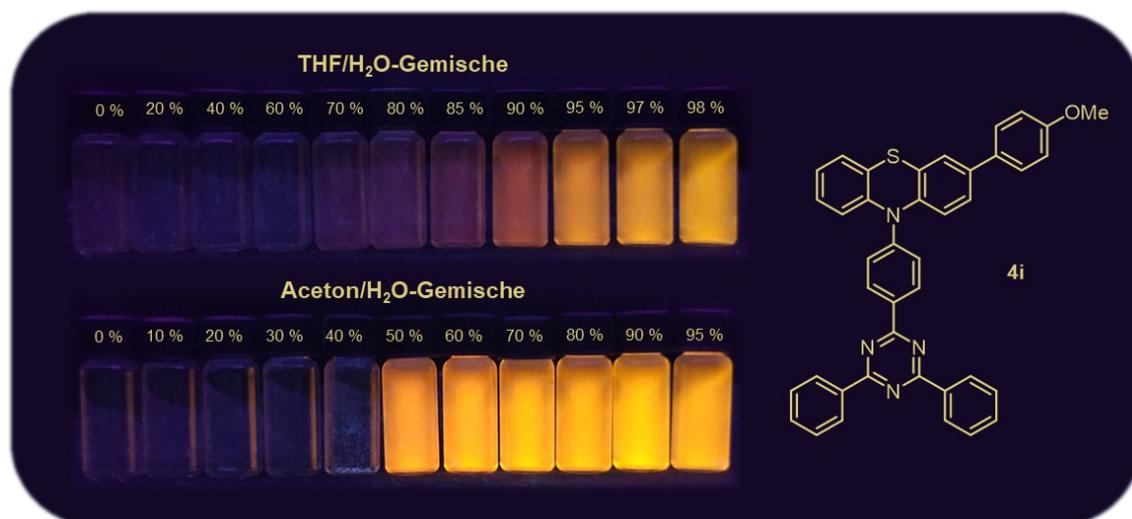


Abbildung 90: Emissionsverhalten des 3,10-Diarylphenothiazins **4i** in binären Lösungsmittelgemischen bestehend aus Tetrahydrofuran/Wasser (oben) und Aceton/Wasser (unten) mit verschiedenen Wasseranteilen (f_w) (aufgenommen bei $T = 298$ K, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5}$ M, $\lambda_{exc} = 365$ nm).

Das 3,10-Diarylphenothiazin **4i** zeigt in reinem 1,4-Dioxan eine duale Emission, bestehend aus einer kurzwelligen Emissionsbande bei 433 nm und einer langwelligen Emissionsbande bei 627 nm, die augenscheinlich als schwache orange Fluoreszenz ($\Phi_{Fl} = 0.03$) wahrgenommen werden kann (Abbildung 91, links).

Die Emissionsintensitäten der beiden Emissionsbanden nehmen bei Erhöhung des Wasseranteils auf bis zu 40 % ab und werden bathochrom verschoben, was auf die Stabilisierung der intramolekularen Ladungstransferzustände aufgrund der Zunahme der Polarität zurückzuführen ist. Während die Intensität der kurzwelligen Emissionsbande bei einem Wasseranteil von 50 % weiter abnimmt, steigt die Emissionsintensität der langwelligen Emissionsbande ab einem Wasseranteil von 50 % deutlich an. Somit weist die kurzwellige Emissionsbande ein ACQ-Verhalten auf, wohingegen bei der langwelligen Emissionsbande AIEE zu beobachten ist (Abbildung 91, rechts). Nach der Bildung von Aggregaten wird die intramolekulare Rotation eingeschränkt und die lokale Umgebung wird weniger polar, was zu einer Blauverschiebung der langwelligen Emissionsbande zu 586 nm führt. Bei einem Wasseranteil von 90 % ist die Fluoreszenzintensität von **4i** um das 6-fache höher als in reinem 1,4-Dioxan ($f_w = 0\%$) und eine Fluoreszenzquantenausbeute von 12 % kann erreicht werden.

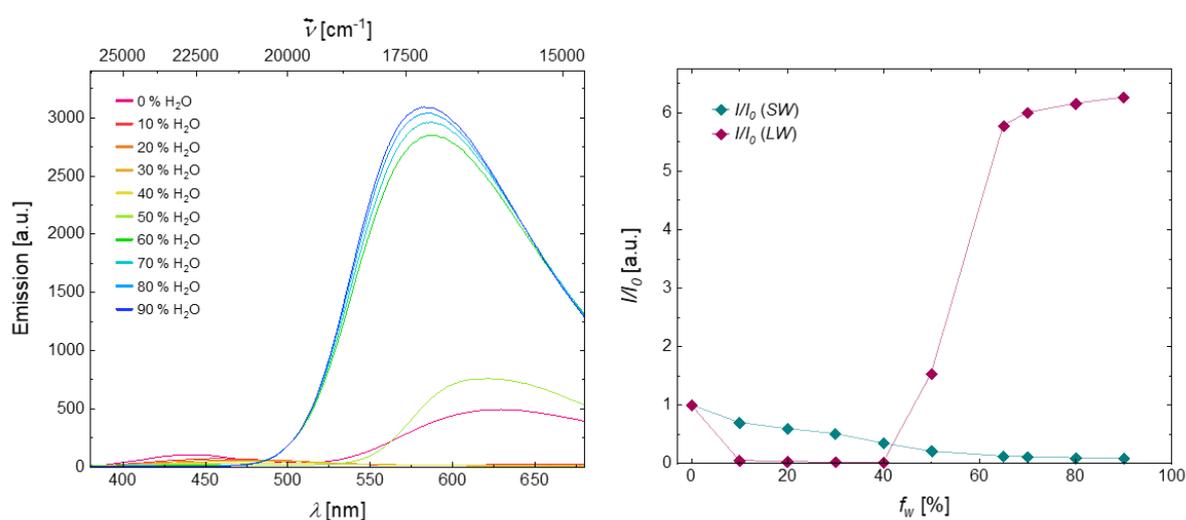


Abbildung 91: Links: Emissionsspektren des 3,10-Diarylphenothiazins **4i** in 1,4-Dioxan/Wasser-Gemischen bei unterschiedlichen Wasseranteilen f_w (aufgenommen bei $T = 298\text{ K}$, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5}\text{ M}$, $\lambda_{exc} = 356\text{ nm}$); Rechts: Auftragung des Fluoreszenzintensitätsverhältnisses I/I_0 der SW- und LW-Emissionsbande gegen den Wasseranteil (f_w).

Wie bereits im vorherigen Kapitel gezeigt, sinkt die Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_F in polaren Lösungsmitteln drastisch. So zeigt die Verbindung **4i** in reinem THF lediglich eine sehr schwache duale Emission mit einer Quantenausbeute von 0.3 %. Wie bei den 1,4-Dioxan/Wasser-Gemischen führt die zunehmende Polarität zunächst zu einer Verringerung der Fluoreszenzintensität. Ab einem Wasseranteil von 60 % nimmt die Fluoreszenzintensität mit der Zunahme des Wasseranteils f_w allmählich zu. Bei einem Wasseranteil von 98 % ist die Fluoreszenzintensität um das 33-fache höher als in der reinen Tetrahydrofuranlösung (Abbildung 92).

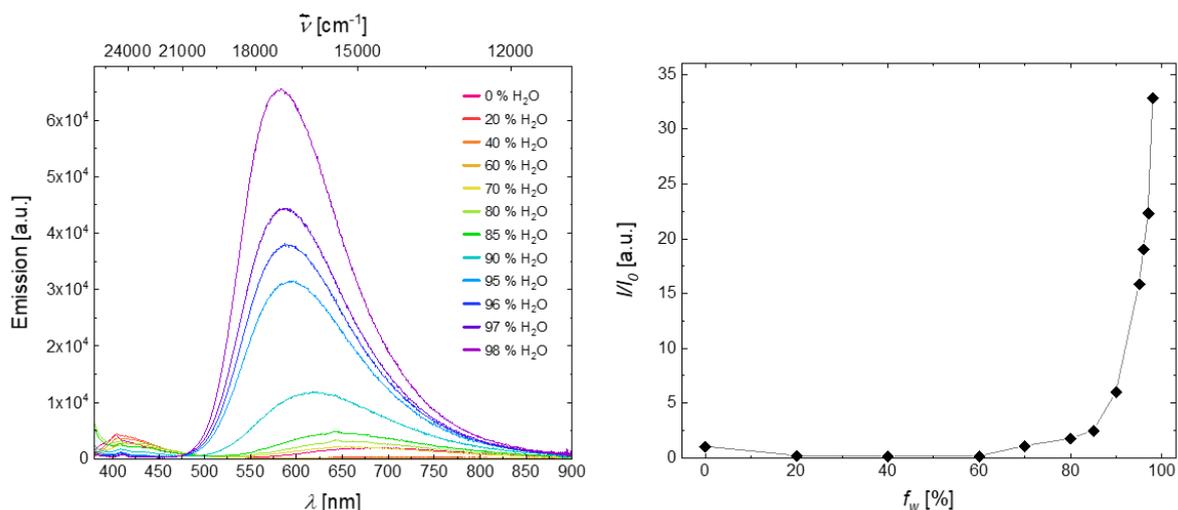


Abbildung 92: Links: Emissionsspektren des 3,10-Diarylphenothiazins **4i** in THF/Wasser-Gemischen bei unterschiedlichem Wasseranteil f_w (aufgenommen bei $T = 298$ K, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5}$ M, $\lambda_{exc} = 360$ nm); Rechts: Auftragung des Fluoreszenzintensitätsverhältnisses I/I_0 gegen den Wasseranteil f_w .

Die Quantenausbeute der gebildeten Aggregate steigt dabei auf 12 % und ist somit identisch zu der im 1,4-Dioxan/Wasser-Gemisch gebildeten Aggregate. Dies legt die Vermutung nahe, dass es sich dabei um dieselbe Art von Aggregaten handelt. Neben der Quantenausbeute ist auch die Lage der Emissionsmaxima bei hohen Wasseranteilen identisch. Betrachtet man jedoch die Lage der Emissionsmaxima in unterschiedlichen THF/Wasser-Gemischen, wird deutlich, dass sich bei der Bildung der Aggregate die Emissionsbande linear zum Wassergehalt hypsochrom verschiebt (Abbildung 93). Dies deutet darauf hin, dass mit zunehmender Bildung von Aggregaten der TICT-Prozess effizient unterdrückt wird und der Einfluss der Umgebungspolarität auf die Emissionsfarbe der Materialien abnimmt.

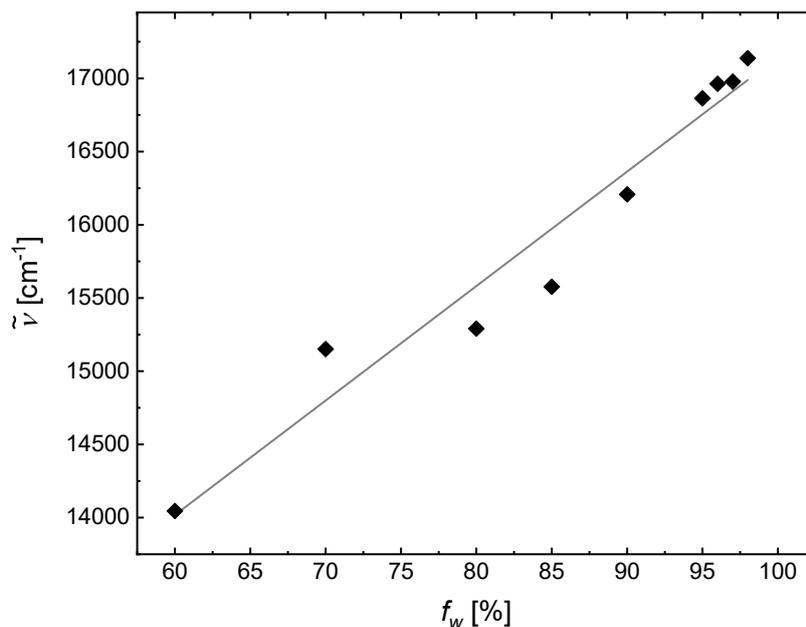


Abbildung 93: Auftragung der Emissionsmaxima $\tilde{\nu}_{max,em}$ des 3,10-Diarylphenothiazins **4i** gegen den Wasseranteil f_w ($\tilde{\nu}_{max,em} = 78.19 \text{ cm}^{-1} \cdot f_w + 9326 \text{ cm}^{-1}$ ($R^2 = 0.951$)).

In reinem Aceton weist die Verbindung **4i** augenscheinlich keine Fluoreszenz auf (Abbildung 94, links). Die Fluoreszenzintensität bleibt in den Mischungen mit einem Wasseranteil von weniger als 50 % gering und steigt dann aufgrund der Bildung der Aggregate rasch an. So steigt die Fluoreszenzintensität bei 588 nm um das 570-fache, wenn der Wasseranteil von 0 auf 90 % erhöht wird (Abbildung 94, rechts). Die Fluoreszenzquantenausbeute steigt dabei auf beachtliche 12 % an.

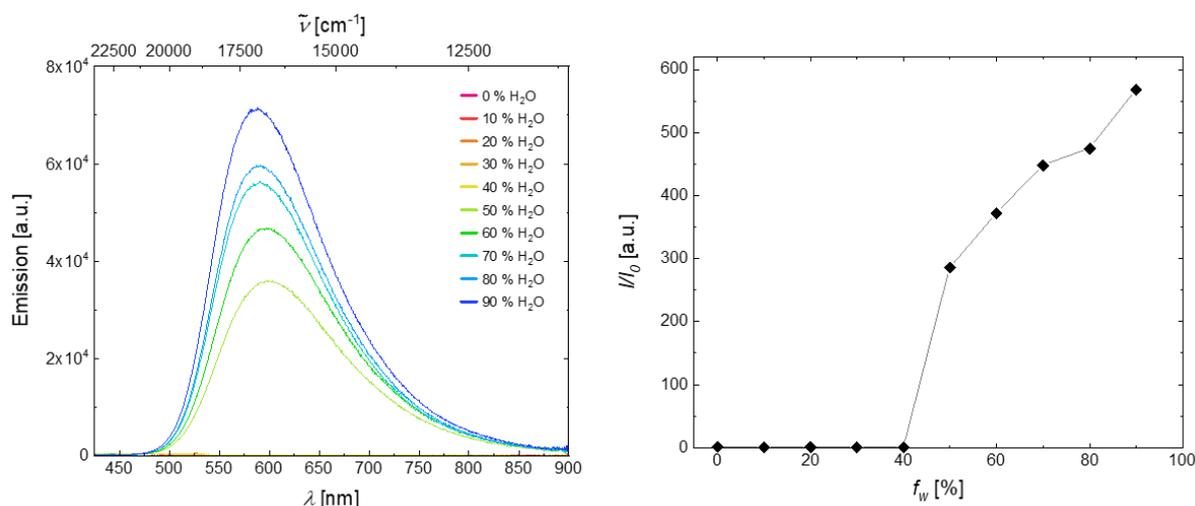


Abbildung 94: Links: Emissionsspektren des 3,10-Diarylphenothiazins **4i** in Aceton/Wasser-Gemischen bei unterschiedlichem Wasseranteil f_w (aufgenommen bei $T = 298$ K, $c(\mathbf{4}) = 10^{-5}$ M, $\lambda_{exc} = 360$ nm); Rechts: Auftragung des Fluoreszenzintensitätsverhältnisses I/I_0 gegen den Wasseranteil f_w .

Zusammenfassend können aus den Untersuchungen in den unterschiedlichen Lösungsmittelgemischen verschiedene Rückschlüsse auf das AIE-Verhalten des 3,10-Diarylphenothiazins **4i** gezogen werden. Zunächst wird insbesondere durch die Messungen in 1,4-Dioxan/Wasser-Gemischen deutlich, dass die Konformation maßgeblichen Einfluss auf das Aggregationsverhalten hat. Während die kurzwellige Emissionsbande, welche dem *extra*-Konformer zugeordnet werden kann, im aggregierten Zustand deutlich verringert wird, wird durch die Bildung von Aggregaten die langwellige Emissionsbande der *intra*-Konformere deutlich verstärkt. Somit kann von einer aggregationsbedingten Löschung in der *extra*-Konformation und einer aggregationsinduzierten Emission bei den *intra*-Konformeren ausgegangen werden. Der Vergleich des AIE-Verhaltens in den verschiedenen Lösungsmittelgemischen zeigt, dass bei hohem Wasseranteil die Lage des Emissionsmaximums sowie die Fluoreszenzquantenausbeute identisch in allen Lösungsmittelgemischen ist, was die Vermutung nahelegt, dass unabhängig von der Wahl des Lösungsmittels dieselbe Art von Aggregaten gebildet wird. Aufgrund der unterschiedlichen Fluoreszenzquantenausbeute der Verbindung **4i** in den verschiedenen organischen Lösungsmitteln sind jedoch deutliche Unterschiede in der Intensitätssteigerung zu beobachten. Je polarer das organische Lösungsmittel ist, desto ausgeprägter ist der AIE-Effekt.

Darüber hinaus wird die Emissionssteigerung in den verschiedenen Lösungsmittelgemischen bei unterschiedlichem Wassergehalt induziert. Somit ist davon auszugehen, dass die Wahl des organischen Lösungsmittels entscheidend dafür ist, bei welchem Wassergehalt die Bildung der Aggregate erfolgt. Weitergehende Untersuchungen in anderen Lösungsmittelgemischen könnten Aufschluss darüber geben, welche Lösungsmittel-eigenschaften bei der Bildung von Aggregaten ausschlaggebend sind.

3.6 Fazit und Ausblick zu den 3,10-Diarylphenothiazinen

Die Entwicklung der *Suzuki-Kupplungs-Buchwald-Hartwig*-Aminierungssequenz ermöglicht erstmalig einen schnellen, effizienten und diversitätsorientierten Zugang zu 3,10-Diarylphenothiazinen. Besonders bemerkenswert an diesem neuartigen Ein-Topf-Verfahren ist der sequenzielle Einsatz des Palladiumkatalysators für die *Suzuki*-Arylierung und die *Buchwald-Hartwig*-Aminierung ohne Zugabe eines weiteren Katalysators. Ausgehend vom einfach bromierten 10*H*-Phenothiazin konnte durch die Variation der Arylboronsäure(ester) sowie der Arylbromide eine breite Substanzbibliothek bestehend aus 34 verschiedenen diarylierten Phenothiazinen in moderaten bis sehr guten Ausbeuten aufgebaut werden. Neben der Diversität im Hinblick auf die elektronische Natur der Substituenten konnte ebenfalls gezeigt werden, dass diese dreistufige Multikomponentenreaktion eine hohe Toleranz gegenüber sterisch anspruchsvollen und heterocyclischen Substituenten aufweist.

Die einfache Variation des Substituenten bietet die Möglichkeit die elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften der 3,10-Diarylphenothiazine über einen breiten Bereich einzustellen. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die systematische Synthese von *para*-arylsubstituierten 3,10-Diarylphenothiazinen gelegt, um anschließend durch eine umfassende Charakterisierung der strukturellen und elektronischen Eigenschaften fundamentale Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zu erarbeiten.

Die Analyse der elektrochemischen Eigenschaften hat ergeben, dass das reversible Redoxverhalten der 3,10-Diarylphenothiazine von der *intra*-Konformation geprägt wird und in Abhängigkeit des Substitutionsmusters über einen breiten Potentialbereich gesteuert werden kann. Dabei beeinflusst die elektronische Natur der entfernten *para*-Arylsubstituenten in Position 3 und 10 das erste Oxidationspotential unabhängig voneinander, wodurch eine dreidimensionale Korrelation mit den *Hammett*-Parametern $\sigma_p^+(R^1)$ und $\sigma_p(R^2)$ erzielt wurde. Diese dreidimensionale Struktur-Eigenschafts-Beziehung ermöglicht eine schnelle und semiempirische Vorhersage der ersten Oxidationspotentiale von 3,10-Diarylphenothiazinen in Abhängigkeit von ihrem Substitutionsmuster und ebnet damit den Weg zu einem rationalen Design von maßgeschneiderten 3,10-Diarylphenothiazinen mit einstellbaren elektrochemischen Eigenschaften.

Darüber hinaus wurden die dargestellten 3,10-Diarylphenothiazine hinsichtlich ihrer photophysikalischen Eigenschaften charakterisiert und mittels quantenchemischer Berechnungen tiefergehend interpretiert, um einen Einblick in die Feinstruktur der erhaltenen Banden und die zugrunde liegenden elektronischen Übergänge zu erhalten. So konnte gezeigt werden, dass die Eigenschaften der Absorption und Emission maßgeblich durch die Konformation des Phenothiazins sowie durch elektronische Natur des Arylsubstituenten R^1 beeinflusst werden.

Die Funktionalisierung mit einem elektronenziehenden Arylsubstituenten in Position 3 führt zu einer bathochromen Verschiebung der Absorption und Emission. Die Verkleinerung der HOMO-LUMO-Energielücke mit steigender Akzeptorstärke des Substituenten R^1 ist dabei auf die Stabilisierung des LUMO durch elektronenziehende Substituenten zurückzuführen. Experimentell wurde der zunehmende CT-Charakter für akzeptorsubstituierte Derivate exemplarisch anhand des 3,10-Diarylphenothiazins **4w** durch die Bestimmung der Dipolmomentsänderung beim S_0 - S_1 -Übergang nach dem *Lippert-Mataga*-Verfahren quantifiziert.

Die elektronische Natur des Arylsubstituenten R^2 übt hingegen keinen direkten Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften aus. Jedoch verschiebt sich durch elektronenziehende Substituenten in *para*-Position des *N*-Phenylsubstituenten das Konformerengleichgewicht im Grundzustand auf die Seite der *extra*-Konformation und die photophysikalischen Eigenschaften werden durch die konformative Heterogenität bestimmt. Anhand der quantenchemischen Berechnungen der 3,10-Diarylphenothiazine **4n** und **4o** konnte gezeigt werden, dass das Absorptionsverhalten gemäß des Konformerengleichgewichts zufriedenstellend reproduziert werden kann, da die Anregung aus beiden Konformeren erfolgt. Darüber hinaus zeigen *N*-akzeptorsubstituierte 3,10-Diarylphenothiazine ein wesentlich komplexeres Lumineszenzverhalten, welches sich im Auftreten einer dualen Emission aufgrund der Existenz von zwei konformationsbedingten angeregten Zuständen manifestiert. Auf Grundlage der durchgeführten stationären Messungen und quantenchemischen Berechnungen konnten vereinfachte schematische Energieniveaudiagramme postuliert werden, welche eine mögliche Erklärung für den Ursprung der dualen Emission liefern. Dennoch sind zeitabhängige Messungen unerlässlich, um diese Annahmen verifizieren zu können. So sollten unter anderem Femtosekundspektroskopie- und TCSPC-Messungen durchgeführt werden, um die entsprechende Relaxationsdynamik im Piko- bis Nanosekundenbereich zu untersuchen.

Anhand der tiefergehenden spektroskopischen Untersuchungen der 3,10-Diarylphenothiazine **4e** und **4i** konnte gezeigt werden, dass die Umgebungstemperatur einen starken Einfluss auf die Lage der Emissionsmaxima sowie auf das Verhältnis der Intensität der beiden Emissionsbanden I_{SW}/I_{LW} in Lösung ausübt. Dieses dynamische Verhalten ist auf die Komplexität der konformativen Heterogenität der Systeme zurückzuführen. Die temperaturabhängigen Messungen unterstützen die Annahme, dass in Abhängigkeit des konformereren Zustands und der daraus resultierenden Energielücke der TADF-Prozess entweder aktiviert oder unterdrückt werden kann.^[332-333] Aufgrund der geringen Energiedifferenz zwischen den Singulett- und Triplettzuständen der *intra*-Konformere erscheint ein effizientes rISC plausibel, was 3,10-Diarylphenothiazine mit konformativer

Heterogenität zu attraktiven Kandidaten in der Entwicklung neuartiger TADF-Emitter auszeichnet.

Darüber hinaus konnte am Beispiel der Verbindungen **4e** und **4i** eindrucksvoll demonstriert werden, dass D-A-substituierte 3,10-Diarylphenothiazine aufgrund der Konformationsänderungen mehrere thermodynamisch (meta)stabile Zustände erzeugen und somit vielversprechende Strukturelemente für das Design von effizienten multifunktionalen Emittern darstellen.

Neben der ausgeprägten Emissionssolvatochromie, welche es ermöglichte experimentell die Änderung der Übergangsdipolmomente zu bestimmen, wurde bei Verbindungen **4i** zusätzlich das acidochrome Verhalten näher untersucht.

Im Rahmen dieser Arbeit ist es zudem erfolgreich gelungen die dynamische Mechanolumineszenz der 3,10-Diarylphenothiazine **4e** und **4i** auf Grundlage der veränderten molekularen Konformation zu realisieren. Dennoch sollten im Zuge weiterer Untersuchungen die Abklingdynamik der Emissionsbanden genauer untersucht werden, um tiefere Einblicke in die Art der emittierenden Spezies zu erhalten. Die zeitaufgelösten photophysikalischen Analysen von mechanochromen Phenothiazinderivaten haben gezeigt, dass je nach molekularer Konformation des Emitters unterschiedliche Emissionspfade zur Verstärkung von TADF und Raumtemperaturphosphoreszenz (*room temperature phosphorescence*, RTP) bestehen.^[334-335]

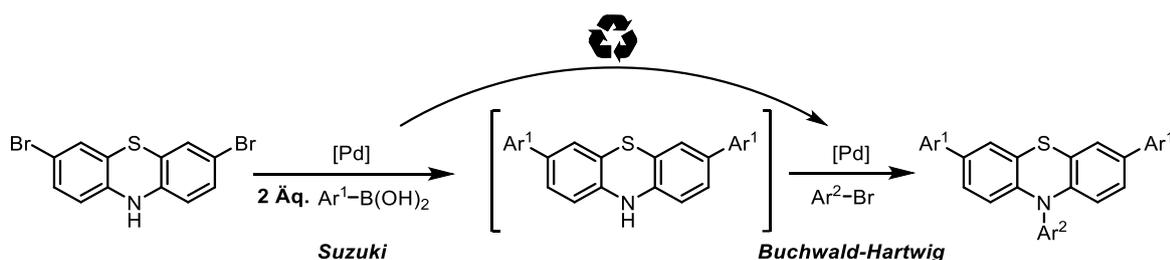
Der Austausch des Schwefels durch ein Selenatom kann aufgrund des Schweratomeffekts zu einer weiteren Steigerung der RTP Emission führen.^[336] Somit könnten 3,10-Diarylphenoselenazine ebenfalls interessante Kandidaten im Bereich von neuartigen multifunktionalen Emittern darstellen. Der einfache und diversitätsorientierte Aufbau dieser neuartigen Substanzbibliothek sollte mit der in dieser Arbeit entwickelten Multikomponentenreaktion vermutlich schnell und einfach zu realisieren sein.

Neben der morphologieabhängigen Fluoreszenz minimiert die nicht-planare Struktur der A-D-substituierten 3,10-Diarylphenothiazine auch die $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen und führt als Folge zur Einschränkung der intramolekularen Bewegungen. Aufgrund der tieferegehenden Untersuchungen des Aggregationsverhaltens kann von einer aggregationsbedingten Emissionslöschung in der *extra*-Konformation und einer aggregationsinduzierten Emission bei den *intra*-Konformeren ausgegangen werden. Zur vollständigen Aufklärung des Aggregationsverhaltens ist jedoch die Bestimmung der Partikelgröße mittels dynamischer Lichtstreuung und Transmissionselektronenmikroskopie unerlässlich.

3.7 Synthese von 3,7,10-Triarylphenothiazinen

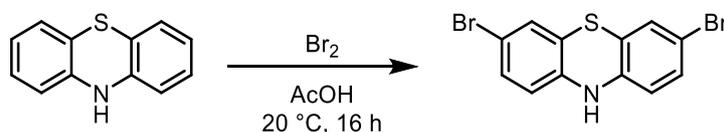
Im weiteren Verlauf der synthetischen Arbeiten wurde der Fokus auf die Erweiterung des π -Systems gelegt. Dabei sollte die etablierte zweistufige Kupplungs-Aminierungssequenz um eine zusätzliche *Suzuki*-Kupplung erweitert, um somit den modularen Aufbau von 3,7,10-Triarylphenothiazinen im Ein-Topf-Verfahren zu ermöglichen.

Die Darstellung von symmetrischen 3,7,10-Triarylphenothiazinen kann ausgehend vom 3,7-Dibrom-10*H*-phenothiazin über eine konsekutive *pseudo*-Vierkomponentenreaktion realisiert werden (Schema 25).



Schema 25: Geplante Synthese zur Darstellung von symmetrischen 3,7,10-Triarylphenothiazinen mittels einer sequenziell palladiumkatalysierten *Suzuki*-Kupplungs-*Buchwald-Hartwig*-Aminierungssequenz.

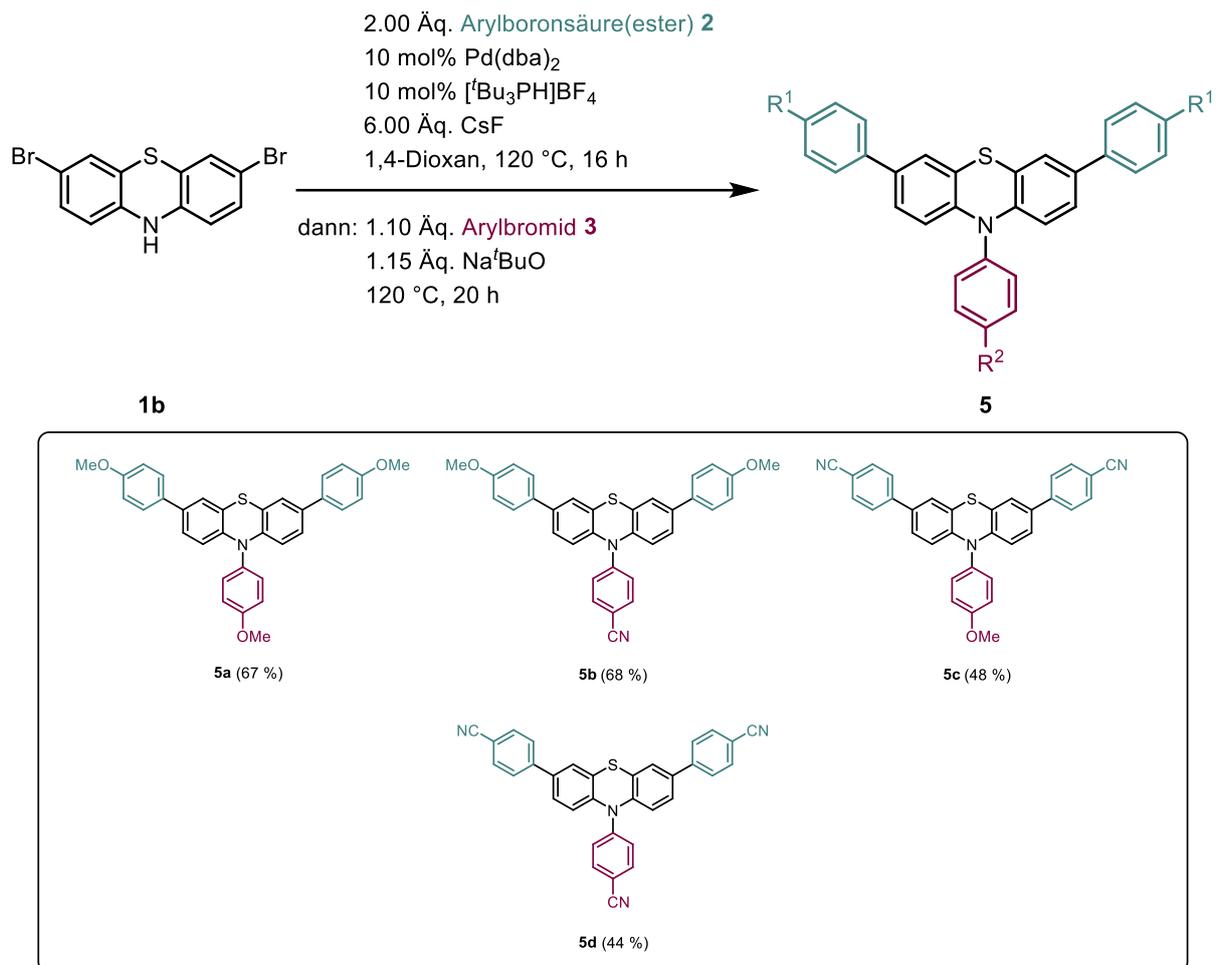
Das 3,7-dibromierte 10*H*-Phenothiazin wurde über die Halogenierung des 10*H*-Phenothiazin mit elementarem Brom unter Standardbedingungen im Multigrammaßstab dargestellt (Schema 26).^[337]



Schema 26: Synthese zur Darstellung des 3,7-Dibrom-10*H*-phenothiazins.

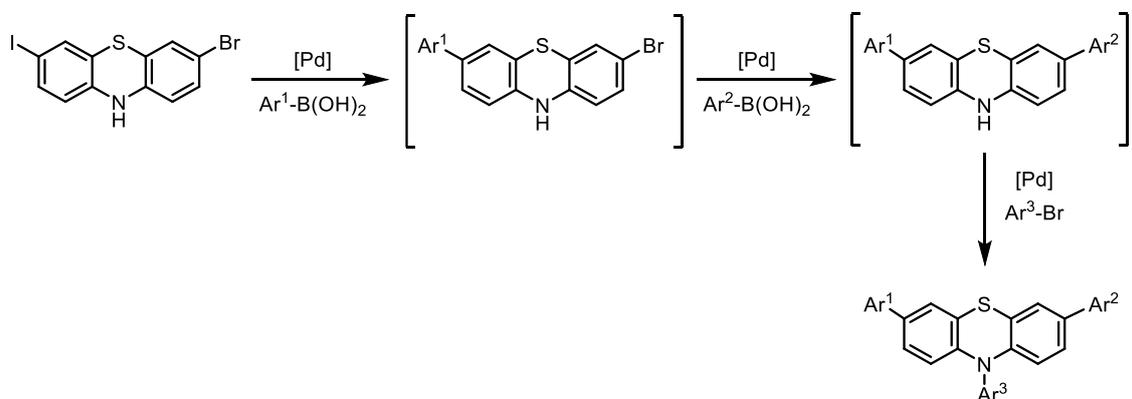
Basierend auf den optimierten Reaktionsbedingungen der Kupplungs-Aminierungssequenz zur Synthese von 3,10-Diarylphenothiazinen konnten vier neuartige symmetrische 3,7,10-Triarylphenothiazine **5** mit Hilfe einer sequenziellen *Pseudo*-Vierkomponentenreaktion synthetisiert werden. Unter der Verwendung der doppelten Menge an Katalysator und Ligand (10 mol%) wurden die unterschiedlichen Derivate **5a–d** in moderaten bis guten Ausbeuten von 44 bis 69 % dargestellt (Schema 27).

Der modulare Aufbau der Reaktionssequenz ermöglicht dabei den systematischen Einsatz von Arylboronsäure(estern) **2** sowie Arylbromiden **3** mit elektronenschiebenden und -ziehenden Substituenten in *para*-Position. Die Ausbeuteverluste der Verbindungen **5c** und **5d** sind vermutlich keine Folge der Reaktivität, sondern in erster Linie auf die schlechtere Löslichkeit der Produkte und der damit verbundenen erschwerten Isolierung und Reinigung zurückzuführen.



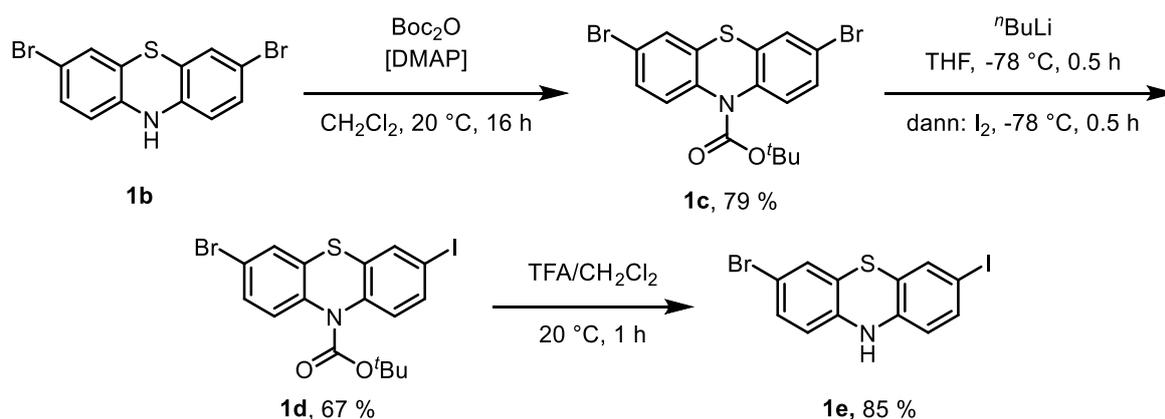
Schema 27: Synthese von symmetrischen 3,7,10-Triarylphenothiazinen **5** mittels der sequenziell katalysierten *Suzuki-Kupplungs-Buchwald-Hartwig-Aminierung*.

Eine größere Herausforderung stellt hingegen die Synthese von unsymmetrischen 3,7,10-Triarylphenothiazinen dar. Durch den Einsatz von 3-Brom-7-Iod-10H-phenothiazin kann die unterschiedliche Reaktivität an den Positionen 3 und 7 genutzt werden, um selektive Kupplungsreaktionen mit unterschiedlichen Arylboronsäuren zu gewährleisten.



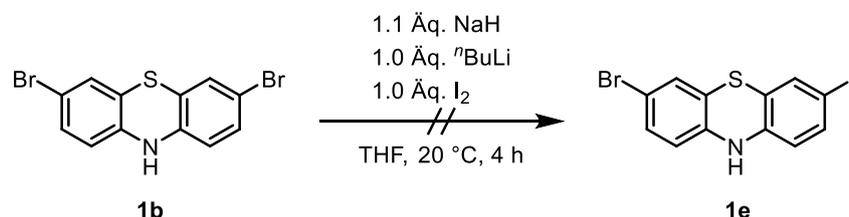
Schema 28: Geplante Synthese zur Darstellung von unsymmetrischen 3,7,10-Triarylphenothiazinen mittels einer sequenziell palladiumkatalysierten *Suzuki-Kupplungs-Buchwald-Hartwig-Aminierung*.

Für die Synthese des 3-Brom-7-iod-10*H*-phenothiazins (**1e**) wurde eine dreistufige Synthese ausgehend vom 3,7-dibromierte 10*H*-Phenothiazin **1b** gewählt, bei der zunächst das freie Stickstoffatom mit einer *tert*-Butoxycarbonyl-Schutzgruppe geschützt wurde. Durch die Einführung der Schutzgruppe sollte ein möglicher Verbrauch des *n*-Butyllithiums, welches in der darauffolgenden Reaktion verwendet wurde, vermieden werden. Die Aufhebung der Symmetrie von Verbindung **1c** war über eine einfache Lithierung und anschließender Reaktion mit Iod als Elektrophil möglich. Die gewünschte Zielverbindung **1e** konnte durch die Entschützung mittels Trifluoressigsäure dargestellt werden (Schema 29).



Schema 29: Dreistufige Syntheseroute zur Darstellung des 3-Brom-7-iod-10*H*-phenothiazins (**1e**).

Aufgrund der Mehrstufigkeit der Synthese sowie der moderaten Gesamtausbeute sollte ein alternativer Syntheseweg in Erwägung gezogen werden. *Beak* und *Chen* konnten zeigen, dass bei Raumtemperatur der Metall-Halogen-Austausch begünstigt wird, während die Deprotonierung bei tiefen Temperaturen bevorzugt stattfindet.^[338] Die von *Levi* optimierte Variante zur Synthese von 10*H*-Phenothiazincarbaldehyden sollte in modifizierter Weise einen einfachen und selektiven Zugang 3-Brom-7-iod-10*H*-phenothiazin (**1e**) ermöglichen (Schema 30).^[339] Diese alternative Ein-Topf-Reaktion führte jedoch nicht zum Umsatz des gewünschten Produkts und somit wurde dieser Syntheseweg verworfen.

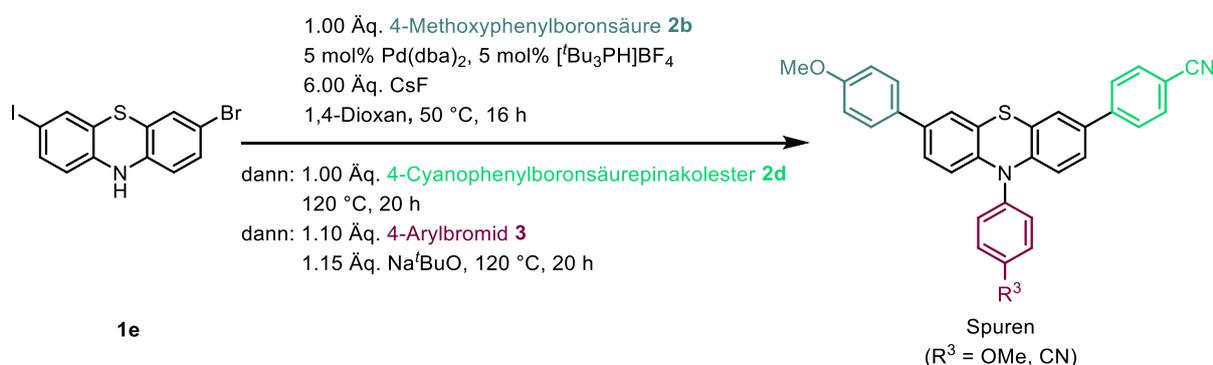


Schema 30: Versuch einer sequenziellen Syntheseroute zur Darstellung des 3-Brom-7-iod-10*H*-phenothiazins (**1e**).

In den ersten Versuchsansätzen zur Synthese der unsymmetrischen 3,7,10-Triarylphenothiazinen wurden die modifizierten Reaktionsbedingungen der Kupplungs-Aminierungssequenz zur Synthese von 3,7,10-Triarylphenothiazinen verwendet. Die Selektivität der *Suzuki*-Kupplungen sollte dabei durch die Kontrolle der Reaktionstemperatur gewährleistet werden.

Die Kupplung an der C–I-Bindung des Startmaterials **1e** wurde bei 50 °C mit Hilfe von Cäsiumfluorid initiiert während bei der nachfolgenden *Suzuki*-Kupplung die Temperatur auf 120 °C erhöht wurde. Aufgrund der starken Abhängigkeit der Emissionsfarbe vom Substitutionsmuster an Position 3 und 7 kann die Synthese der 3,7-funktionalisierten Phenothiazine anhand der Emissionsfarbe des Reaktionsgemisches schrittweise verfolgt werden. Durch das Einführen des elektronenziehenden Substituenten am Phenothiazingerüst findet ein Farbumschlag der Emissionsfarbe von blau nach gelb statt.

Mit Hilfe der in Schema 31 dargestellten Reaktionsbedingungen konnten die gewünschten Produkte, welche durch ¹H-NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie eindeutig nachgewiesen wurden, leider nur in Spuren isoliert werden.



Schema 31: Synthese von unsymmetrischen 3,7,10-Triarylphenothiazinen **5** mittels der sequenziell katalysierten *Suzuki*-Kupplungs-*Buchwald-Hartwig*-Aminierungssequenz.

Anhand der Reaktionen konnten gezeigt werden, dass eine Erweiterung der Synthesesequenz möglich ist. Es sind jedoch weitere Optimierungsstudien notwendig, um die gewünschten unsymmetrischen 3,7,10-Triarylphenothiazine in guten Ausbeuten darstellen zu können. Insbesondere die Variation der Reaktionstemperaturen sollte dabei im Fokus weiterer Optimierungsstudien stehen.

3.8 Strukturaufklärung der 3,7,10-Triarylphenothiazine

Die 3,7,10-Triarylphenothiazine **5** wurden mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie und IR-Spektroskopie charakterisiert und ihre Reinheit mittels Elementaranalysen nachgewiesen.

Die NMR-spektroskopische Strukturaufklärung wird exemplarisch anhand der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des 3,7,10-Triarylphenothiazins **5a** genauer diskutiert. Die Zuordnung der Protonen und Kohlenstoffkerne zu den entsprechenden Signalen erfolgt dabei durch Inkrementrechnungen sowie einer zusätzlichen quantenchemischen Vorhersage der chemischen Verschiebungen. Die theoretischen chemischen Verschiebungen δ_{DFT} der Protonen und der Kohlenstoffkerne wurden mittels der GIAO-Methode berechnet.^[181-183] Aufgrund der C_s -Symmetrie des Moleküls (Spiegelebene entlang der *S/N*-Achse des Thiazins) weisen die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des 3,7,10-Triarylphenothiazins **5a** einen reduzierten Signalsatz auf. Somit kann die Zuordnung der Signale mitunter auch anhand der Intensitäten der einzelnen Signale erfolgen.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **5a** (Abbildung 95) weist im Hochfeld die charakteristischen Singulets der Methyprotonen **H9/9'** (δ 3.81, Integral 6) und **H6** (δ 3.93, Integral 3) der Methoxygruppen auf, die anhand der Größe der Integrale eindeutig zuzuordnen sind.

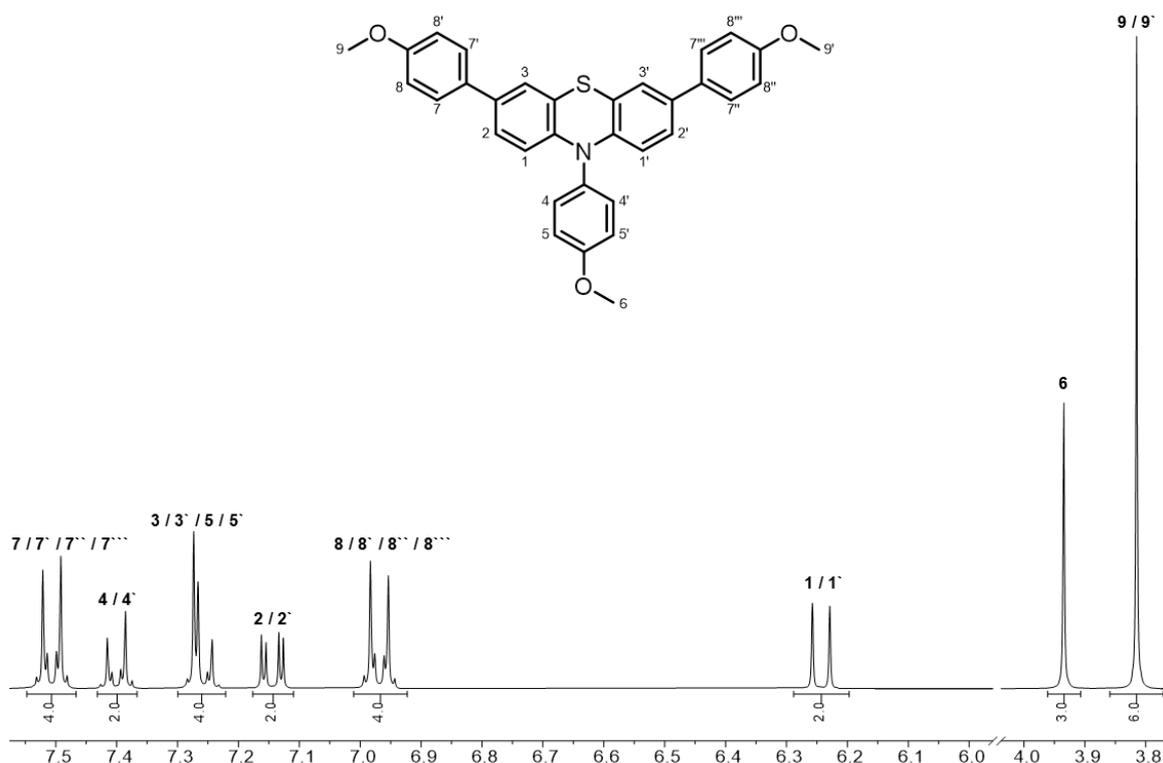


Abbildung 95: ^1H -NMR-Spektrum des 3,7,10-Triarylphenothiazins **5a** (Aceton- d_6 , 300 MHz, $T = 298$ K)

Alle weiteren Signale sind im aromatischen Bereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums zu finden. Im Vergleich zu dem in Kapitel 3.4 diskutierten 3,10-Diarylphenothiazin **4g** vereinfacht sich das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im aromatischen Bereich deutlich. Aufgrund des symmetrischen Substitutionsmusters erhält man für die Protonen des Phenothiazingerüsts drei einzelne Signale mit einem relativen Integral von zwei.

Die aromatischen Protonen der Arylsubstituenten spalten hingegen zu Multipletts auf, die das für unsymmetrische 1,4-substituierte Benzole typisch Aufspaltungsmuster zeigen (AA'BB'-Spinsystem, Spektrum höherer Ordnung). Der ausgeprägte Dacheffekt sowie die Integralwerte lassen darauf schließen, dass die Protonen der Multipletts bei δ 7.21–7.30 (**H5/5'**) und 7.34–7.45 (**H4/4'**) sowie δ 6.91–7.05 (**H7/7'/7''/7'''**) und 7.31–7.40 (**H8/8'/8''/8'''**) miteinander koppeln und somit in unmittelbarer Nachbarschaft zueinanderstehen. Die genaue Zuordnung der Signale kann anhand der chemischen Verschiebung getroffen werden, da die Signale der Protonen an den Positionen **H5/5'** und **H7/7'/7''/7'''** aufgrund der Methoxygruppen in *ortho*-Position hochfeldverschoben sind. Das Aufspaltungsmuster des Multipletts bei δ 7.21–7.30 sowie das relative Integral von vier weisen darauf hin, dass das Signal der Protonen **H5/5'** mit einem Signal eines an das Phenothiazingerüst gebundenen Protons überlagert. Das Signal der Protonen **H1/1'** spaltet durch die 3J -Kopplung mit den Protonen **H2/2'** (dd, δ 7.14) zu einem Dublett mit einer großen Kopplungskonstanten ($^3J = 8.6$ Hz) auf und kann somit dem Signal bei δ 6.24 eindeutig zugeordnet werden. Das Signal der Wasserstoffkerne **H3/3'** überlagert somit mit dem Multiplett bei δ 7.21–7.30.

Wie bereits in Kapitel 3.4 diskutiert, beeinflusst die Stellung des *N*-Arylsubstituenten die Lage der Signale der Protonen **H1/1'**. Das Signal der Protonen **H1/1'** des 3,7,10-Triarylphenothiazins **5a** ist im Vergleich deutlich hochfeldverschoben, wodurch davon auszugehen ist, dass diese Verbindung in Aceton die *intra*-Konformation bevorzugt. Anhand der chemischen Verschiebung des Signals der Protonen **H1/1'** in den jeweiligen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren kann auch für die übrigen 3,7,10-Triarylphenothiazine **5** schnell und einfach eine Prognose über die bevorzugte Konformation getroffen werden. Diese NMR-spektroskopische Konformationsanalyse deckt sich dabei mit den quantenchemisch ermittelten bevorzugten Konformationen. Die aus den DFT-Rechnungen ermittelten bevorzugten Konformationen für die 3,7,10-Diarylphenothiazine **5** sind in Kapitel 5.7 vollständig zusammengefasst (Tabelle 24). Laut quantenchemischer Konformationsanalyse in Dichlormethan bevorzugen die Verbindungen **5a** und **5c** nahezu vollständig die *intra*-Konformation. Bei den 3,7,10-Triarylphenothiazinen **5b** und **5d** steigt aufgrund der zunehmenden Akzeptorstärke des Substituenten R^2 das Verhältnis zugunsten der *extra*-Konformation deutlich an.

Für die detaillierte Auswertung des ^{13}C -NMR-Spektrums der Verbindung **5a** (Abbildung 96) wurden zusätzlich ein DEPT-135-Spektrum sowie ein zweidimensionales HSQC-NMR-Spektrum aufgenommen.

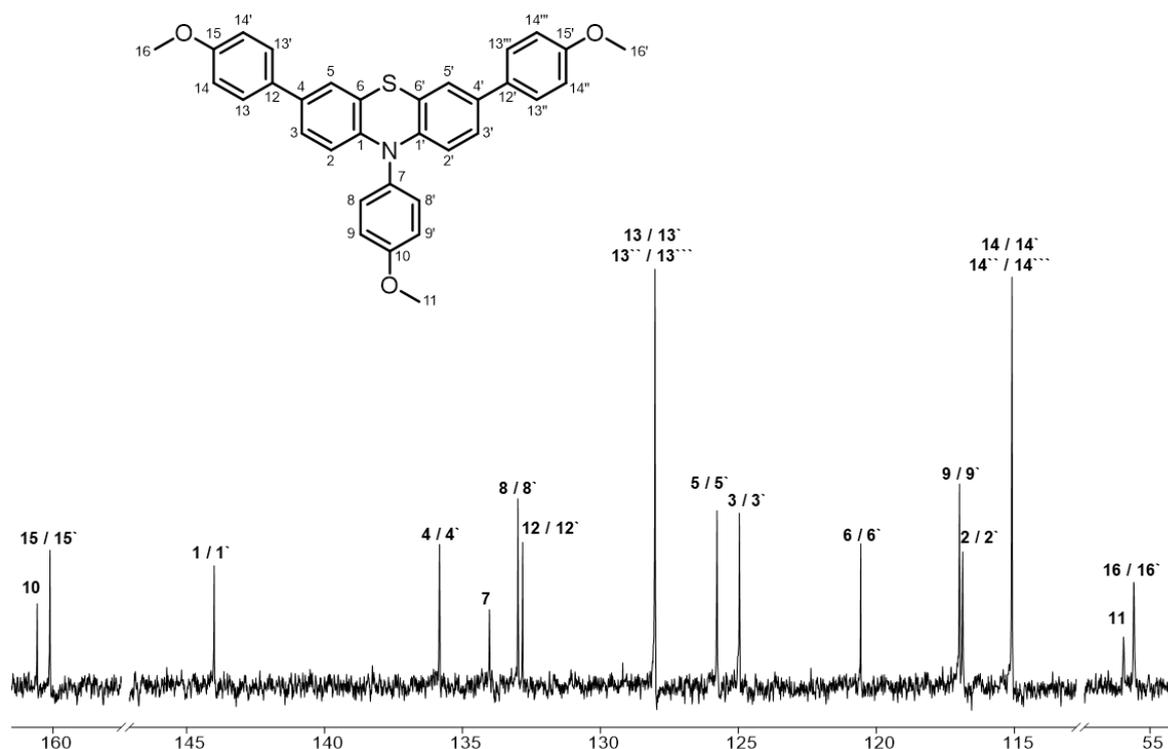


Abbildung 96: ^{13}C -NMR-Spektrum des 3,7,10-Triarylphenothiazins **5a** (Aceton- d_6 , 300 MHz, $T = 298\text{ K}$)

Im Hochfeldbereich des ^{13}C -NMR-Spektrums befinden sich die Signale für die Methylkohlenstoffkerne **C11** ($\delta 56.0$) und **C16/16'** ($\delta 55.6$) der Methoxygruppen, die anhand der Intensität der Signale genau zugeordnet werden können.

Die quantenchemisch berechneten chemischen Verschiebungen (δ_{DFT} 56.7 (**C11**) und 55.6 (**C16/16'**)) untermauern diese Zuordnung. Die Signale der chemisch äquivalenten Arylkohlenstoffkerne **C13/13'/13''/13'''** ($\delta 128.0$) und **C14/14'/14''/14'''** ($\delta 115.1$) können anhand der vergleichsweise hohen relativen Intensität identifiziert werden. Das Signal der Kohlenstoffkerne **C14/14'/14''/14'''** ist dabei aufgrund der Methoxygruppe in *ortho*-Stellung hochfeldverschoben. Darüber hinaus können die Signale der *N*-Arylkohlenstoffkerne **C8/8'** ($\delta 133.0$) und **C9/9'** ($\delta 117.0$) anhand der 3J -Kopplung mit den entsprechenden Protonen **H4/4'** und **H5/5'** im HSQC-NMR-Spektrum genau zugeordnet werden.

Die Signale der quartären Kohlenstoffkerne **C10** und **C15/15'**, die anhand der relativen Intensität eindeutig zugeordnet werden können, erscheinen angesichts der direkten Nachbarschaft zu den stark entschirmenden Sauerstoffatomen bei einer chemischen Verschiebung von $\delta 160.1$ (**C15/15'**) und 160.6 (**C10**) deutlich tieffeldverschoben. Die Signale der quartären Kohlenstoffkerne **C1/1'**, **C4/4'**, **C6/6'** und **C12/12'** können aufgrund der Symmetrie des Moleküls und der damit einhergehenden doppelten Intensität der Signale den chemischen Verschiebungen bei $\delta 120.6$, 132.8 , 134.0 und 144.0 zugeordnet werden.

Dabei weist das Signal der quartären Kohlenstoffkerne **C1/1'** (δ 144.0) durch die direkte Nähe zum elektronegativen Stickstoffatom ebenfalls eine deutliche Tieffeldverschiebung auf, während das Signal der quartären Kohlenstoffkerne **C6/6'** (δ 120.6) aufgrund des +M-Effekts des β -ständigen Stickstoffatoms hochfeldverschoben ist. Die Signale der Kohlenstoffkerne **C4/4'** (δ 132.8) und **C12/12'** (δ 134.0) können mit Hilfe der theoretisch berechneten chemischen Verschiebungen zugeordnet werden. Das Signal des quartären Kohlenstoffkerns **C7** (δ 134.0) weist hingegen nur eine einfache Signalintensität auf.

Die Signale der Methingruppen des PhenothiazinGrundgerüsts konnten anhand der Kreuzpeaks zu den jeweiligen Protonen im zweidimensionalen HSQC-NMR-Spektrum den entsprechenden Resonanzen im ^{13}C -NMR-Spektrum genau zugeordnet werden.

3.9 Elektronische Eigenschaften der 3,7,10-Triarylphenothiazine

3.9.1 Elektrochemische Eigenschaften der 3,7,10-Triarylphenothiazine

Die cyclovoltammetrischen Messungen zur Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften zeigte, dass die 3,7,10-Triarylphenothiazine **5** analog zu den 3,10-Diarylphenothiazinen **4** ebenfalls chemisch sowie elektrochemisch reversible Oxidationspotentiale aufweisen (Tabelle 14). Mit Ausnahme von Verbindung **5d** weisen die synthetisierten 3,7,10-Triarylphenothiazine **5** innerhalb des durch das Lösungsmittel vorgegebenen Messfensters zwei Oxidationsprozesse auf.

Tabelle 14: Elektrochemische Daten der 3,7,10-Triarylphenothiazine **5a–d**.

Verbindung	R ¹	R ²	$E_0^{0/+1}$ [V] ^[a]	$E_0^{+1/+2}$ [V] ^[a]	K_{SEM} ^[b]
5a	OMe	OMe	0.61	1.26	$1.19 \cdot 10^{11}$
5b	OMe	CN	0.76	1.30	$1.09 \cdot 10^9$
5c	CN	OMe	0.79	1.50	$1.18 \cdot 10^{12}$
5d	CN	CN	0.91	- ^[c]	-

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 298$ K, 0.1 M [Bu₄N][PF₆], $\nu = 100$ mV/s, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen [Cp*₂Fe]/[Cp*₂Fe]⁺ bzw. [Cp₂Fe]/[Cp₂Fe]⁺; ^[b] Semichinonbildungskonstante; ^[c] Außerhalb des Messbereichs.

Ein Vergleich der ersten Oxidationspotentiale, welche zwischen 0.61 und 0.91 V variieren, zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der elektronischen Natur der Arylsubstituenten. So werden wie bei den 3,10-Diarylphenothiazinen **4** die Redoxpotentiale einerseits durch elektronenschiebende Substituenten kathodisch verschoben, während Akzeptorsubstituenten eine anodische Verschiebung zur Folge haben.

Die Redoxpotentiale können somit in Abhängigkeit des Substitutionsmusters über einen breiten Potentialbereich ($\Delta E_0^{0/+1} = 0.30$ V; $\Delta E_0^{+1/+2} = 0.24$ V) eingestellt werden (Abbildung 97). Die dreifache Donorsubstitution bei Verbindung **5a** führt beispielsweise zu einer weiteren kathodischen Verschiebung des ersten Oxidationspotentials von 30 mV gegenüber dem zweifach anisylsubstituierten 3,10-Diarylphenothiazin **4g**. Der Potentialbereich für die Oxidation der 3,7,10-Triarylphenothiazine **5** ist folglich breiter als bei den gleich substituierten 3,10-Diarylphenothiazinen **4** ($\Delta E_0^{0/+1} = 0.23$ V; $\Delta E_0^{+1/+2} = 0.15$ V).

Somit kann durch die Erweiterung der Arylfunktionalisierung der Potentialbereich vergrößert und die elektronischen Eigenschaften genauer adressiert werden. Der Vergleich der Semichinonbildungskonstante K_{SEM} zeigt, dass durch die Erweiterung des π -Systems kaum Einfluss auf die Stabilität der Radikalkationen genommen wird.

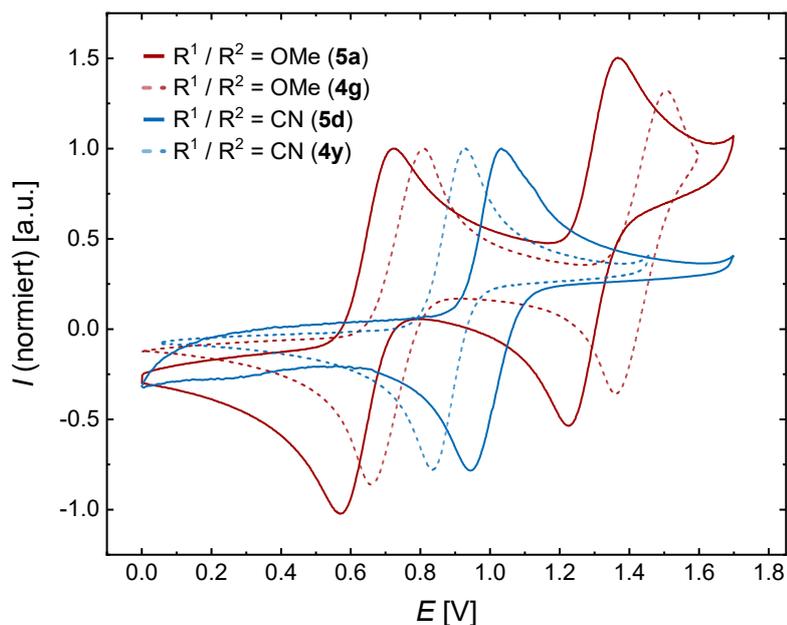


Abbildung 97: Vergleich der normierten Cyclovoltammogramme der 3,7,10-Triarylphenothiazine **5a** und **5d** (durchgezogene Linie) und der 3,10-Diarylphenothiazine **4g** und **4y** (gestrichelte Linie) (aufgenommen in CH₂Cl₂, T = 298 K, 0.1 M [Bu₄N][PF₆], ν = 100 mV/s, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen [Cp*₂Fe]/[Cp*₂Fe]⁺ bzw. [Cp₂Fe]/[Cp₂Fe]⁺).

Die Auftragung der ersten Oxidationspotentiale $E_o^{0/+1}$ der 3,7,10-Triarylphenothiazine **5a-d** gegen die theoretischen HOMO-Energien der *intra*-Konformation liefert eine gute Korrelation ($R^2 = 0.913$) (Abbildung 98). Demnach kann aus den theoretischen HOMO-Energien der *intra*-Konformere eine qualitative Abschätzung über das elektrochemische Verhalten der 3,7,10-Triarylphenothiazine **5** getroffen werden.

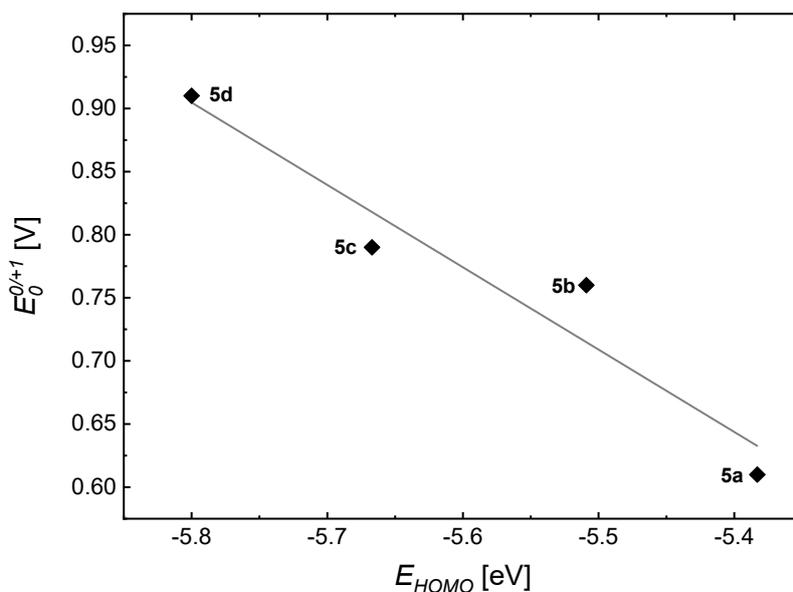


Abbildung 98: Auftragung der ersten Oxidationspotentiale $E_o^{0/+1}$ (aufgenommen in CH₂Cl₂, T = 298 K, 0.1 M [Bu₄N][PF₆], ν = 100 mV/s, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl Referenz- und Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen [Cp*₂Fe]/[Cp*₂Fe]⁺ bzw. [Cp₂Fe]/[Cp₂Fe]⁺) gegen die HOMO-Energien (PBEh1/PBE/6-311++G**, PCM CH₂Cl₂) E_{HOMO} der 3,7,10-Triarylphenothiazine **5** ($E_o^{0/+1} = -0.652 E_{HOMO} - 2.88$ V ($R^2 = 0.926$)).

3.9.2 Photophysikalische Eigenschaften der 3,7,10-Triarylphenothiazine

Neben den elektrochemischen Eigenschaften wurden zusätzlich die photophysikalischen Eigenschaften der 3,7,10-Triarylphenothiazine **5** mittels UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie in Dichlormethan untersucht (Tabelle 15). Darüber hinaus wurden von allen Verbindungen die Fluoreszenzquantenausbeuten mittels der Relativmethode mit dem Standard Coumarin 1 ($\Phi_F = 0.73$ in Ethanol)^[236] gemäß dem literaturbekannten Verfahren bestimmt.^[235]

Tabelle 15: Photophysikalische Daten der 3,7,10-Triarylphenothiazine **5**.

Verbindung	R ¹	R ²	$\lambda_{max,abs}$ ^[a] [nm] (ϵ [L mol ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{max,em}$ ^[b] [nm] (Φ_F [a.u.])	$\Delta\tilde{\nu}$ ^[c] [cm ⁻¹]
5a	OMe	OMe	285 (86400), 350 (13300)	456 (0.16)	6600
5b	OMe	CN	277 (69000), 325 (sh, 15000)	589 (<0.01)	13800
5c	CN	OMe	245 (35000), 303 (49700), 403 (15300)	517 (0.49)	5500
5d	CN	CN	237 (37400), 278 (55600), 297 (47400), 340 (16000), 385 (sh, 9100)	500 (0.41)	6000

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 298$ K, $c(\mathbf{5}) = 10^{-5}$ M; ^[b] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 298$ K, $c(\mathbf{5}) = 10^{-5}$ – 10^{-7} M, Relative Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_F wurden gegen Coumarin 1 als Standard in Ethanol ($\Phi_F = 0.73$)^[236] bestimmt, $\lambda_{exc}(\mathbf{5}) = \lambda_{max,abs}$; ^[c] $\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda_{max,Abs}} - \frac{1}{\lambda_{max,Em}}$.

Mit Ausnahme von Verbindung **5b** weisen alle 3,7,10-Triarylphenothiazine **5** bei UV-Anregung ($\lambda_{exc} = 365$ nm) in Abhängigkeit des Substitutionsmusters eine intensive blaue bis grüne Fluoreszenz in Dichlormethan auf. Das 3,7,10-Triarylphenothiazin **5b**, welches laut Konformationsanalyse im elektronischen Grundzustand fast vollständig die *extra*-Konformation einnimmt (vgl. Kapitel 3.8), zeigt augenscheinlich hingegen nur eine schwache orange Fluoreszenz (Abbildung 99).

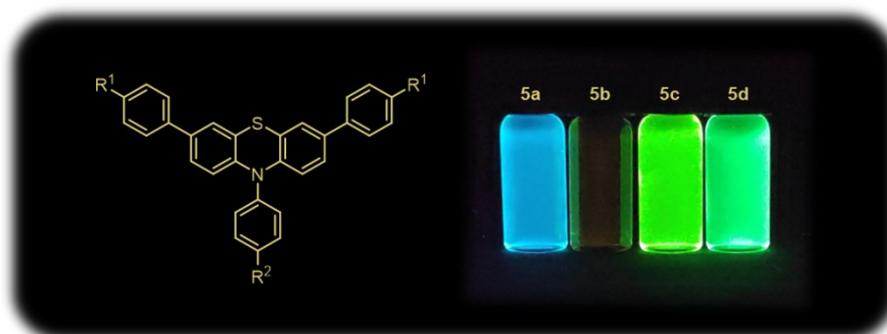


Abbildung 99: Emissionsverhalten der 3,7,10-Triarylphenothiazine **5** (aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 298$ K, $c(\mathbf{5}) = 10^{-5}$ M, $\lambda_{exc} = 365$ nm).

Die Verbindungen sind farblose bis organische Feststoffe, welche in einer Dichlormethanolösung zwei bis fünf breite, strukturlöse Absorptionsmaxima aufweisen. Alle 3,7,10-Triarylphenothiazine **5** besitzen charakteristische längstwellige Absorptionsmaxima zwischen 325 (**5b**) und 385 nm (**5d**) mit molaren Absorptionskoeffizienten ϵ im Bereich von 9100 bis 15300 L mol⁻¹ cm⁻¹. Die Emissionsmaxima variieren in Abhängigkeit des Substitutionsmusters zwischen 456 (**5a**) und 589 nm (**5b**), wodurch die Fluoreszenzfarbe über einen breiten Spektralbereich ($\Delta E = 0.61$ eV) eingestellt werden kann.

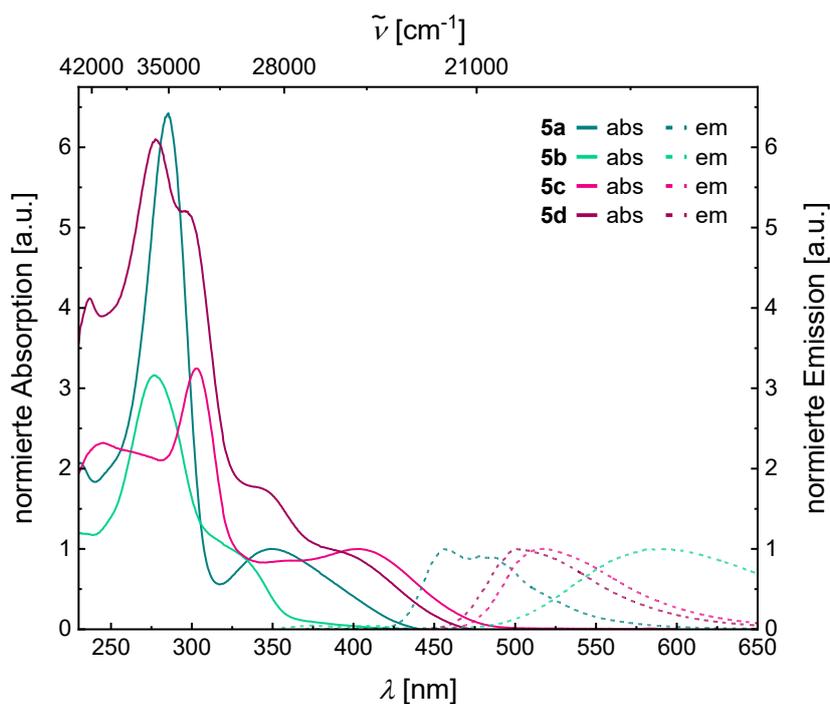


Abbildung 100: Vergleich der normierten UV/Vis-Absorptions- (aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 298$ K, $c(\mathbf{5}) = 10^{-5}$ M, durchgezogene Linien) und Emissionsspektren (aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 298$ K, $c(\mathbf{5}) = 10^{-7}$ M bzw. $c(\mathbf{5b}) = 10^{-5}$ M, $\lambda_{exc} = 360$ nm, gestrichelte Linie) der 3,7,10-Triarylphenothiazine **5**.

Im Folgenden werden zunächst die Absorptionseigenschaften der 3,7,10-Triarylphenothiazine **5** im Detail diskutiert. Für ein tiefergehendes theoretisches Verständnis des Absorptionsverhaltens wurden zusätzlich TD-DFT-Rechnungen (PBE1hPBE/6-311++G**, PCM CH₂Cl₂) durchgeführt (Tabelle 16). Zusätzlich wurden zur näheren Untersuchung der Natur der elektronischen Übergänge die natürlichen Übergangorbitale berechnet.

Die 3,7,10-Triarylphenothiazine **5a** und **5c** haben ein ähnliches Absorptionsmuster, das durch einen lokal angeregten Zustand geprägt ist und unterscheiden sich lediglich in Feinheiten. Die simulierten UV/Vis-Spektren, welche aus den Übergängen der *intra*-Konformere berechnet wurden, zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Beide Absorptionsspektren weisen ein ausgeprägtes Maximum im Bereich der längstwelligsten Absorption auf, welches bei Verbindung **5c** aufgrund des steigenden CT-Charakters bathochrom verschoben ist.

Tabelle 16: TD-DFT-Berechnungen der Absorptionsmaxima der 3,7,10-Triarylphenothiazine **5** (PBEh1PBE/6-311++G**, PCM CH₂Cl₂).

	R ¹	R ²	$\lambda_{max,abs}^{[a]}$ [nm] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{max,ber.}$ [nm]	Oszillatorstärke f	Dominante Beiträge
5a	OMe	OMe	350 (13300)	370	0.2737	HOMO → LUMO (95 %)
				331	0.2465	HOMO → LUMO+1 (93 %)
			285 (86400)	281	1.0610	HOMO-2 → LUMO (70 %)
5b	OMe	CN	~380 (1800)	437 ^[b]	0.0028	HOMO → LUMO (99 %)
				365 ^[b]	0.2057	HOMO → LUMO+1 (94 %)
			325 (15000)	327 ^[c]	0.5715	HOMO → LUMO (94 %)
			277 (69000)	289 ^[c]	0.6896	HOMO-1 → LUMO (85 %)
				421	0.5460	HOMO → LUMO (96 %)
5c	CN	OMe	403 (15300)	370	0.1461	HOMO → LUMO+1 (98 %)
			303 (49700)	305	0.7885	HOMO-1 → LUMO (77 %)
			245 (35000)	245	0.2463	HOMO-1 → LUMO+2 (68 %)
				416 ^[b]	0.2332	HOMO → LUMO (79 %) HOMO → LUMO+1 (18 %)
5d	CN	CN	385 (9100)	403 ^[b]	0.2741	HOMO → LUMO+1 (80 %) HOMO → LUMO (17 %)
				356 ^[c]	0.3431	HOMO → LUMO (95 %)
			340 (16000)	347 ^[c]	0.1951	HOMO → LUMO+1 (96 %)
			297 (47400)	302 ^[b]	0.8935	HOMO-1 → LUMO (71 %) HOMO → LUMO+7 (12 %)
			278 (55600)	281 ^[c]	1.1191	HOMO-2 → LUMO (81 %)
			237 (37400)	236 ^[b]	0.1441	HOMO-4 → LUMO (24 %) HOMO-3 → LUMO (23 %) HOMO-1 → LUMO+7 (16 %)

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 298$ K, $c(\mathbf{5}) = 10^{-5}$ M. ^[b] *intra*-Konformer gewichtet mit dem theoretischen Massenanteil. ^[c] *extra*-Konformer gewichtet mit dem theoretischen Massenanteil.

Die simulierten UV/Vis-Spektren der Verbindungen **5a** und **5c** zeigen deutlich, dass sich die längstwelligen Absorptionsbanden laut TD-DFT-Berechnungen jeweils aus einer Überlagerung der $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergänge und der $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergänge zusammensetzen (Abbildung 101–102, links). Der $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang kann aufgrund der hohen Beteiligung (≈ 95 %) vereinfacht auch als HOMO→LUMO-Übergang bezeichnet werden. Die HONTOs des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang der beiden 3,7,10-Triarylphenothiazine ist über das gesamte molekulare Gerüst des Phenothiazins verteilt, während die LUNTOs in Abhängigkeit der Akzeptorstärke zunehmend auf dem benachbarten Arylsubstituenten in Position 3 und 7 lokalisiert sind.

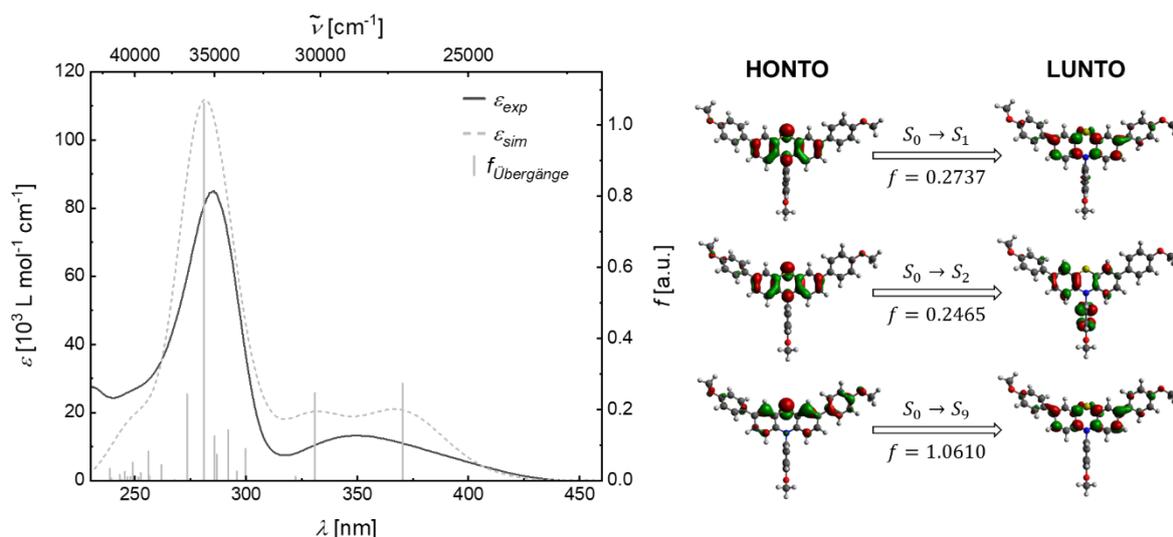


Abbildung 101: Links: Vergleich des simulierten (PBE1hPBE/6-311++G**, PCM CH₂Cl₂) und gemessenen (aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 298$ K, $c(\mathbf{5}) = 10^{-5}$ M) UV/Vis-Spektrums von Verbindung **5a** (berechnete Übergänge sind als Balken dargestellt); Rechts: Natürliche Übergangorbitale (NTOs) der Verbindung **5a** für die dominanten Energieübergänge. Für jeden Zustand ist die jeweilige Nummer des Zustands und die Oszillatorstärke angegeben (PBE1hPBE/6-311++G**, PCM CH₂Cl₂, Isoflächenwert bei 0.04 a.u.).

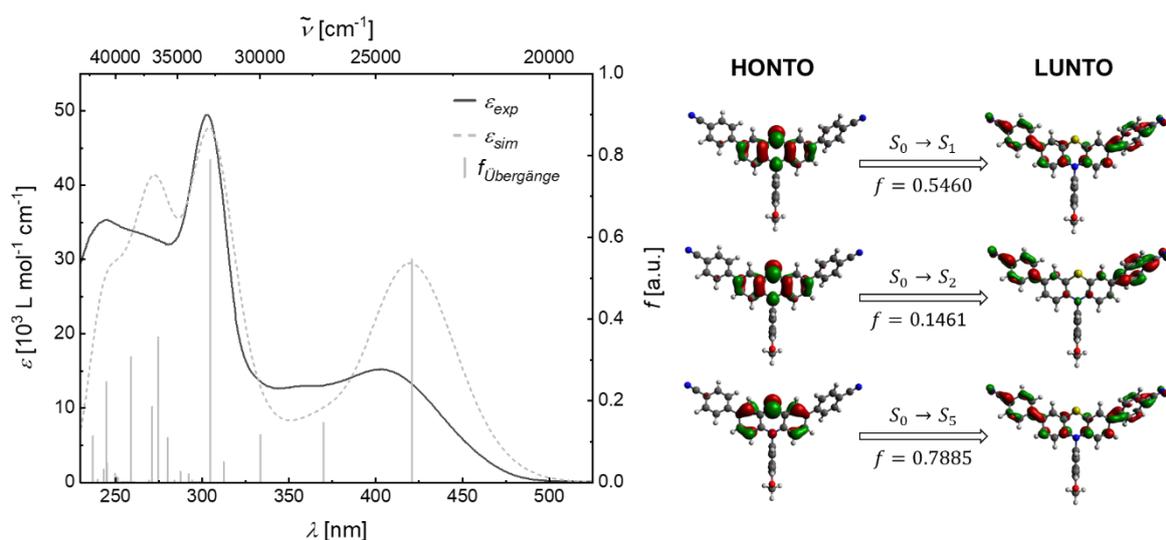


Abbildung 102: Links: Vergleich des simulierten (PBE1hPBE/6-311++G**, PCM CH₂Cl₂) und gemessenen (aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 298$ K, $c(\mathbf{5}) = 10^{-5}$ M) UV/Vis-Spektrums von Verbindung **5c** (berechnete Übergänge sind als Balken dargestellt); Rechts: Natürliche Übergangorbitale (NTOs) der Verbindung **5c** für die dominanten Energieübergänge. Für jeden Zustand ist die jeweilige Nummer des Zustands und die Oszillatorstärke angegeben (PBE1hPBE/6-311++G**, PCM CH₂Cl₂, Isoflächenwert bei 0.04 a.u.).

Die große Überlappung von HONTO und LUNTO ist auf den LE-geprägten Übergang zurückzuführen. Die Überlappungsfunktion zwischen Loch- und Elektronenverteilung nimmt jedoch mit steigender Akzeptorstärke des Substituenten R¹ ab, wodurch der Ladungstransfercharakter der längstwelligsten Absorptionsbande steigt (Abbildung 103).

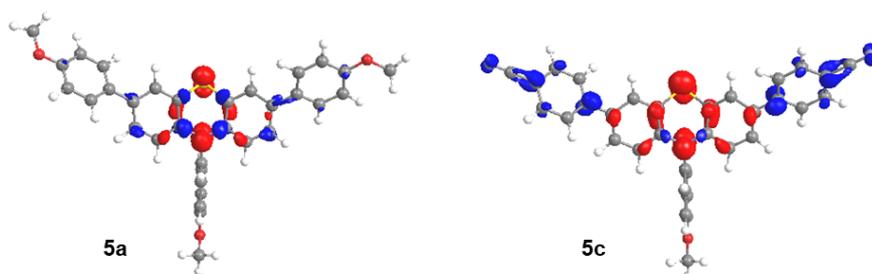


Abbildung 103: Charge-Transfer-Charakter des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs der Verbindungen **5a** und **5c** veranschaulicht anhand der Differenzen der Koeffizientendichten von HOMO und LUMO (rot = Abnahme der Koeffizientendichte; blau = Zunahme der Koeffizientendichte (PBE1hPBE/6-311++G**, PCM CH_2Cl_2 , Isoflächenwert bei 0.002 a.u.)).

Wie bereits in Kapitel 3.5.5 eingehend diskutiert, führen elektronenziehende *N*-Arylsubstituenten zu signifikanten strukturellen und damit verbunden auch zu elektronischen Änderungen. Folglich unterscheiden sich auch die UV/Vis-Spektren der Verbindungen **5b** und **5d** wesentlich von denen von **5a** und **5c**. Im Vergleich zu den bisher diskutierten 3,7,10-Triarylphenothiazinderivaten **5a** und **5c** kann die längstwellige Absorptionsbande der Verbindungen **5b** und **5d** lediglich als Schulter detektiert werden (Abbildung 104). Auf den ersten Blick scheint die längstwelligen Absorptionsbande von Verbindung **5b** bei 325 nm zu liegen.

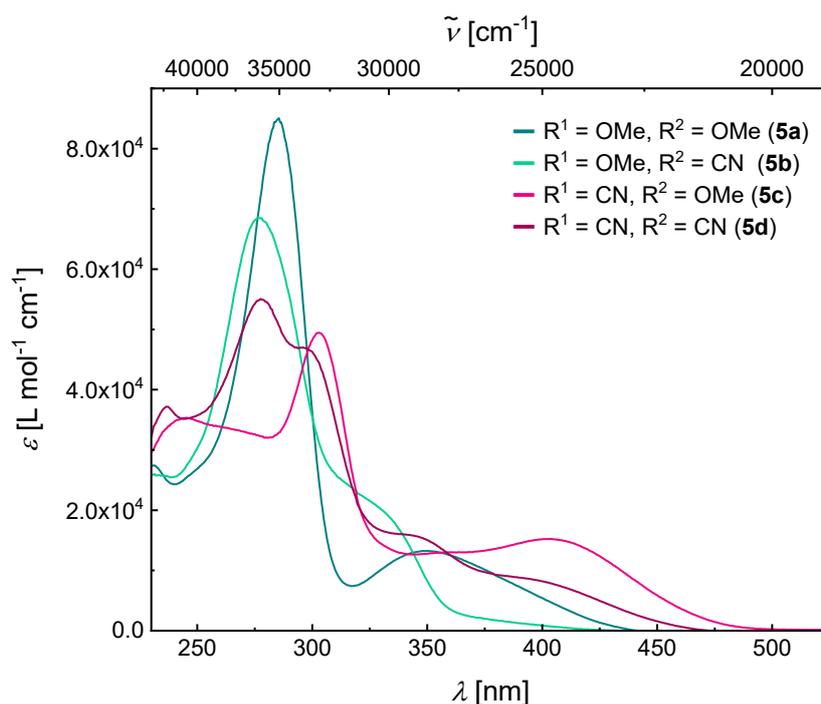


Abbildung 104: UV/Vis-Absorptionsspektren der 3,7,10-Triarylphenothiazine **5** (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 298 \text{ K}$, $c(5) = 10^{-5} \text{ M}$).

Bei genauerer Betrachtung des längstwelligen Bereichs der UV/Vis-Spektrums kann bereits ein sehr schwacher Anstieg der Absorption bei etwa 425 nm beobachtet werden, der allmählich bis ca. 360 nm an Intensität zunimmt. Somit kann davon ausgegangen werden, dass sich in diesem Absorptionsbereich ein weiterer elektronischer Übergang mit geringer Oszillatorstärke verbirgt.

Für ein tiefergehendes Verständnis wie die experimentell bestimmten Absorptionsbanden mit den entsprechenden elektronischen Übergängen in Beziehung stehen, wurden für das 3,7,10-Triarylphenothiazin **5b** ebenfalls quantenchemische Rechnungen auf TD-DFT-Niveau durchgeführt. Das Molekülorbitalprofil zeigt, dass das HONTO des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs vollständig auf dem Phenothiazinkern sowie dem benachbarten *N*-Benzonitril-substituenten lokalisiert ist, während das LUNTO schwach auf die Arylsubstituenten in Position 3 und 7 ausgeweitet ist (Abbildung 105, rechts). Die große Überlappung von HONTO und LUNTO führt daher zu einer hohen Oszillatorstärke des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs und lässt auf einen LE-Übergang mit schwachem Ladungstransfercharakter schließen.

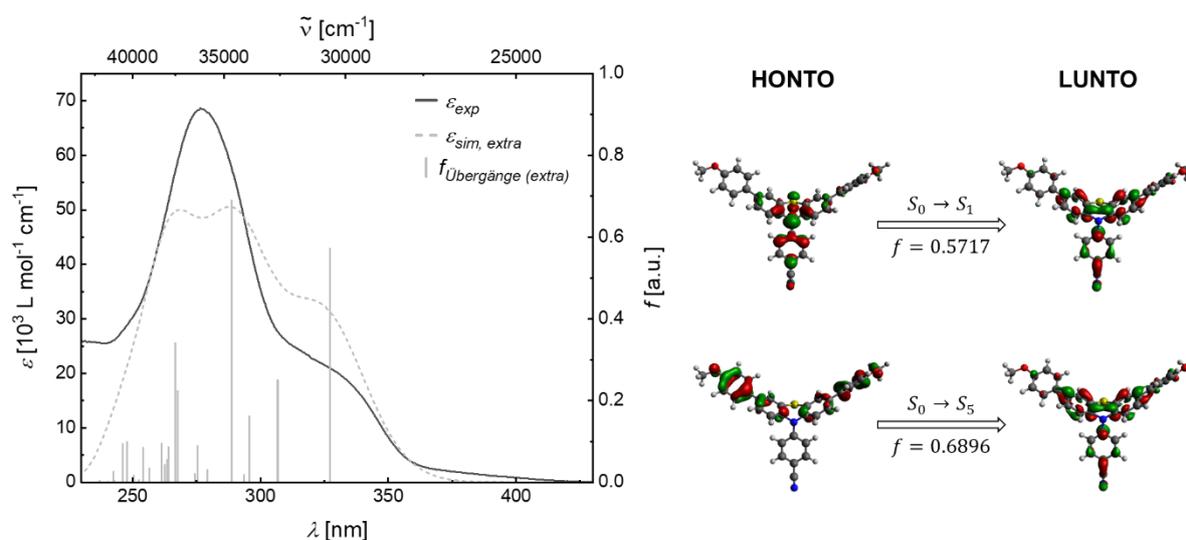


Abbildung 105: Links: Vergleich des simulierten (PBE1hPBE/6-311++G**, PCM CH₂Cl₂) und gemessenen (aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 298$ K, $c(\mathbf{5}) = 10^{-5}$ M) UV/Vis-Spektrums der *extra*-Konformation von Verbindung **5b** (berechnete Übergänge sind als Balken dargestellt); Rechts: Natürliche Übergangorbitale (NTOs) der Verbindung **5b** für die dominanten Energieübergänge. Für jeden Zustand ist die jeweilige Nummer des Zustands und die Oszillatorstärke angegeben (PBE1hPBE/6-311++G**, PCM CH₂Cl₂, Isoflächenwert bei 0.04 a.u.).

Das simulierte UV/Vis-Spektrum der *extra*-Konformation zeigt, eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, jedoch kann dadurch nicht die schwache Absorptionsbande im Bereich von 360–425 nm erklärt werden (Abbildung 105, links). Der $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang des *intra*-Konformers von Verbindung **5b** ist hingegen bathochrom verschoben und besitzt sehr kleine Oszillatorstärken ($f \approx 0$), was der senkrechten D-A-Geometrien zugeordnet werden kann. Diese geringe Intensität des ersten elektronischen Übergangs ist auf dessen Ladungstransfercharakter zurückzuführen und steht im Einklang mit der schwachen Absorptionsbande im Bereich von 360–425 nm.

Das experimentelle Absorptionsspektrum von Verbindung **5b** kann somit am besten durch das für das Konformerengleichgewicht berechnete Absorptionsspektrum, welches aus der Superposition der simulierten Absorptionsspektren der beiden Konformere gewichtet mit dem theoretischen Stoffmengenanteil berechnet wurde, wiedergegeben werden (Abbildung 106).

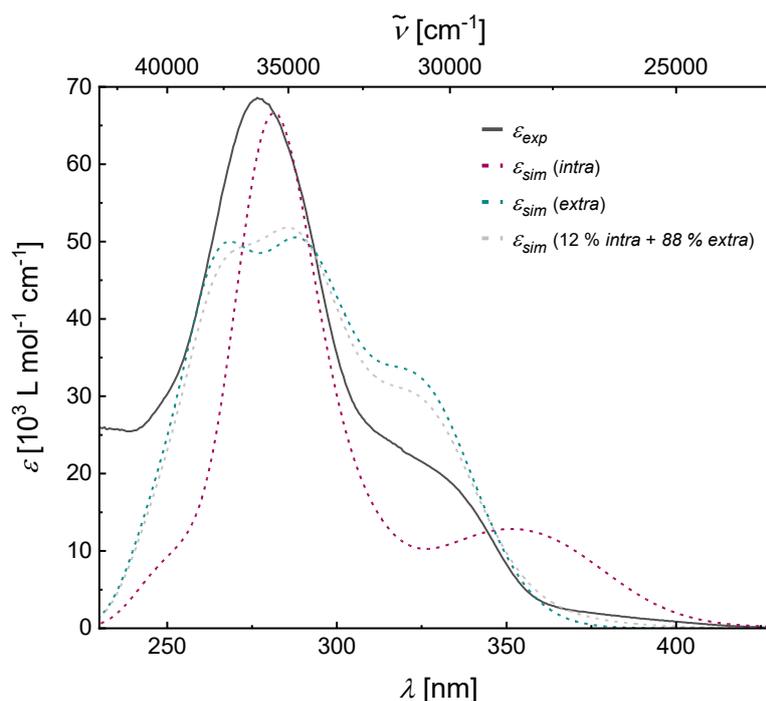


Abbildung 106: Vergleich der simulierten (PBE1hPBE/6-311++G**, PCM (CH₂Cl₂)) UV/Vis-Spektren der *intra*- und *extra*-Konformation und der gemessenen (aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 298\text{ K}$, $c(\mathbf{5}) = 10^{-5}\text{ M}$) UV/Vis-Spektren des 3,7,10-Triarylphenothiazins **5b**. Zusätzlich ist auch die theoretische Absorption des Gemisches der *intra*- und *extra*-Konformere entsprechend der berechneten Gleichgewichtsverteilung dargestellt.

Der Einfluss der konformativen Heterogenität auf die Absorptionseigenschaften ist bei Verbindung **5d** noch ausgeprägter. Im Vergleich zu den bisher diskutierten 3,7,10-Triarylphenothiazinen weist das Derivat **5d** anhand der DFT-Berechnungen keine deutlich bevorzugte Konformation in Dichlormethan auf (54 % *intra*-Konformer im Gleichgewicht bei $T = 298\text{ K}$) auf. Anhand der simulierten UV/Vis-Spektren für beide Konformationen des 3,7,10-Triarylphenothiazins **5d** kann der Einfluss der Konformation auf die Absorptionseigenschaften verdeutlicht werden (Abbildung 107).

Der Vergleich der simulierten Spektren sowie der berechneten Übergänge zeigt, dass sich die längstwellige Absorptionsbande aus einer Überlagerung des $S_0 \rightarrow S_1$ - und $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergangs des *intra*-Konformers zusammensetzt, während die Absorptionsbande bei 340 nm auf den $S_0 \rightarrow S_1$ - und $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang des *extra*-Konformers zurückzuführen ist. Aufgrund der unterschiedlichen Molekülorbitalprofile beider Konformer sowie des berechneten Beitrags der Gleichgewichtskonstante ist der Einfluss des beider Konformere auf die Absorptionseigenschaften signifikant.

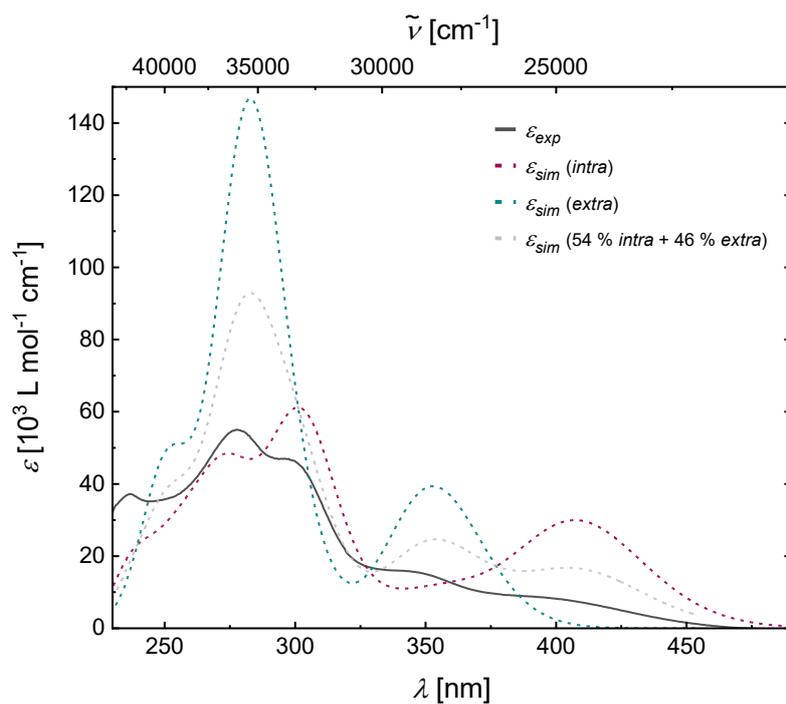


Abbildung 107: Vergleich der simulierten (PBE1hPBE/6-311++G**, PCM (CH₂Cl₂)) UV/Vis-Spektren der *intra*- und *extra*-Konformation und der gemessenen (aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 298\text{ K}$, $c(\mathbf{5}) = 10^{-5}\text{ M}$) UV/Vis-Spektren des 3,7,10-Triarylphenothiazins **5d**. Zusätzlich ist auch die theoretische Absorption des Gemisches der *intra*- und *extra*-Konformere entsprechend der berechneten Gleichgewichtsverteilung dargestellt.

3.10 Fazit und Ausblick zu den 3,7,10-Triarylphenothiazinen

Die in Kapitel 3.3 etablierte Kupplungs-Aminierungssequenz konnte erfolgreich um einen weiteren Syntheseschritt erweitert werden. Basierend auf der etablierten sequenziellen Dreikomponentenreaktion zur Darstellung von 3,10-Diarylphenothiazinen **4** konnte eine *Pseudo*-Vierkomponentensynthese entwickelt werden, die den modularen Aufbau von vier neuartigen symmetrischen 3,7,10-Triarylphenothiazinen **5** im Ein-Topf-Verfahren ermöglicht. Dabei konnten moderate bis sehr gute Ausbeuten erzielt werden.

Darüber hinaus konnte eine dreistufige Syntheseroute zur Darstellung von 3-Brom-7-iod-10*H*-phenothiazin **1e** realisiert werden. Die unterschiedliche Reaktivität der Funktionalitäten der Positionen 3 und 7 kann bei der Synthese von unsymmetrischen 3,7,10-Triarylphenothiazinen genutzt werden, um selektive Kupplungsreaktionen mit unterschiedlichen Arylboronsäuren zu gewährleisten. Anhand der ersten Versuche konnte gezeigt werden, dass eine Erweiterung der Synthesesequenz möglich ist. Jedoch bedarf es weiterer Optimierungsstudien, um die gewünschten unsymmetrischen 3,7,10-Triarylphenothiazine selektiv in guten Ausbeuten darstellen zu können.

Die Erweiterung der Arylfunktionalisierung ermöglicht es, die Redoxpotentiale über einen breiteren Potentialbereich als bei den 3,10-Diarylphenothiazinen **4** einzustellen und somit die elektronischen Eigenschaften genauer zu adressieren. Analog zu den 3,10-Diarylphenothiazinen zeigt der Vergleich der ersten Oxidationspotentiale eine Abhängigkeit von der elektronischen Natur der Arylsubstituenten. Die Erweiterung der Substanzbibliothek würde dabei ebenfalls die Möglichkeit bieten dreidimensionale Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufzustellen, um damit den Weg zu einem rationalen Design von maßgeschneiderten 3,7,10-Triarylphenothiazinen mit einstellbaren elektrochemischen Eigenschaften zu ebnen. Der Einfluss der Substituenten auf das erste Oxidationspotential sollte dabei am besten durch Korrelation gegen die *Hammett*-Parameter des *N*-Arylsubstituenten R^3 und die Summe der *Hammett*-Parameter der Substituenten R^1 und R^2 wiedergegeben werden (Gleichung 32).

$$E_0^{0/+1} = \rho_{R^{1,2}}(\sigma_{R^1} + \sigma_{R^2}) + \rho_{R^3}\sigma_{R^3} + c \quad (\text{Gleichung 33})$$

- ρ Empfindlichkeit der Oxidationspotentiale auf die Modifikation des Substituenten $R^{1,2}$ bzw. R^3
 σ Substituentenparameter für die Substituenten R^1 (Position 3), R^2 (Position 7) und R^3 (Position 10)
 c Konstante

Um ein umfassendes Bild über diese Stoffklasse zu erhalten, wurden neben den elektrochemischen Eigenschaften auch die photophysikalischen Eigenschaften eingehend untersucht. Für ein tiefergehendes theoretisches Verständnis des Absorptionsverhaltens wurden zusätzlich TD-DFT-Rechnungen durchgeführt.

Insbesondere bei Verbindung **5d** wird der Einfluss der konformativen Heterogenität auf die Absorptionseigenschaften in Vergleich zu den bisher diskutierten 3,10-Diarylphenothiazinen deutlich, da laut quantenchemischen Berechnungen die beiden Konformeren in Dichlormethan nahezu im Gleichgewicht vorliegen.

In den folgenden Studien sollte auch der Einfluss der von externen Stimuli sowie das AIE-Verhalten der 3,7,10-Triarylphenothiazine im Detail untersucht werden, um diese Substanzklasse auf ihre Anwendung als Multifunktionale Emitter zu prüfen. Dazu wurde das Emissionsverhalten der Verbindung **5b** in verschiedenen THF/Wasser-Mischungen bereits in einer Reagenzglasstudie betrachtet, wobei ein ausgeprägtes AIEE-Verhalten beobachtet werden konnte, sowie das mechanochrome Lumineszenzverhalten von Verbindung **5c** durch mechanische Reize geprüft.

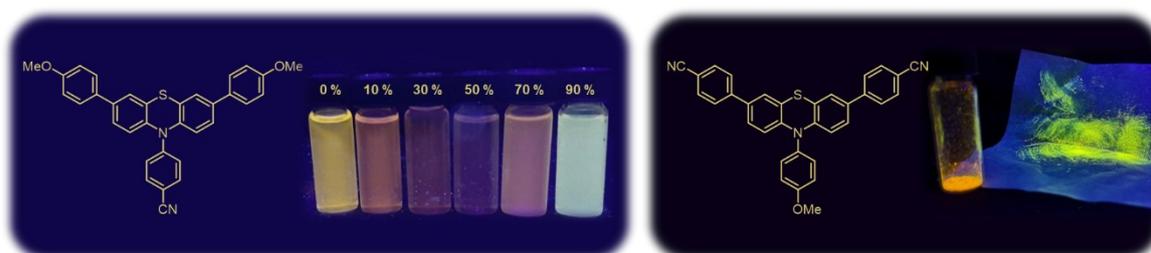


Abbildung 108: Links: Emissionsverhalten des 3,7,10-Triarylphenothiazins **5b** in binären Lösungsmittelgemischen bestehend aus THF und Wasser mit verschiedenen Wasseranteilen (f_w) (aufgenommen bei $T = 298$ K, $c(\mathbf{5}) = 10^{-5}$ M, $\lambda_{exc} = 365$ nm); Rechts: Emissionsverhalten des 3,7,10-Triarylphenothiazins **5c** vor und nach dem Einwirken von äußeren Kräften ($\lambda_{exc} = 365$ nm).

4 Anhang

Das Vorkommen von Heterocyclen in der Natur ist ubiquitär. Insbesondere Stickstoffheterocyclen stellen aufgrund ihrer vielfältigen Anwendungen in den Bereichen Wirkstoffdesign, Photochemie, Agrochemie und Farbstoffe eine der wichtigsten Substanzklassen in der Organischen Chemie dar. Als Stickstoffheterocyclen werden cyclische Verbindungen bezeichnet, die neben Kohlenstoffatomen mindestens ein Stickstoffatom im Ring aufweisen.^[340-341] Die Dominanz von *N*-heterocyclischen Verbindungen in den vermarkteten Pharmazeutika sowie in der Arzneimittelforschung ist bemerkenswert.^[342-343] Die Analyse der von der FDA zugelassenen Arzneimittel zeigt, dass etwa 60 % der niedermolekularen Medikamente einen Stickstoffheterocyclen enthalten.^[344] Die Prävalenz von *N*-basierten Heterocyclen in biologisch aktiven Substanzen kann auf ihre Stabilität und Wirkungseffizienz im menschlichen Körper sowie auf die Tatsache zurückgeführt werden, dass die Stickstoffatome leicht mit der DNA über Wasserstoffbrückenbindungen interagieren können.^[345] Aus diesen Gründen spielt das Vorhandensein von Heteroatomen in den Verbindungen eine wichtige Rolle bei der Entfaltung der Anti-Krebs-Aktivität.^[346] Insbesondere di(hetero)arylierte Indole und Carbazole erweisen sich als beliebtes Grundgerüst für interessante Targets in der Krebsforschung (Abbildung 109).

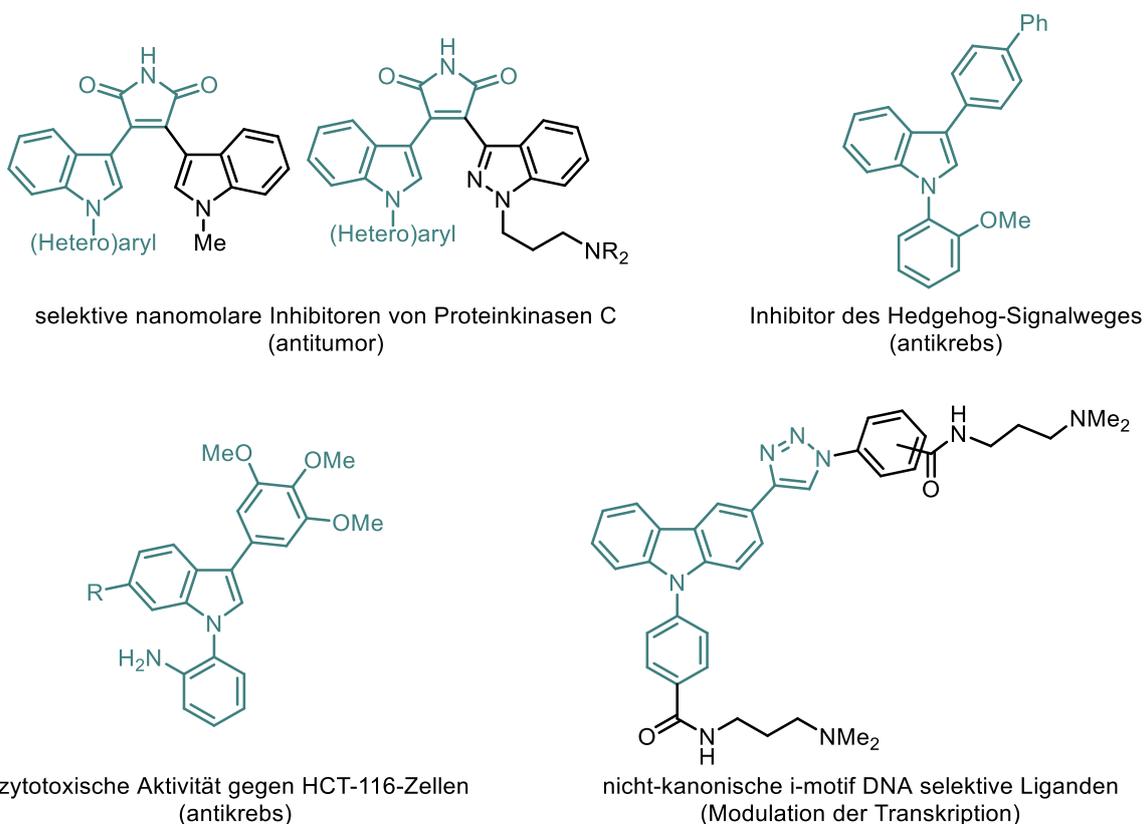


Abbildung 109: C,*N*-Di(hetero)arylierte Indole und Carbazole mit beachtlicher krebshemmender Aktivität.

Während 2,3-Bisarylmaleimide mit *N*-Arylindolsubstituenten als potente und selektive Inhibitoren von Proteinkinasen C (PKC) identifiziert wurden,^[347-348] zeigt ein einfaches *N*-(*o*-Anisyl)-3-biphenylindol eine niedrigere mikromolare Hemmung des Hedgehog-Signalwegs,^[349] was ein neuartiges therapeutisches Prinzip bei der Behandlung bestimmter Krebsarten darstellt. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass *N*-Phenylindolylaniline die Vermehrung von menschlichen Kolonkarzinomzellen HCT-116 in nanomolaren Konzentrationen hemmen.^[350] Erst kürzlich wurde gezeigt, dass nicht-kanonische i-motif DNA selektive Liganden auf Basis von *N*-Aryl-3-triazolylcarbazolen die Transkription von zellulären Onkogenen beeinflussen können.^[351]

Neben ihrer Anwendung als Pharmazeutika haben sich Carbazolderivate aufgrund ihrer breiten Bandlücke, hohen Elektronendichte und ausgezeichneten elektrischen und optischen Eigenschaften als herausragende molekulare Einheiten in der Materialwissenschaft und der molekularen Elektronik herauskristallisiert.^[147, 314, 352-353] Insbesondere Di(hetero)arylcabazole haben Anwendung in OLEDs und in der Lochtransportschicht von effizienten Perowskit-Solarzellen gefunden (Abbildung 109).^[158, 354-356] Da bisher keine direkte, universelle Ein-Topf-Sequenz zur Synthese von 3,9-Diaryl-9*H*-Carbazolen bekannt ist, sollte eine neue sequenziell palladiumkatalysierte Multikomponentenreaktion zur Darstellung von heterocyclischen Stickstoffverbindungen entwickelt und etabliert werden.

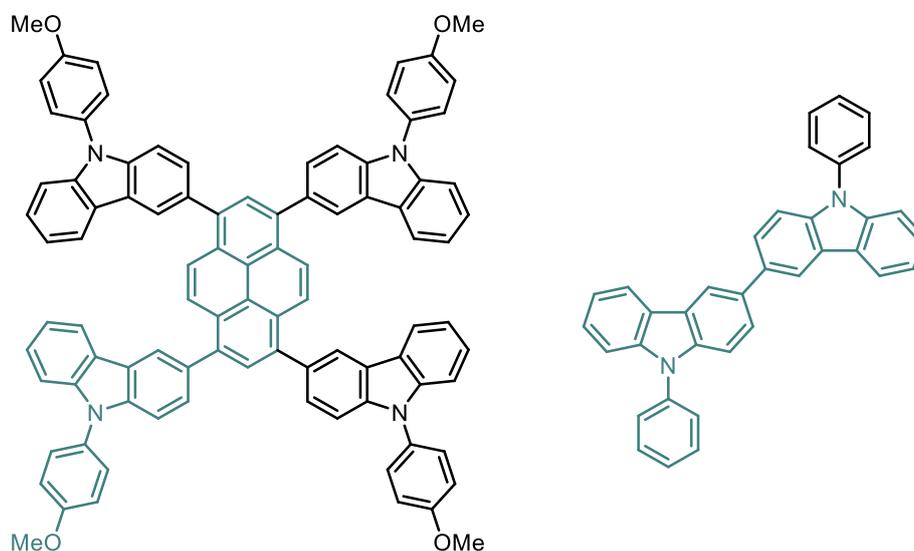
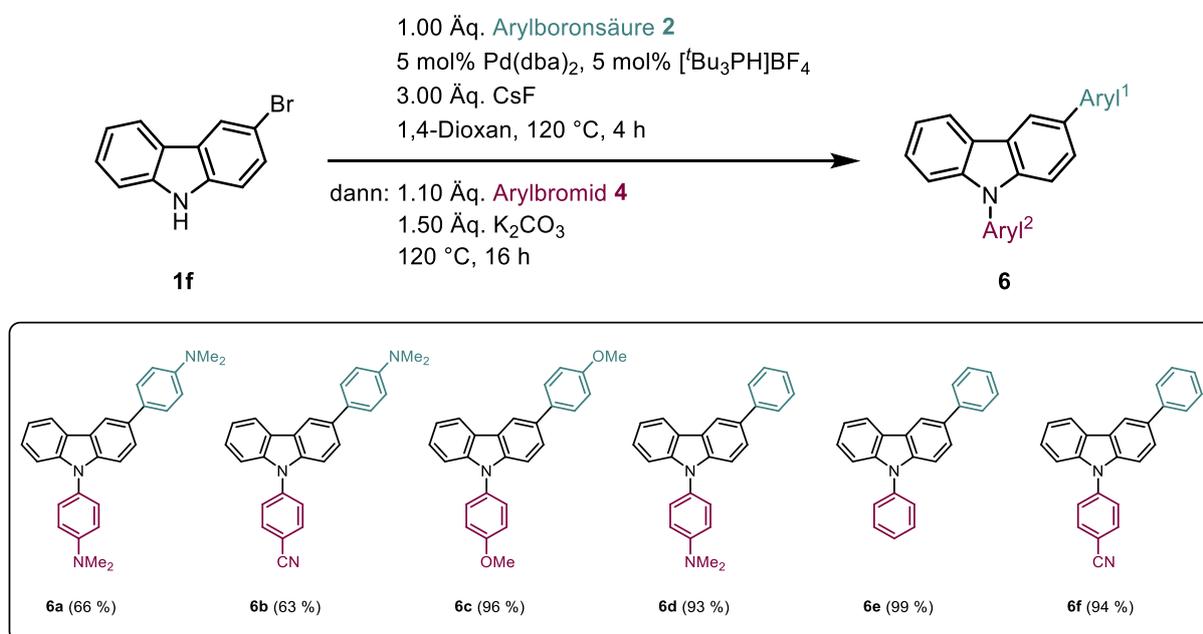


Abbildung 110: Di(hetero)arylierte Carbazole mit Anwendung in OLEDs und in der Lochtransportschicht von Perowskit-Solarzellen.

4.1 Synthese von 3,9-Diarylcarbazolen und 1,5-Diarylindolen

Die Darstellung von diarylierten Carbazolen sollte nach dem Konzept der „Idealen Synthese“ realisiert werden. Das Ziel war daher die Entwicklung einer Synthesesequenz von 3,9-Diarylcarbazolen **6**, bei der das 3-Brom-9*H*-carbazol (**1f**) zunächst unter *Suzuki*-Bedingungen mit einer Arylboronsäure **2** gekuppelt wird und ohne Aufarbeitung die *Buchwald-Hartwig*-Aminierung mit dem Arylbromid **3** angeschlossen wird. Die Synthese des als Ausgangsmaterial benötigten einfach bromierten Carbazols **5** ist bereits etabliert und kann in quantitativer Ausbeute im Multigramm-Maßstab durchgeführt werden.^[357-358]

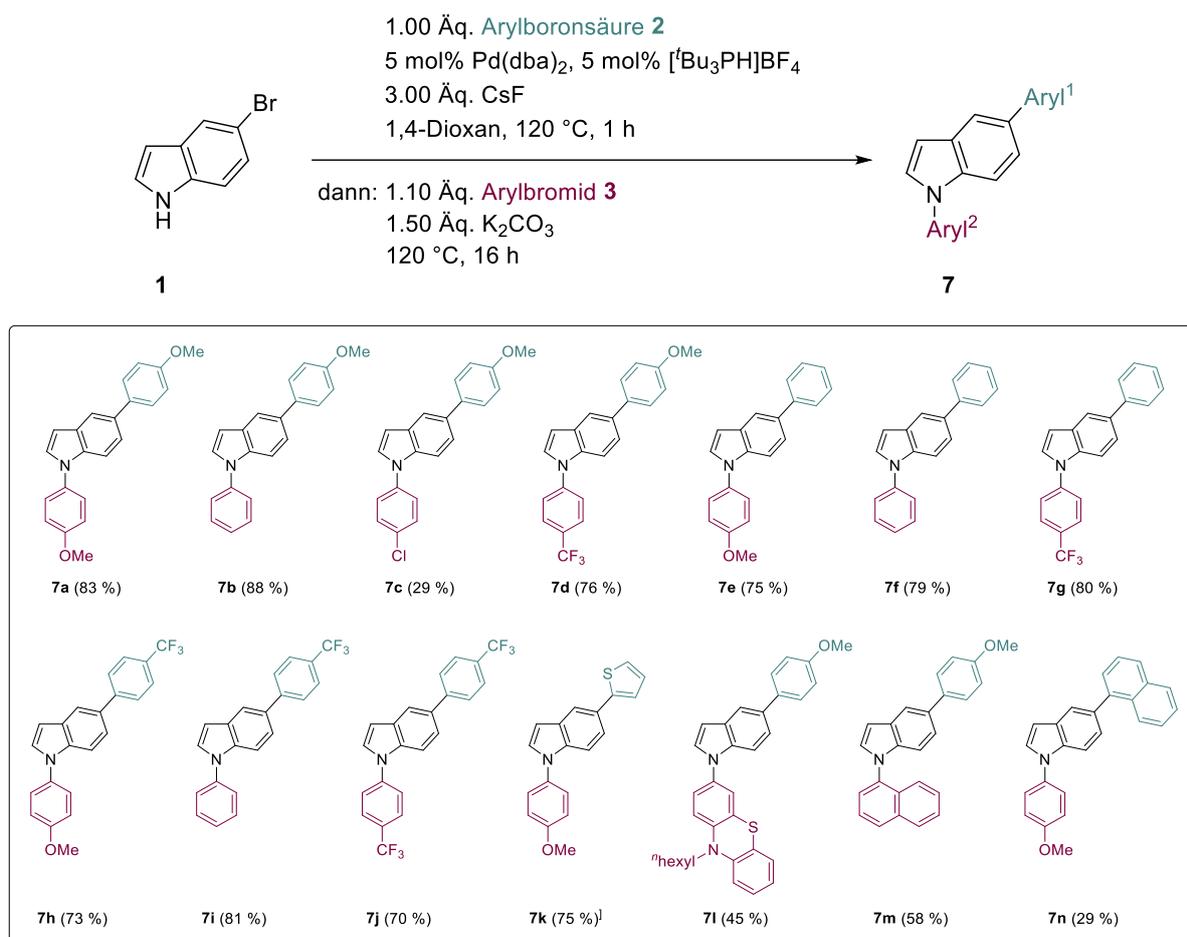
Als Modellsystem wurde die Kupplung von 3-Brom-9*H*-carbazol (**1f**) mit der 4-Methoxyphenylboronsäure (**2b**) und 4-Bromanisol (**3b**) gewählt. Ausgehend von den etablierten Reaktionsbedingungen zur Darstellung von 3,10-Diarylphenothiazinen **3** war die Umsetzung zum gewünschten Produkt nicht möglich. Unter diesen Bedingungen konnte lediglich ein Umsatz zum Zwischenprodukt beobachtet werden, wobei bereits nach vier Stunden mithilfe von dünnschichtchromatographischer Reaktionskontrolle eine vollständige Umsetzung zum Zwischenprodukt detektiert werden konnte. Somit war eine drastische Reduzierung der Reaktionszeit im ersten Reaktionsschritt möglich. Da die Palladium/*P*(*t*-Bu)-katalysierte *C,N*-Bindungsknüpfung von Arylhalogeniden mit Azolen unter der Verwendung von Kaliumcarbonat sehr effizient ist, wurde diese Base bei der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung eingesetzt.^[359] Die Variation der Base führte zu einer erheblichen Verbesserung der Ausbeute von 96 %. Diese Reaktionsbedingungen wurden somit als optimal angenommen (Schema 32).



Schema 32: Synthese von 3,9-Diarylcarbazolen **6** mittels der sequenziell katalysierten *Suzuki*-Kupplungs-*Buchwald-Hartwig*-Aminierungssequenz.

Unter Verwendung der optimierten Reaktionsbedingungen konnten weitere 3,9-Diaryl-carbazole **6** mit Hilfe der sequenziellen Dreikomponentenreaktion synthetisiert werden. Insgesamt konnten sechs unterschiedliche Derivate in guten bis sehr guten Ausbeuten von 63 bis 99 % dargestellt werden. Die Ausbeuteverluste bei Verbindung **6a** und **6b** sind in erster Linie auf die schlechtere Löslichkeit der Produkte und der damit verbundenen erschwerten Reinigung zurückzuführen. Durch die Variation der Arylboronsäure konnte in Position 9 des Carbazols neben Phenylresten verschiedene elektronenschiebende Substituenten (**6a–c**) eingeführt werden. In der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung wurden sowohl Arylbromide mit elektronenschiebenden Substituenten wie beispielsweise Methoxygruppen und tertiären Aminen (**6a**, **6c** und **6d**) als auch elektronenziehenden Substituenten wie Cyanogruppen (**6b** und **6f**) toleriert.

Die Reaktionsbedingungen konnten auch für die Synthese von 1,5-Diarylindolen **7** etabliert werden (Schema 33). Ein vollständiger Umsatz zum Zwischenprodukt konnte mittels dünn-schichtchromatographischer Reaktionskontrolle bereits nach einer Stunde detektiert werden. Somit war eine weitere Reduzierung der Reaktionszeit im ersten Reaktionsschritt möglich.



Schema 33: Synthese von 1,5-Diarylindolen **7** mittels der sequenziell katalysierten *Suzuki*-Kupplungs-*Buchwald-Hartwig*-Aminierungssequenz.

Regina Kohlbecher ist es im Rahmen ihrer Bachelorarbeit gelungen diese Multikomponentensynthese zu etablieren und eine umfassende Substanzbibliothek an 1,5-Di(hetero)arylindolen **7** zu erstellen. Insgesamt konnten 14 unterschiedliche Derivate in moderaten bis sehr guten Ausbeuten von 29 bis 96 % dargestellt werden.

Durch die Variation der Arylboronsäure konnten in der *Suzuki*-Kreuzkupplung zunächst verschiedene elektronenschiebende (**7a–d**) sowie -ziehende Substituenten (**7h–j**) an Position 5 des Indolgerüsts eingeführt werden. In der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung konnten ebenfalls Arylbromide mit elektronenschiebenden (**7a**, **7e** und **7h**) und -ziehenden Substituenten (**7c**, **7d**, **7g** und **7j**) eingesetzt werden.

In der Synthesesequenz konnten neben den *para*-substituierten Arylboronsäuren bzw. -bromiden auch heterocyclische und sterisch anspruchsvolle (Hetero)arylboronsäureester bzw. -bromide (**7k–n**) eingesetzt werden.

Die synthetisierten 1,5-Diaryl-1*H*-indole **7** wurden im Rahmen des GRK2158 von der Arbeitsgruppe *Kalscheuer* auf ihre biologische Aktivität gegen *M. tuberculosis*, *S. aureus* sowie *A. baumannii* getestet. Jedoch lagen die MIC-Werte über 100 µM und zeigen somit keine biologische Wirksamkeit gegen die getesteten Bakterienstämme.

Dennoch konnte gezeigt werden, dass die *Suzuki*-Kupplungs-*Buchwald-Hartwig*-Aminierungssequenz einen schnellen, effizienten und diversitätsorientierten Zugang zu verschiedenen *C,N*-biaryl-funktionalisierten Heterocyclen ermöglicht. In Anbetracht des breiten Angebots an kommerziell verfügbaren bzw. leicht zugänglichen Ausgangsmaterialien kann diese Methodik zum Aufbau weiterer Substanzbibliotheken mit potentiell interessanten biologisch aktiven und/oder funktionellen Materialien verwendet werden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Angaben zu Versuchsbedingungen und analytischen Methoden

Alle Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, in sekurierten Schlenkrohren unter Schutzgasatmosphäre und Verwendung der Septum- und Kanülentechnik durchgeführt. Als Schutzgase kamen Stickstoff und Argon zum Einsatz. Für Reaktionen bei höheren Temperaturen wurden beheizte Silikonölbäder verwendet, deren Temperatur durch die Verwendung von Kontaktthermometern reguliert wurde. Bei Tieftemperaturreaktionen kamen die entsprechend benötigten Kühlbäder (Eis/Wasser für 0 °C bzw. Trockeneis/Aceton für -78 °C) zum Einsatz.

Die verwendeten trockenen Lösungsmittel (Dichlormethan, 1,4-Dioxan, THF) wurden der Lösemittel-trocknungsanlage „MB-SPS-800“ der Firma *M. Braun Inertgas-Systeme GmbH* entnommen. Toluol wurde gemäß literaturbekannter Trocknungsmethoden mit elementarem Natrium und Benzophenon als Indikator getrocknet, destilliert und unter Stickstoffatmosphäre über Molekularsieb 3 Å gelagert.^[360] Alle kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden von den Firmen *abcr GmbH*, *Acros Organics*, *Carl Roth GmbH & Co. KG*, *Deutero GmbH*, *Fluorochem*, *Merck KGaA*, *Sigma Aldrich* erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Der Reaktionsfortschritt wurde bei allen Reaktionen mittels Dünnschichtchromatographie qualitativ überprüft. Dabei kamen kieselgelbeschichtete und mit Fluoreszenzindikator versetzte Aluminiumfertigfolien (60, F₂₅₄) der Firma *MACHEREY-NAGEL GmbH & Co. KG* zum Einsatz. Zur Detektion wurde mit UV-Licht der Wellenlänge 254 und 365 nm bestrahlt.

Die Reinigung der Rohprodukte erfolgte durch säulenchromatographische Trennung an Kieselgel 60 (mesh 70–230, Korngröße 0.04–0.063 mm) der Firma *MACHEREY-NAGEL GmbH & Co. KG* mittels Flash-Technik bei einem Überdruck von ca. 2 bar. Als Laufmittel dienten reine, destillierte Lösungsmittel wie *n*-Hexan und Dichlormethan oder Lösungsmittelgemische aus *n*-Hexan und Aceton, *n*-Hexan und Ethylacetat sowie *n*-Hexan und Dichlormethan. Des Weiteren wurden die Rohprodukte vorher an Celite® 545 der Firma *Carl Roth GmbH & Co. KG* absorbiert.

¹H-, ¹³C- und 135-DEPT-NMR-Spektren wurden mit Hilfe der Geräte „AV III 300“ und „AV III 600“ des Herstellers *Bruker* aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde deuteriertes Aceton-*d*₆ (δ_{H} 2.05, δ_{C} 29.84, 206.26) und Dichlormethan-*d*₂ (δ_{H} 5.32, δ_{C} 53.84) eingesetzt, wobei die Signale des nicht deuterierten Lösungsmittelanteils als interner Standard verwendet wurde. Die Spinmultiplizitäten wurden mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), dd (Dublett von Dublett), td (Triplet von Dublett), ddd (Dublett von Dublett von Dublett) und m (Multiplet) abgekürzt.

Die Zuordnung von quartären Kohlenstoffkernen (C_{quart}), Methin- (CH), Methylen- (CH₂) und Methylgruppen (CH₃) erfolgte unter Verwendung von 135-DEPT-Spektren.

Für die Aufnahme von EI-Massenspektren wurde das Triple-Quadrupol-Massenspektrometer „TSQ 7000“ der Firma *Finnigan MAT* verwendet. Angegeben sind alle Peaks mit einer Intensität > 10 % des Basispeaks, der Molpeak und eventuell charakteristische Fragmentpeaks mit einer Intensität < 10 %.

IR-Spektren wurden mit Hilfe des Geräts *Shimadzu* „IRAffinity-1“ mit ATR-Technik aufgenommen. Die Intensitäten der IR-Absorptionsbanden werden mit s (stark), m (mittel) und w (schwach) abgekürzt.

Elementaranalysen wurden auf dem *Perkin Elmer* „Series II Analyser 2400“ im Institut für Pharmazeutische und Medizinische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf gemessen.

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

Die UV/Vis-Spektren wurden unter Verwendung hochreiner Lösungsmittel bei 298 K auf einem „Lambda 19“ Spektrometer der Firma *Perkin Elmer* aufgenommen. Zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten ε wurden Absorptionsspektren bei fünf verschiedenen Konzentrationen gemessen und auf die Gültigkeit des *Lambert-Beer*'schen Gesetzes geachtet. Fluoreszenzspektren in Lösung wurden in hochreinen Lösungsmitteln mit Hilfe eines *Hitachi* „F-7000“ untersucht. Zur Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_F wurde die Relativmethode^[235] angewendet und Messungen bei fünf verschiedenen Konzentrationen vorgenommen. Als Fluoreszenzstandard wurde Coumarin 1 in Ethanol ($\lambda_{exc} = 360$ nm, $\Phi_F = 0.73$)^[361] verwendet.

Die Aufnahme der Cyclovoltammogramme erfolgte in einer kleinvolumigen Zelle (3.0 mL) mit einer Dreielektrodenanordnung. Als Arbeitselektrode diente ein glasummantelter Platindraht, als Referenzelektrode eine Ag/AgCl-Elektrode (3 M NaCl-Lösung) und als Gegenelektrode eine Platindrahtspirale. Als Elektrolyt wurde eine 0.1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat-Lösung in trockenem Dichlormethan verwendet. In einem Messgefäß wurden 3.0 mL dieser Leitsalzlösung sowie die zu vermessene Probe vorgelegt und mit Argon entgast. Sämtliche Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Potentiostat/Galvanostat diente das Gerät „263A“ des Herstellers *E&G Princeton Applied Research*, das mit der Software „PowerSuite Revision 2.12.1.“ desselben Herstellers bedient wurde. Als interner Redoxstandard kamen Ferrocen ($E_0^{0/+1} = 450$ mV)^[213] oder Decamethylferrocen ($E_0^{0/+1} = -103$ mV) zum Einsatz. Stets wurden Cyclovoltammogramme bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten ν aufgenommen ($\nu = 100, 250, 500$ und 1000 mV/s).

Quantenchemische Berechnungen wurden auf dem HPC-Cluster *Ivybridge* des Zentrums für Informations- und Medientechnologie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt.

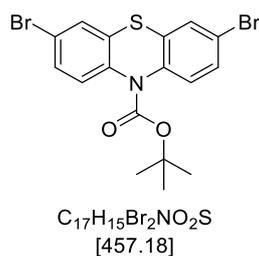
Die Berechnungen wurden mit dem auf dem Cluster verfügbaren Programmpaket Gaussian 09^[177] unter der Verwendung der Dichte-Funktional-Theorie ausgeführt. Die optimierten Molekülgeometrien im Grundzustand wurden durch Frequenzanalysen auf das Vorliegen von Minimumstrukturen (keine negativen Schwingungsfrequenzen) untersucht.

5.2 Synthese von Startmaterialien

Die folgenden Verbindungen wurden nach literaturbekannten Methoden synthetisiert und deren Struktur und Reinheit durch Vergleich mit der Literatur bestätigt:

3-Brom-10*H*-phenothiazin (**1a**),^[166] 3,7-Dibrom-10*H*-phenothiazin (**1b**),^[362] 3-Brom-9*H*-carbazol (**1f**),^[357] (4-(Diphenylamino)phenyl)boronsäure (**2f**),^[363] 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(1-naphthyl)-1,3,2-dioxaborolan (**2i**),^[364] 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(thiophen-2-yl)-1,3,2-dioxaborolan (**2j**),^[365] 2-(4-Bromphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin (**3d**),^[366] 3-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**3i**).^[367]

tert-Butyl-3,7-dibrom-10H-phenothiazin-10-carboxylat (1c)^[368]

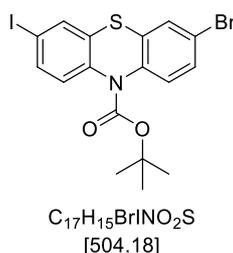


In einem Schlenkrohr wurden unter Argonatmosphäre 3,7-Dibrom-10H-phenothiazin (**1b**) (17.9 mg, 50.0 mmol) und Di-*tert*-butyldicarbonat (13.1 g, 60.0 mmol) in Dichlormethan (250 mL) unter Rühren suspendiert und mit 4-Dimethylaminopyridin (611 mg, 10.0 mol%) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) konnte das Produkt **1c** mit einer Ausbeute von 79 % (18.0 mg, 39.6 mmol) in Form von rosa Kristallen gewonnen werden.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 1.48 (s, 9 H), 7.51 (dd, ³*J* = 8.7 Hz, ⁴*J* = 2.1 Hz, 2 H), 7.53 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2 H), 7.60 (d, ³*J* = 2.0 Hz, 2 H).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 457 ([M]⁺, 1), 401 (C₁₃H₆⁷⁹Br⁸¹BrNO₂S, 5), 357 ([C₁₂H₆⁷⁹Br⁸¹BrNS]⁺, 14), 276 ([C₁₂H₆⁷⁹BrNS]⁺, 7), 276 ([C₁₂H₆⁸¹BrNS]⁺, 6), 196 ([C₁₂H₆NS]⁺, 17), 57 ([C₄H₉]⁺, 100).

***tert*-Butyl-3-brom-7-iod-10*H*-phenothiazin-10-carboxylat (**1d**)^[369]**

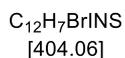
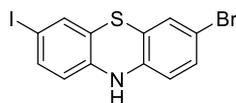


In einem sekurierten Schlenkrohr wurde *tert*-Butyl-3,7-dibrom-10*H*-phenothiazin-10-carboxylat (**1c**) (2.74 g, 6.00 mmol) in 30 mL THF vorgelegt und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Nach Zutropfen von 3.66 mL *n*-Butyllithium (6.00 mmol, 1.6 M Lösung in *n*-Hexan) wurde die Reaktionslösung 10 min lang gerührt. Im Anschluss wurde eine Lösung aus Iod (1.52 g, 6.00 mmol) in 15 mL THF zugegeben und 30 min lang gerührt. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit destilliertem Wasser (20 mL), ges. Natriumsulfitlösung (10 mL) und Dichlormethan (30 mL) versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) konnte das Produkt **1d** mit einer Ausbeute von 67 % (1.68 g, 3.34 mmol) in Form von blassgelben Kristallen gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, Aceton- d_6): δ 1.48 (s, 9 H), 7.39 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1 H), 7.51 (dd, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, 1 H), 7.54 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 1 H), 7.61 (d, $^4J = 2.1$ Hz, 1 H), 7.70 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 1 H), 7.78 (d, $^4J = 2.0$ Hz, 1 H).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 505 ($[C_{17}H_{15}^{81}BrINO_2S]^+$, 1), 503 ($[C_{17}H_{15}^{79}BrINO_2S]^+$, 1), 449 ($[C_{13}H_6^{81}BrINO_2S]^+$, 4), 447 ($[C_{13}H_6^{79}BrINO_2S]^+$, 4), 405 ($[C_{12}H_6^{81}BrINS]^+$, 7), 403 ($[C_{12}H_6^{79}BrINS]^+$, 7), 357 ($[C_{12}H_6^{79}Br^{81}BrNS]^+$, 14), 278 ($[C_{12}H_6^{81}BrNS]^+$, 6), 276 ($[C_{12}H_6^{79}BrNS]^+$, 7), 196 ($[C_{12}H_6NS]^+$, 17), 57 ($[C_4H_9]^+$, 100).

3-Brom-7-Iod-10H-phenothiazin (**1e**)^[339]



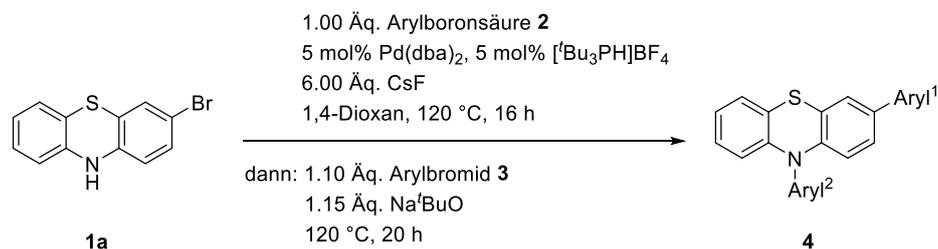
In einem Schlenkrohr wurde *tert*-Butyl-3-brom-7-iod-10H-phenothiazin-10-carboxylat (**1d**) (7.56 g, 15.0 mmol) in 15 mL Dichlormethan vorgelegt und 15 mL Trifluoressigsäure hinzugegeben. Dabei färbte sich das Reaktionsgemisch lila und eine Gasentwicklung war zu beobachten. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h lang bei 20 °C gerührt und im Anschluss mit destilliertem Wasser (50 mL) und Dichlormethan (30 mL) versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. Natriumchloridlösung extrahiert und im Anschluss mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 10:1) konnte das Produkt **1e** mit einer Ausbeute von 85 % (5.37 g, 13.2 mmol) in Form eines beigen Feststoffs gewonnen werden.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 6.50–6.55 (m, 1 H), 6.62–6.67 (m, 1 H), 7.08–7.12 (m, 1 H), 7.11–7.16 (m, 1 H), 7.23–7.27 (m, 1 H), 7.28–7.33 (m, 1 H), 8.06 (s, 1 H).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 406 (12), 405 ([C₁₂H₇⁸¹BrINS]⁺, 86), 404 (13), 403 ([C₁₂H₇⁷⁹BrINS]⁺, 85), 325 (19), 324 ([C₁₂H₇INS]⁺, 44), 278 ([C₁₂H₆⁸¹BrNS]⁺, 43), 277 (11), 276 ([C₁₂H₆⁷⁹BrNS]⁺, 44), 203 (11), 202 (11), 198 (27), 197 ([C₁₂H₇NS]⁺, 100).

5.3 Synthese von 3,10-Diarylphenothiazinen 4

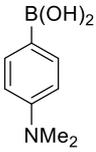
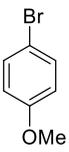
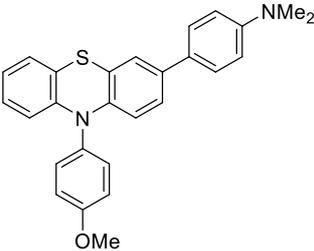
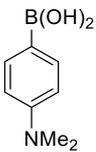
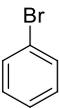
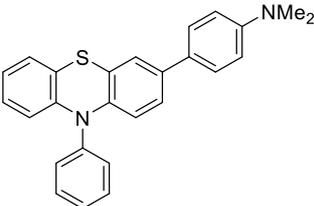
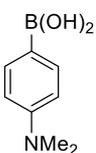
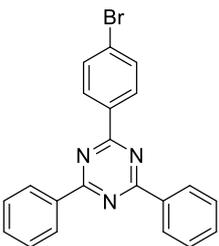
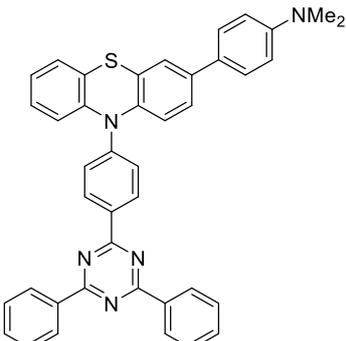
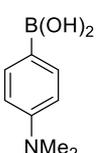
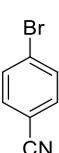
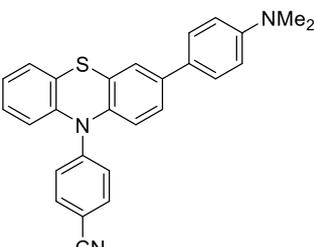
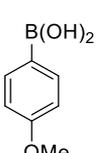
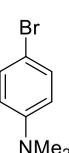
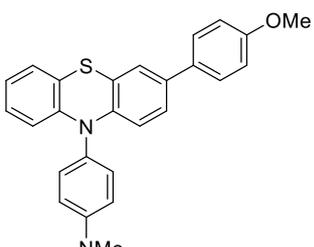
5.3.1 Allgemeine Synthesevorschrift (AS1) und experimentelle Daten

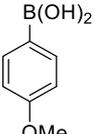
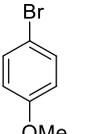
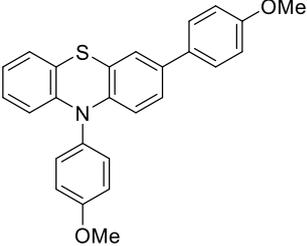
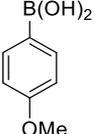
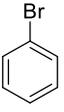
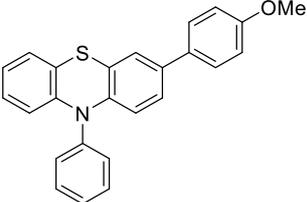
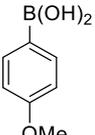
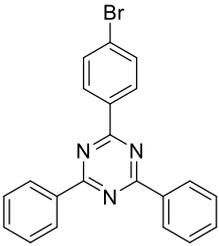
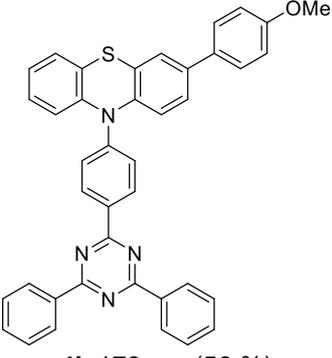
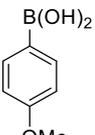
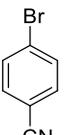
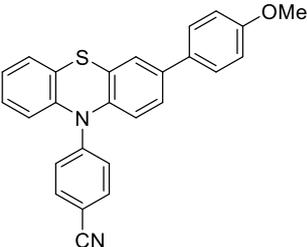
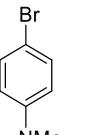
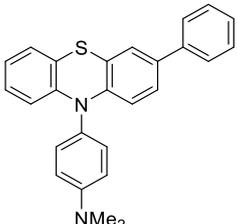


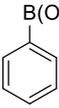
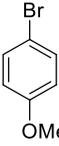
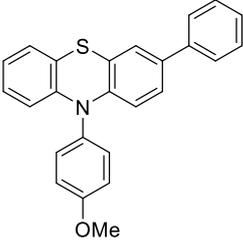
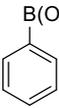
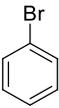
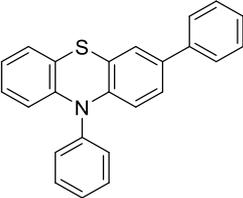
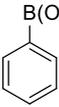
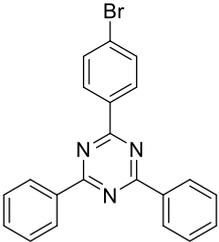
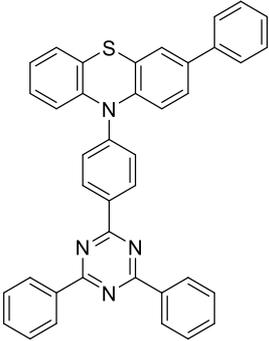
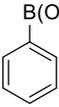
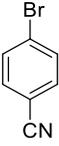
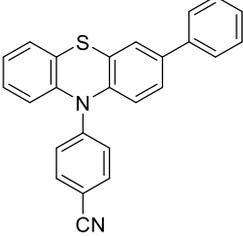
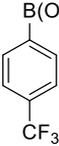
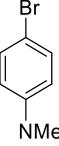
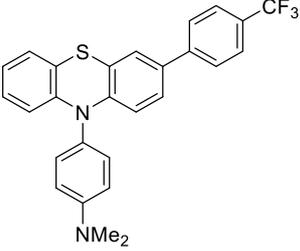
In einem Schlenkrohr wurden unter Argonatmosphäre 3-Brom-10H-phenothiazin (**1a**) (139 mg, 0.500 mmol, 1.00 Äq), Arylboronsäure bzw. -ester **2** (0.500 mmol, 1.00 Äq), Bis(dibenzylidenacetone)palladium(0) (14 mg, 5.0 mol%), Tri-*tert*-butylphosphonium-tetrafluoroborat (8 mg, 5.0 mol%) und Caesiumfluorid (455 mg, 3.00 mmol, 6.00 Äq) vorgelegt und in trockenem 1,4-Dioxan (4 mL) unter Rühren gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 5 min lang mit Argon entgast und anschließend 16 h lang bei 120 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden Arylbromid bzw. -iodid **3** (0.550 mmol, 1.10 Äq) und Natrium-*tert*-butoxid (55.0 mg, 0.575 mmol, 1.15 Äq) zugegeben und das Reaktionsgemisch 5 min lang mit Argon entgast. Im Anschluss wurde die Suspension 20 h lang bei 120 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit destilliertem Wasser (20 mL), ges. Natriumsulfatlösung (10 mL) und Dichlormethan (30 mL) versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt. Zur Isolation des elementaranalysenreinen Produkts wurde das Produkt in einem Gemisch aus *n*-Hexan und Aceton umkristallisiert.

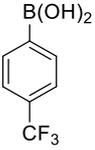
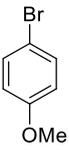
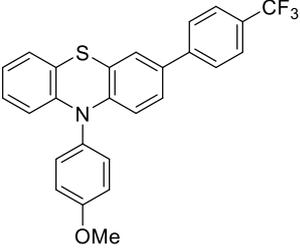
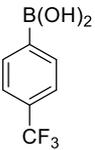
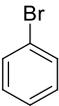
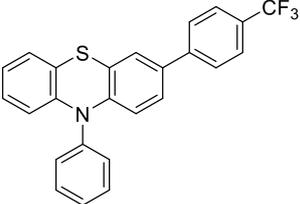
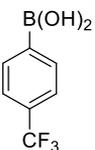
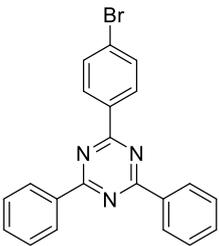
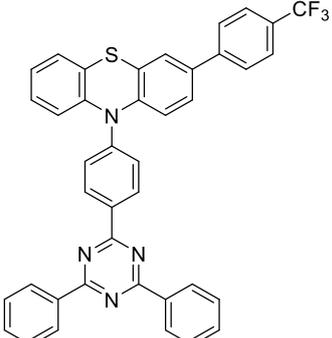
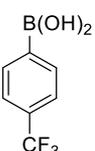
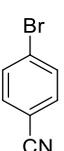
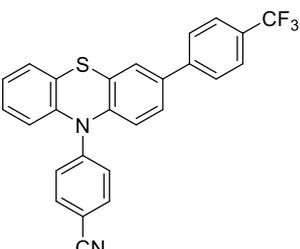
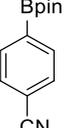
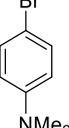
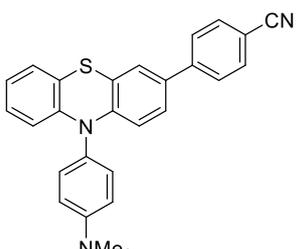
Tabelle 17: Experimentelle Details zur Synthese von 3,10-Diarylphenothiazinen **4**.

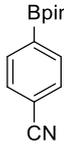
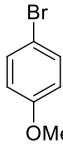
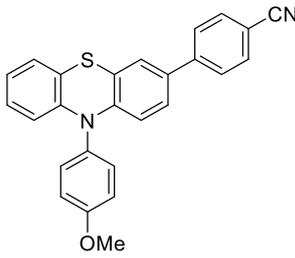
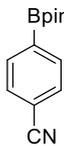
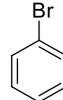
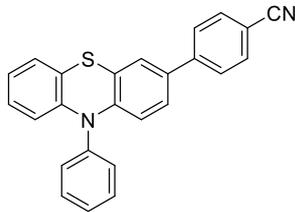
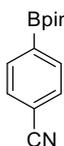
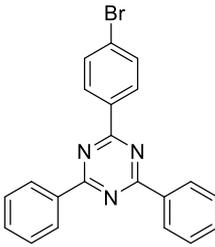
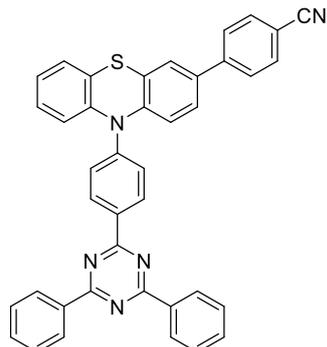
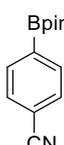
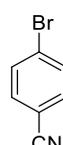
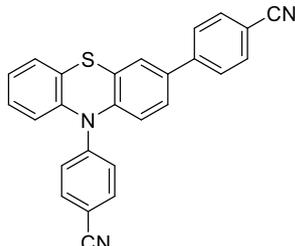
Eintrag	Arylboronsäure(ester) 2 [Einwaage]	Arylbromid 3 [Einwaage]	3,10-Diarylphenothiazin 4 Ausbeute
1	 2a , 83 mg	 3a , 110 mg	 4a , 134 mg (61 %)

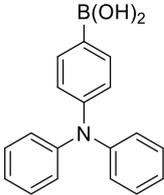
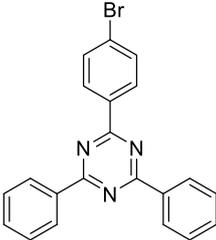
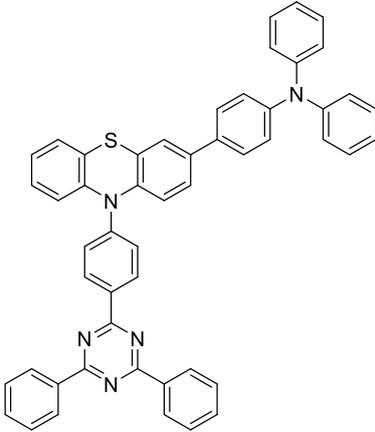
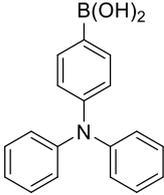
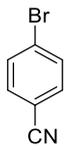
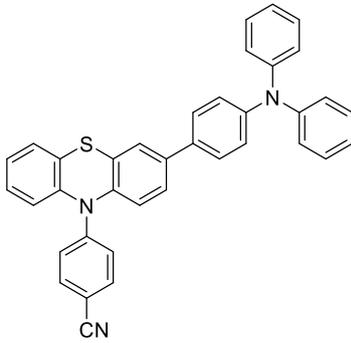
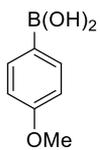
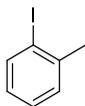
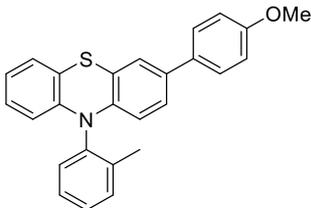
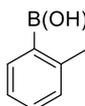
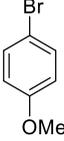
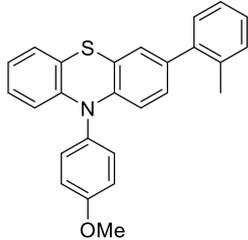
Eintrag	Arylboronsäure(ester) 2 [Einwaage]	Arylbromid 3 [Einwaage]	3,10-Diarylphenothiazin 4 Ausbeute
2	 2a , 83 mg	 3b , 103 mg	 4b , 86 mg (41 %)
3	 2a , 83 mg	 3c , 86 mg	 4c , 129 mg (65 %)
4	 2a , 83 mg	 3d , 214 mg	 4d , 209 mg (67 %)
5	 2a , 83 mg	 3e , 100 mg	 4e , 105 mg (50 %)
6	 2b , 76 mg	 3a , 110 mg	 4f , 97 mg (46 %)

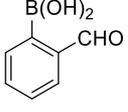
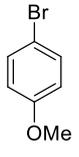
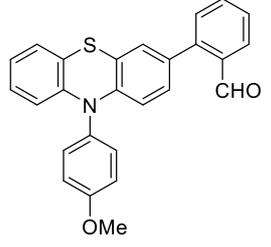
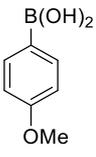
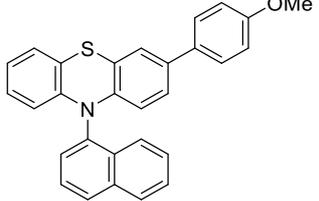
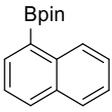
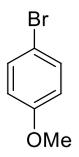
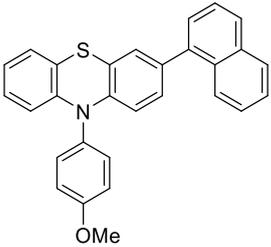
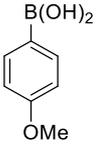
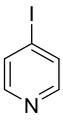
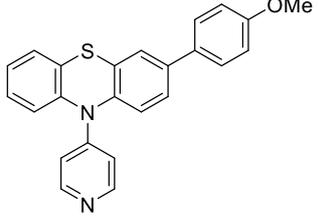
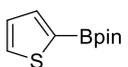
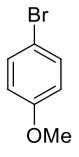
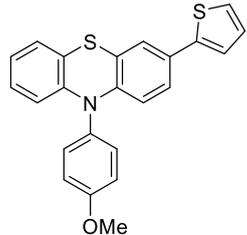
Eintrag	Arylboronsäure(ester) 2 [Einwaage]	Arylbromid 3 [Einwaage]	3,10-Diarylphenothiazin 4 Ausbeute
7	 2b , 76 mg	 3b , 103 mg	 4g , 157 mg (76 %)
8	 2b , 76 mg	 3c , 86 mg	 4h , 144 mg (76 %)
9	 2b , 76 mg	 3d , 214 mg	 4i , 173 mg (56 %)
10	 2b , 76 mg	 3e , 100 mg	 4j , 93 mg (54 %)
11	 2c , 61 mg	 3a , 110 mg	 4k , 160 mg (81 %)

Eintrag	Arylboronsäure(ester) 2 [Einwaage]	Arylbromid 3 [Einwaage]	3,10-Diarylphenothiazin 4 Ausbeute
12	 2c , 61 mg	 3b , 103 mg	 4l , 185 mg (97 %)
13	 2c , 61 mg	 3c , 86 mg	 4m , 118 mg (67 %)
14	 2c , 61 mg	 3d , 214 mg	 4n , 253 mg (87 %)
15	 2c , 61 mg	 3e , 100 mg	 4o , 117 mg (62 %)
16	 2d , 95 mg	 3a , 110 mg	 4p , 191 mg (83 %)

Eintrag	Arylboronsäure(ester) 2 [Einwaage]	Arylbromid 3 [Einwaage]	3,10-Diarylphenothiazin 4 Ausbeute
17	 2d , 95 mg	 3b , 103 mg	 4q , 138 mg (61 %)
18	 2d , 95 mg	 3c , 86 mg	 4r , 137 mg (65 %)
19	 2d , 95 mg	 3d , 214 mg	 4s , 253mg (78 %)
20	 2d , 95 mg	 3e , 100 mg	 4t , 105 mg (47 %)
21	 2e , 115 mg	 3a , 110 mg	 4u , 89 mg (42 %)

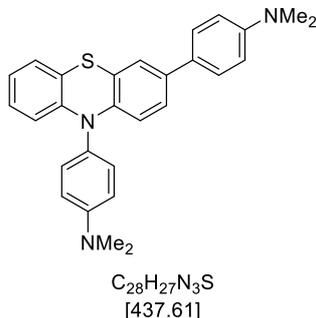
Eintrag	Arylboronsäure(ester) 2 [Einwaage]	Arylbromid 3 [Einwaage]	3,10-Diarylphenothiazin 4 Ausbeute
22	 2e , 115 mg	 3b , 103 mg	 4v , 62 mg (31 %)
23	 2e , 115 mg	 3c , 86 mg	 4w , 88 mg (47 %)
24	 2e , 115 mg	 3d , 214 mg	 4x , 128 mg (42 %)
25	 2e , 115 mg	 3e , 100 mg	 4y , 55 mg (27 %)

Eintrag	Arylboronsäure(ester) 2 [Einwaage]	Arylbromid 3 [Einwaage]	3,10-Diarylphenothiazin 4 Ausbeute
26	 2f , 145 mg	 3d , 214 mg	 4z , 208 mg (55 %)
27	 2f , 145 mg	 3e , 100 mg	 4aa , 186 mg (68 %)
28	 2b , 76 mg	 3f , 120 mg	 4ab , 150 mg (76 %)
29	 2g , 68 mg	 3b , 103 mg	 4ac , 107mg (54 %)

Eintrag	Arylboronsäure(ester) 2 [Einwaage]	Arylbromid 3 [Einwaage]	3,10-Diarylphenothiazin 4 Ausbeute
30	 2h , 75 mg	 3b , 103 mg	 4ad , 105 mg (47 %)
31	 2b , 76 mg	 3g , 114 mg	 4ae , 121 mg (56 %)
32	 2i , 127 mg	 3b , 103 mg	 4af , 164 mg (76 %)
33	 2b , 76 mg	 3h , 113 mg	 4ag , 128 mg (67 %)
34	 2j , 105 mg	 3b , 103 mg	 4ah , 72 mg (37%)

1.1.1 Spektroskopische Daten

4,4'-(10*H*-Phenothiazin-3,10-diyl)bis(*N,N*-dimethylanilin) (**4a**)



Die Synthese erfolgte analog zu **AS1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan/Aceton konnte das Produkt **4a** mit einer Ausbeute von 61 % (134 mg, 0.306 mmol) in Form von gelben Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 204 °C.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 2.95 (s, 6 H), 3.06 (s, 6 H), 6.19–6.29 (m, 2 H), 6.74–6.82 (m, 3 H), 6.89 (ddd, ³*J* = 8.2 Hz, 7.3 Hz, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1 H), 6.96–7.03 (m, 3 H), 7.10 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.18–7.26 (m, 3 H), 7.36–7.47 (m, 2 H).

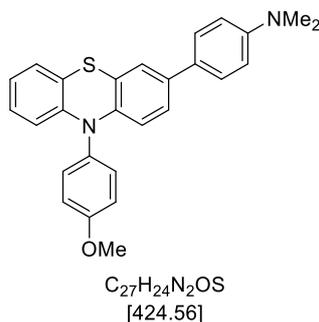
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 40.6 (CH₃), 113.6 (CH), 114.7 (CH), 116.5 (CH), 117.0 (CH), 120.0 (C_{quart}), 120.5 (C_{quart}), 122.8 (CH), 124.3 (CH), 125.1 (CH), 127.2 (CH), 127.4 (CH), 127.8 (CH), 128.3 (C_{quart}), 129.7 (C_{quart}), 132.2 (CH), 136.2 (C_{quart}), 144.0 (C_{quart}), 145.9 (C_{quart}), 150.9 (C_{quart}), 151.3 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 438 (29), 437 ([M]⁺, 100), 405 (14), 317 ([C₂₀H₁₇N₂S]⁺, 10), 219 (17), 218 (33).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3076 (w), 3044 (w), 3030 (w), 2887 (w), 2847 (w), 1607 (m), 1574 (w), 1518 (m), 1491 (m), 1460 (m), 1439 (s), 1410 (w), 1387 (w), 1356 (m), 1302 (m), 1287 (m), 1258 (m), 1225 (m), 1200 (m), 1167 (m), 1125 (m), 1078 (w), 1063 (m), 1042 (w), 997 (w), 941 (m), 930(w), 908 (w), 874 (w), 810 (s), 802 (m), 746 (s), 729 (m), 716 (w), 700 (w), 665 (w), 640 (w).

EA für C₂₈H₂₇N₃S [437.6]: ber.: C 76.85, H 6.22, N 9.60, S 7.33; gef.: C 76.60, H 6.20, N 9.41, S 7.16.

4-(10-(4-Methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-3-yl)-N,N-dimethylanilin (**4b**)



Die Synthese erfolgte analog zu **AS1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan/Aceton konnte das Produkt **4b** mit einer Ausbeute von 41 % (86 mg, 0.203 mmol) in Form von gelben Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 193 °C.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 2.95 (s, 6 H), 3.92 (s, 3 H), 6.19–6.25 (m, 2 H), 6.76–6.79 (m, 2 H), 6.82 (td, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 1 H), 6.90 (ddd, ³*J* = 8.6 Hz, 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1 H), 7.02 (dd, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1 H), 7.11 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.21–7.26 (m, 3 H), 7.34–7.39 (m, 2 H), 7.39–7.45 (m, 2 H).

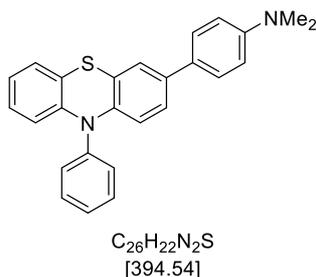
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 40.6 (CH₃), 55.9 (CH₃), 113.6 (CH), 116.5 (CH), 116.9 (CH), 117.0 (CH), 120.2 (C_{quart}), 120.7 (C_{quart}), 123.1 (CH), 124.4 (CH), 125.1 (CH), 127.3 (CH), 127.4 (CH), 127.8 (CH), 128.2 (C_{quart}), 133.0 (CH), 134.1 (C_{quart}), 136.5 (C_{quart}), 143.6 (C_{quart}), 145.5 (C_{quart}), 150.9 (C_{quart}), 160.5 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 425 (30), 424 ([M]⁺, 100), 392 (14), 317 ([C₂₀H₁₇N₂S]⁺, 11), 212 (33), 204 (12).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3100 (w), 3069 (w), 3005 (w), 2990 (w), 2947 (w), 2924 (w), 2895 (w), 2833 (w), 2808 (w), 1607 (m), 1574 (w), 1531 (w), 1504 (m), 1489 (m), 1456 (s), 1439 (s), 1412 (w), 1387 (w), 1362 (w), 1308 (m), 1285 (m), 1240 (s), 1190 (m), 1167 (m), 1126 (m), 1101 (m), 1080 (m), 1063 (m), 1034 (m), 999 (w), 943 (m), 928 (w), 914 (m), 878 (m), 837 (m), 810 (s), 791 (m), 773 (w), 745 (s), 735 (m), 716 (w), 637 (w).

EA für C₂₇H₂₄N₂OS [424.6]: ber.: C 76.38, H 5.70, N 6.60, S 7.55; gef.: C 76.18, H 5.69, N 6.90, S 7.32.

***N,N*-Dimethyl-4-(10-phenyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)anilin (**4c**)**



Die Synthese erfolgte analog zu **AS1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan/Aceton konnte das Produkt **4c** mit einer Ausbeute von 65 % (129 mg, 0.327 mmol) in Form von hellgelben Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 198 °C.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 2.95 (s, 6 H), 6.11–6.28 (m, 2 H), 6.74–6.81 (m, 2 H), 6.85 (td, ³*J* = 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1 H), 6.92 (ddd, ³*J* = 8.1 Hz, 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1 H), 7.04–7.09 (m, 1 H), 7.13 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.26 (d, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.40–7.49 (m, 4 H), 7.52–7.60 (m, 1 H), 7.66–7.74 (m, 2 H).

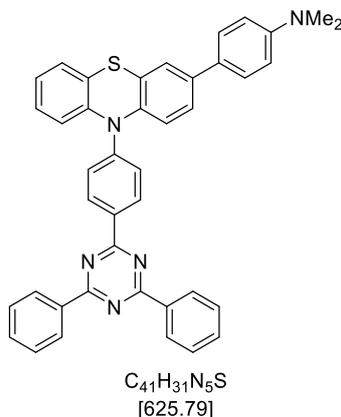
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 40.6 (CH₃), 113.6 (CH), 117.0 (CH), 117.5 (CH), 120.9 (C_{quart}), 121.4 (C_{quart}), 123.4 (CH), 124.5 (CH), 125.2 (CH), 127.5 (CH), 127.5 (CH), 127.9 (CH), 128.1 (C_{quart}), 129.2 (CH), 131.5 (CH), 131.8 (CH), 136.7 (C_{quart}), 142.1 (C_{quart}), 143.1 (C_{quart}), 145.1 (C_{quart}), 151.0 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 395 (27), 394 ([M]⁺, 100), 362 (15), 317 ([C₂₀H₁₇N₂S]⁺, 20), 301 (11), 197 ([C₁₂H₇NS]⁺, 11), 196 (37), 180 (12), 158 (14).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3057 (w), 3036 (w), 2857 (w), 2806 (w), 1607 (m), 1574 (w), 1530 (w), 1489 (s), 1468 (s), 1439 (s), 1414 (w), 1387 (m), 1339 (w), 1310 (s), 1285 (m), 1258 (s), 1233 (s), 1188 (m), 1171 (m), 1128 (m), 1111 (w), 1061 (m), 1043 (m), 1024 (m), 991 (w), 968 (w), 932 (w), 903 (w), 874 (m), 808 (s), 795 (m), 770 (m), 745 (s), 698 (s), 658 (m), 633 (m).

EA für C₂₆H₂₂N₂S [394.5]: ber. C 79.13, H 5.62, N 7.10, S 8.13; gef.: C 78.88, H 5.65, N 6.94, S 8.11.

4-(10-(4-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)phenyl)phenyl)-10H-phenothiazin-3-yl)-N,N-dimethylanilin (4d)



Die Synthese erfolgte analog zu **AS1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan/Aceton konnte das Produkt **4d** mit einer Ausbeute von 67 % (209 mg, 0.334 mmol) in Form von gelben Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 252 °C.

¹H-NMR (600 MHz, Dichlormethan-*d*₂): δ 2.98 (s, 6 H), 6.78 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2 H), 6.85–6.90 (m, 2 H), 7.04 (td, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 1 H), 7.12 (ddd, ³*J* = 8.1 Hz, 7.3 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1 H), 7.27 (dd, ³*J* = 7.7 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1 H), 7.30 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.41–7.50 (m, 5 H), 7.57–7.63 (m, 4 H), 7.61–7.67 (m, 2 H), 8.76–8.81 (m, 4 H), 8.82–8.88 (m, 2 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Dichlormethan-*d*₂): δ 40.7 (CH₃), 113.0 (CH), 121.4 (CH), 121.6 (CH), 124.3 (CH), 124.6 (CH), 125.0 (CH), 125.2 (CH), 126.8 (C_{quart}), 127.2 (C_{quart}), 127.4 (CH), 127.5 (CH), 128.1 (CH), 129.1 (CH), 129.3 (CH), 131.4 (CH), 133.0 (CH), 133.1 (C_{quart}), 136.7 (C_{quart}), 137.8 (C_{quart}), 141.2 (C_{quart}), 143.3 (C_{quart}), 147.6 (C_{quart}), 171.4 (C_{quart}), 172.0 (C_{quart}).

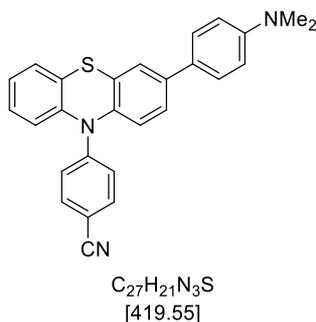
EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 627 (12), 626 (37), 625 ([M]⁺, 100), 317 ([C₂₀H₁₇N₂S]⁺, 30), 313 (24), 312 (26), 301 ([C₁₉H₁₄N₂S]⁺, 19), 209 (38), 193 (13), 158 (12), 104 ([C₇H₅N]⁺, 19).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2908 (w), 1601 (m), 1584 (w), 1491 (m), 1460 (m), 1429 (w), 1412 (w), 1364 (s), 1315 (m), 1294 (m), 1273 (w), 1260 (m), 1234 (w), 1221 (w), 1200 (w), 1188 (m), 1175 (m), 1146 (m), 1123 (m), 1059 (m), 1043 (m), 1022 (m), 1001 (w), 988 (w), 945 (m), 881 (m), 833 (m), 816 (m), 808 (m), 752 (s), 762 (s), 733 (m), 696 (s), 646 (m).

EA für C₄₁H₃₁N₅S · 0.3 CH₂Cl₂ [625.8 + 8.7]: ber. C 76.30, H 4.86, N 10.69, S 4.90; gef.: C 76.33, H 4.69, N 10.63, S 5.11.

*Die Signale von zwei quartären Kohlenstoffkernen konnten nicht beobachtet werden.

4-(3-(4-(Dimethylamino)phenyl)-10H-phenothiazin-10-yl)benzotrifluorid (4e)



Die Synthese erfolgte analog zu **AS1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan/Aceton konnte das Produkt **4e** mit einer Ausbeute von 50 % (105 mg, 0.250 mmol) in Form von farblosen Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 189 °C.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 2.99 (s, 6 H), 6.79–6.91 (m, 2 H), 7.16–7.24 (m, 1 H), 7.28 (ddd, ³*J* = 7.6 Hz, 6.1 Hz, ⁴*J* = 2.6 Hz, 1 H), 7.32–7.43 (m, 3 H), 7.49–7.72 (m, 7 H).

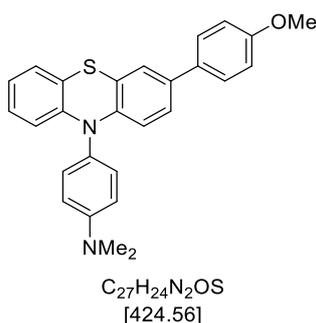
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 40.5 (CH₃), 105.2 (C_{quart}), 113.5 (CH), 118.3 (CH), 125.9 (CH), 126.3 (CH), 126.7 (CH), 126.9 (CH), 127.1 (CH), 127.5 (C_{quart}), 128.2 (CH), 128.5 (CH), 129.6 (CH), 133.2 (C_{quart}), 133.6 (C_{quart}), 134.5 (CH), 139.8 (C_{quart}), 140.3 (C_{quart}), 142.2 (C_{quart}), 150.0 (C_{quart}), 151.4 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 420 (29), 419 ([M]⁺, 100), 387 (11), 317 ([C₂₀H₁₇N₂S]⁺, 28), 301 (16), 209 (45), 158 (13).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2943 (w), 1689 (w), 1574 (w), 1526 (w), 1503 (m), 1360 (w), 1414 (w), 1481 (m), 1464 (m), 1441 (m), 1319 (m), 1300 (w), 1277 (w), 1263 (m), 1234 (w), 1192 (w), 1173 (m), 1125 (w), 1069 (w), 951 (w), 903 (w), 878 (m), 816 (m), 802 (m), 756 (s), 745 (w).

EA für C₂₇H₂₁N₃S [419.6]: ber.: C 77.30, H 5.05, N 10.02, S 7.64; gef.: C 77.34, H 5.06, N 9.79, S 7.42.

4-(3-(4-Methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-10-yl)-N,N-dimethylanilin (4f)



Die Synthese erfolgte analog zu **AS1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan/Aceton konnte das Produkt **4f** mit einer Ausbeute von 26 % (97 mg, 0.228 mmol) in Form von farblosen Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 228 °C.

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-*d*₆): δ 3.07 (s, 6 H), 3.81 (s, 3 H), 6.24 (dd, ³*J* = 8.2 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 1 H), 6.27 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1 H), 6.78 (td, ³*J* = 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 1 H), 6.86 (ddd, ³*J* = 8.3 Hz, 7.3 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1 H), 6.92–6.96 (m, 3 H), 6.96–6.99 (m, 3 H), 7.07 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.18 (d, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.19–7.23 (m, 2 H), 7.41–7.48 (m, 2 H).

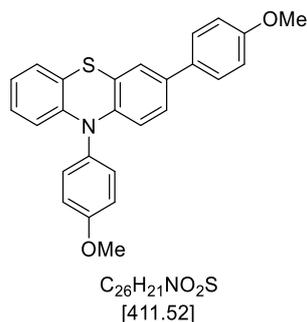
¹³C-NMR (125 MHz, Aceton-*d*₆): δ 40.7 (CH₃), 55.6 (CH₃), 114.7 (CH), 115.1 (CH), 116.7 (CH), 117.0 (CH), 120.1 (C_{quart}), 120.8 (C_{quart}), 122.9 (CH), 124.9 (CH), 125.7 (CH), 127.2 (CH), 127.8 (CH), 128.0 (CH), 129.8 (C_{quart}), 132.2 (CH), 133.1 (C_{quart}), 135.7 (C_{quart}), 144.5 (C_{quart}), 145.7 (C_{quart}), 151.3 (C_{quart}), 160.0 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 425 (29), 424 ([M]⁺, 100), 409 ([C₂₆H₂₁N₂OS]⁺, 20), 261 (13), 212 (22).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1573 (w), 1516 (m), 1493 (m), 1464 (s), 1439 (m), 1420 (w), 1385 (w), 1354 (w), 1310 (m), 1285 (m), 1260 (m), 1242 (s), 1221 (m), 1202 (m), 1184 (m), 1167 (m), 1150 (w), 1126 (m), 1111 (m), 1080 (w), 1024 (m), 974 (w), 910 (w), 887 (w), 839 (m), 822 (s), 754 (s), 732 (w), 644 (m).

EA für C₂₇H₂₄N₂OS [424.6]: ber.: C 76.38, H 5.70, N 6.60, S 7.55; gef.: C 76.14, H 5.64, N 6.43, S 7.27.

3,10-Bis(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin (4g)



Die Synthese erfolgte analog zu **AS1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 50:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan/Aceton konnte das Produkt **4g** mit einer Ausbeute von 76 % (157 mg, 0.382 mmol) in Form von gelben Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 160 °C.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 3.81 (s, 3 H), 3.92 (s, 3 H), 6.18–6.27 (m, 2 H), 6.79–6.93 (m, 2 H), 6.90–7.02 (m, 2 H), 7.00–7.05 (m, 1 H), 7.13 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.20–7.27 (m, 3 H), 7.31–7.43 (m, 2 H), 7.45–7.54 (m, 2 H).

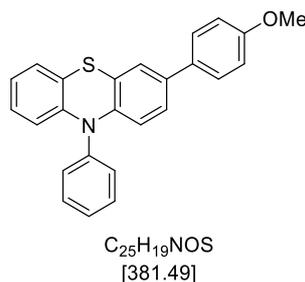
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 55.6 (CH₃), 55.9 (CH₃), 115.1 (CH), 116.6 (CH), 116.9 (CH), 120.1 (C_{quart}), 120.9 (C_{quart}), 123.2 (CH), 124.9 (CH), 125.8 (CH), 127.3 (CH), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 132.8 (C_{quart}), 133.0 (CH), 134.0 (C_{quart}), 135.9 (C_{quart}), 144.2 (C_{quart}), 145.4 (C_{quart}), 160.1 (C_{quart}), 160.5 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 412 (28), 411 ([M]⁺, 100), 396 ([C₂₅H₁₈NO₂S]⁺, 28), 206 (24).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3036 (w), 2953 (w), 2907 (w), 2833 (w), 1578 (w), 1508 (m), 1491 (m), 1460 (s), 1439 (m), 1425 (w), 1389 (w), 1308 (m), 1292 (m), 1283 (m), 1238 (s), 1184 (m), 1177 (m), 1165 (m), 1152 (w), 1130 (w), 1115 (m), 1080 (w), 1049 (m), 1024 (m), 1009 (w), 912 (w), 883 (w), 835 (s), 804 (s), 795 (m), 768 (w), 746 (s), 727 (m), 704 (w), 679 (w), 646 (m).

EA für C₂₆H₂₁NO₂S [411.5]: ber.: C 75.89, H 5.14, N 3.40, S 7.79; gef.: C 75.82, H 5.06, N 3.43, S 7.77.

3-(4-Methoxyphenyl)-10-phenyl-10H-phenothiazin (4h)



Die Synthese erfolgte analog zu **AS1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 50:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan/Aceton konnte das Produkt **4h** mit einer Ausbeute von 76 % (144 mg, 0.377 mmol) in Form von hellgelben Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 209°C.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 3.81 (s, 3 H), 6.20–6.28 (m, 2 H), 6.82–6.93 (m, 2 H), 6.94–7.00 (m, 2 H), 7.04–7.09 (m, 1 H), 7.15 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.28 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1 H), 7.42–7.53 (m, 4 H), 7.55–7.62 (m, 1 H), 7.66–7.75 (m, 2 H).

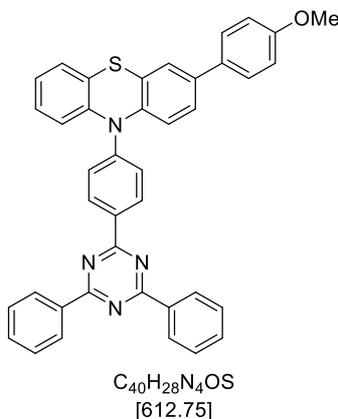
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 55.6 (CH₃), 115.1 (CH), 117.0 (CH), 117.3 (CH), 120.7 (C_{quart}), 121.4 (C_{quart}), 123.5 (CH), 125.1 (CH), 125.8 (CH), 127.5 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 129.3 (CH), 131.6 (CH), 131.9 (CH), 132.8 (C_{quart}), 136.1 (C_{quart}), 141.9 (C_{quart}), 143.8 (C_{quart}), 145.0 (C_{quart}), 160.2 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 382 (25), 381 ([M]⁺, 100), 366 ([C₂₄H₁₆NOS]⁺, 27), 338 (10), 304 (14), 261 (14), 191 (19).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3645 (w), 3069 (w), 3057 (w), 2990 (w), 2968 (w), 2893 (w), 2839 (w), 2818 (w), 1605 (w), 1591 (m), 1578 (m), 1518 (w), 1491 (m), 1460 (s), 1437 (m), 1422 (m), 1387 (m), 1362 (w), 1339 (w), 1304 (m), 1283 (m), 1254 (s), 1240 (s), 1153 (m), 1125 (w), 1113 (m), 1047 (s), 1022 (m), 1005 (m), 961 (w), 937 (w), 925 (w), 903 (w), 876 (m), 837 (m), 808 (s), 781 (w), 746 (s), 719 (m), 698 (m), 662 (m), 633 (s), 621 (m).

EA für C₂₅H₁₉NOS [381.5]: ber.: C 78.71, H 5.02, N 3.67, S 8.40; gef.: C 78.49, H 5.11, N 3.53, S 8.35.

10-(4-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)phenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazine (4i)



Die Synthese erfolgte analog zu **AS1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan/Aceton konnte das Produkt **4i** mit einer Ausbeute von 56 % (173 mg, 0.282 mmol) in Form von farblosen Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 190 °C.

¹H-NMR (300 MHz, Dichlormethan-*d*₂): δ 3.82 (s, 3 H), 6.80 (t, ³*J* = 8.8 Hz, 2 H), 6.93–6.98 (m, 2 H), 6.99–7.05 (m, 1 H), 7.06–7.12 (m, 1 H), 7.25 (td, ³*J* = 9.3 Hz, 7.7 Hz, ⁴*J* = 4.5 Hz, 2 H), 7.42 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1 H), 7.45–7.52 (m, 4 H), 7.58–7.62 (m, 4 H), 7.63–7.67 (m, 2 H), 8.65–8.84 (m, 4 H), 8.88 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Dichlormethan-*d*₂): δ 55.7 (CH₃), 114.6 (CH), 120.7 (CH), 120.9 (CH), 124.4 (C_{quart}), 125.6 (CH), 127.5 (CH), 127.9 (CH), 129.1 (CH), 129.3 (CH), 131.5 (CH), 132.4 (C_{quart}), 133.0 (CH), 133.7 (C_{quart}), 136.6 (C_{quart}), 159.7 (C_{quart}), 171.4 (C_{quart}), 172.0 (C_{quart}).

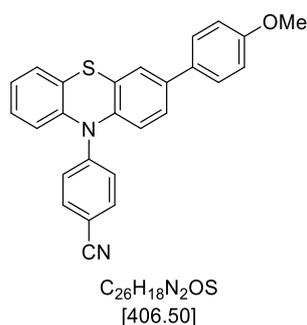
EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 614 (13), 613 (40), 612 ([M]⁺, 100), 306 (11), 304 ([C₁₉H₁₄NOS]⁺, 10), 261 (11), 104 ([C₇H₇N]⁺), 103 (11).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3842 (w), 3781 (w), 3750 (w), 3059 (w), 3015 (w), 2957 (w), 2885 (w), 2835 (w), 1605 (m), 1586 (m), 1512 (s), 1485 (m), 1462 (m), 1437 (m), 1410 (m), 1368 (s), 1315 (m), 1277 (m), 1251 (m), 1234 (m), 1190 (m), 1176 (m), 1145 (m), 1112 (w), 1055 (w), 1037 (m), 1020 (m), 1001 (w), 988 (w), 949 (w), 933 (w), 909 (w), 882 (w), 864 (w), 841 (m), 823 (s), 808 (m), 770 (s), 758 (m), 731 (m), 689 (s), 673 (m).

EA für C₄₀H₂₈N₄OS [612.8]: ber. C 78.41, H 4.61, N 9.14, S 5.23; gef.: C 78.36, H 4.68, N 8.96, S 5.11.

*Die Signale von vier Methinkernen und fünf quartären Kohlenstoffkerne konnten nicht beobachtet werden.

4-(3-(4-Methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-10-yl)benzonnitril (**4j**)



Die Synthese erfolgte analog zu **AS1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 50:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan/Aceton konnte das Produkt **4j** mit einer Ausbeute von 54 % (110 mg, 0.270 mmol) in Form von farblosen Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 228 °C.

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-*d*₆): δ 3.85 (s, 3 H), 7.01–7.05 (m, 2 H), 7.23–7.28 (m, 3 H), 7.29–7.34 (m, 2 H), 7.38 (ddd, ³*J* = 8.0 Hz, 7.3 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1 H), 7.50 (dd, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1 H), 7.59 (dd, ³*J* = 8.3 Hz, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1 H), 7.62–7.65 (m, 2 H), 7.67–7.71 (m, 3 H).

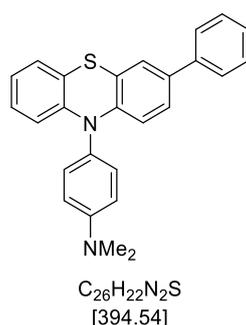
¹³C-NMR (125 MHz, Aceton-*d*₆): δ 55.7 (CH₃), 106.1 (C_{quart}), 115.3 (CH), 119.6 (CH), 119.6 (C_{quart}), 126.1 (CH), 126.3 (CH), 126.6 (CH), 127.0 (CH), 127.0 (CH), 128.6 (CH), 128.8 (CH), 129.5 (CH), 132.3 (C_{quart}), 132.6 (C_{quart}), 132.9 (C_{quart}), 134.7 (CH), 139.7 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 142.4 (C_{quart}), 149.7 (C_{quart}), 160.8 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 407 (28), 406 ([M]⁺, 100), 391 ([C₂₅H₁₅N₂OS]⁺, 24), 363 ([C₂₅H₁₇NS]⁺, 10), 304 (15), 261 (17), 203 (16).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3049 (w), 2992 (w), 2961 (w), 2930 (w), 2901 (w), 2837 (w), 1605 (m), 1591 (m), 1520 (w), 1503 (m), 1483 (m), 1466 (m), 1443 (m), 1418 (w), 1387 (w), 1362 (w), 1312 (m), 1290 (m), 1265 (m), 1248 (m), 1238 (m), 1184 (m), 1173 (m), 1126 (m), 1111 (m), 1074 (w), 1065 (w), 1045 (m), 1026 (m), 1007 (w), 984 (w), 943 (w), 920 (w), 897 (m), 866 (w), 847 (m), 820 (s), 808 (m), 781 (w), 768 (m), 756 (s), 721 (w), 700 (w), 681 (m), 667 (w).

EA für C₂₆H₁₈N₂OS [406.5]: ber.: C 76.82, H 4.46, N 6.89, S 7.89; gef.: C 76.56, H 4.49, N 6.72, S 7.78.

***N,N*-Dimethyl-4-(3-phenyl-10*H*-phenothiazin-10-yl)anilin (4k)**



Die Synthese erfolgte analog zu **AS1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 50:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan/Aceton konnte das Produkt **4k** mit einer Ausbeute von 81 % (160 mg, 0.405 mmol) in Form von gelben Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 172 °C.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 3.06 (s, 6 H), 6.26 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 1 H), 6.31 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 1 H), 6.81 (td, ³*J* = 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 1 H), 6.89 (ddd, ³*J* = 8.5 Hz, 7.3 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1 H), 6.97–7.02 (m, 3 H), 7.18 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.21–7.25 (m, 2 H), 7.27–7.31 (m, 2 H), 7.40 (t, ³*J* = 7.8 Hz, 2 H), 7.54–7.58 (m, 2 H).

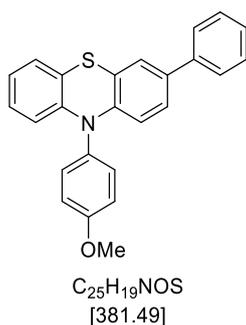
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 40.6 (CH₃), 114.7 (CH), 116.6 (CH), 116.9 (CH), 119.9 (C_{quart}), 120.7 (C_{quart}), 123.1 (CH), 125.3 (CH), 126.2 (CH), 126.9 (CH), 127.2 (CH), 127.8 (CH), 127.9 (CH), 129.5 (C_{quart}), 129.7 (CH), 132.1 (CH), 135.8 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 145.2 (C_{quart}), 145.6 (C_{quart}), 151.3 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 395 (28), 394 ([M]⁺, 100), 362 (12), 274 ([C₁₈H₁₂NS]⁺, 16), 197 ([C₁₂H₇NS]⁺, 19), 149 (11).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3063 (w), 3024 (w), 2887 (w), 2860 (w), 2812 (w), 1692 (w), 1611 (m), 1574 (w), 1522 (m), 1483 (w), 1460 (s), 1437 (m), 1412 (w), 1389 (w), 1366 (m), 1337 (w), 1302 (m), 1281 (m), 1254 (m), 1236 (m), 1202 (m), 1171 (m), 1153 (m), 1126 (w), 1113 (w), 1090 (w), 1074 (w), 1040 (m), 1022 (w), 951 (w), 910 (w), 878 (w), 818 (m), 880 (m), 772 (s), 748 (s), 735 (m), 716 (w), 700 (s), 691 (w), 656 (m), 617 (w).

EA für C₂₆H₂₂N₂S [394.5]: ber.: C 79.15, H 5.62, N 7.10, S 8.13; gef.: C 78.98, H 5.69, N 6.90, S 8.32.

10-(4-Methoxyphenyl)-3-phenyl-10H-phenothiazin (4I)



Die Synthese erfolgte analog zu **AS1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 50:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan/Aceton konnte das Produkt **4I** mit einer Ausbeute von 97 % (185 mg, 0.485 mmol) in Form von hellgelben Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 169 °C.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 3.93 (s, 3 H), 6.22 (dd, ³*J* = 8.3 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 1 H), 6.27 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 1 H), 6.83 (td, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 1 H), 6.91 (ddd, ³*J* = 8.3 Hz, 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1 H), 7.03 (dd, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1 H), 7.19 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.23–7.27 (m, 2 H), 7.27–7.32 (m, 2 H), 7.36–7.42 (m, 4 H), 7.57 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 2 H).

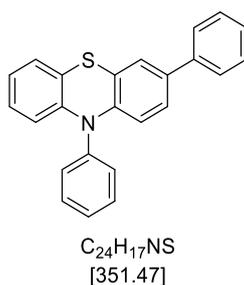
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 55.9 (CH₃), 116.6 (CH), 116.9 (CH), 117.0 (CH), 120.1 (C_{quart}), 120.9 (C_{quart}), 123.3 (CH), 125.4 (CH), 126.3 (CH), 126.9 (CH), 127.4 (CH), 127.9 (CH), 127.9 (CH), 129.7 (CH), 133.0 (CH), 133.9 (C_{quart}), 136.0 (C_{quart}), 140.4 (C_{quart}), 144.8 (C_{quart}), 145.3 (C_{quart}), 160.6 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 382 (26), 381 ([M]⁺, 100), 366 ([C₂₄H₁₆NOS]⁺, 15), 274 ([C₁₈H₁₂NS]⁺, 13), 272 (10), 191 (11), 152 (10).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3010 (w), 2953 (w), 2930 (w), 2897 (w), 2833 (w), 1611 (w), 1574 (w), 1512 (m), 1485 (w), 1460 (s), 1437 (m), 1418 (w), 1389 (w), 1362 (w), 1302 (m), 1279 (m), 1242 (s), 1188 (w), 1169 (w), 1159 (w), 1128 (w), 1105 (w), 1076 (w), 1038 (m), 968 (w), 961 (w), 932 (w), 912 (w), 880 (w), 836 (m), 808 (w), 766 (s), 746 (s), 741 (m), 694 (m), 658 (w).

EA für C₂₅H₁₉NOS [381.5]: ber.: C 78.71, H 5.02, N 3.67, S 8.40; gef.: C 78.51, H 5.06, N 3.53, S 8.69.

3,10-Diphenyl-10H-phenothiazin (4m)



Die Synthese erfolgte analog zu **AS1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 50:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan/Aceton konnte das Produkt **4m** mit einer Ausbeute von 67 % (118 mg, 0.338 mmol) in Form von gelben Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 196 °C.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 6.86 (td, ³*J* = 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 1 H), 6.89–6.95 (m, 1 H), 7.07 (dd, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1 H), 7.20 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 2 H), 7.28–7.32 (m, 1 H), 7.34 (d, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.40 (t, ³*J* = 7.8 Hz, 2 H), 7.45–7.50 (m, 2 H), 7.55–7.61 (m, 3 H), 7.72 (t, ³*J* = 7.8 Hz, 2 H).

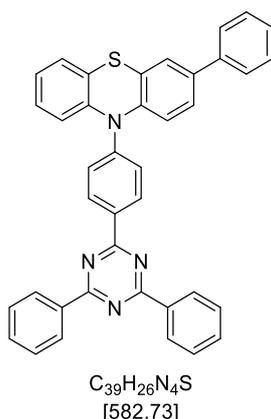
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 117.0 (CH), 117.2 (CH), 120.5 (C_{quart}), 121.4 (C_{quart}), 123.6 (CH), 125.5 (CH), 126.3 (CH), 127.0 (CH), 127.5 (CH), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 129.4 (CH), 129.7 (CH), 131.7 (CH), 131.9 (CH), 136.3 (C_{quart}), 140.4 (C_{quart}), 141.8 (C_{quart}), 144.4 (C_{quart}), 144.9 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 352 (27), 351 ([M]⁺, 100), 350 (20), 319 (18), 274 ([C₁₈H₁₂NS]⁺, 22), 273 (13).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3061 (w), 3030 (w), 3005 (w), 2951 (w), 1589 (w), 1574 (w), 1506 (w), 1489 (m), 1464 (s), 1439 (m), 1418 (w), 1389 (w), 1362 (w), 1306 (s), 1279 (m), 1256 (m), 1242 (m), 1223 (w), 1190 (w), 1157 (w), 1130 (w), 1070 (w), 1043 (w), 1022 (w), 966 (w), 918 (w), 901 (w), 887 (w), 843 (m), 822 (m), 808 (w), 768 (s), 750 (s), 723 (m), 689 (m), 673 (m), 660 (w), 635 (m).

EA für C₂₄H₁₇NS [351.5]: ber.: C 82.02, H 4.88, N 3.99, S 9.12; gef.: C 82.30, H 4.91, N 3.75, S 9.15.

10-(4-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)phenyl)-3-phenyl-10H-phenothiazin (4n)



Die Synthese erfolgte analog zu **AS1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan/Aceton konnte das Produkt **4n** mit einer Ausbeute von 87 % (253 mg, 0.434 mmol) in Form von farblosen Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 217 °C.

¹H-NMR (600 MHz, Dichlormethan-*d*₂): δ 6.76 (m, 2 H), 6.96–7.12 (m, 2 H), 7.23 (d, ³*J* = 7.6 Hz, 1 H), 7.27–7.35 (m, 2 H), 7.39–7.47 (m, 3 H), 7.54 (m, 4 H), 7.63 (m, 6 H), 8.77–8.82 (m, 4 H), 8.91 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Dichlormethan-*d*₂): δ 120.2 (CH), 120.3 (CH), 126.1 (CH), 126.9, (CH) 127.6 (CH), 127.7 (CH), 129.1 (CH), 129.2 (CH), 129.3 (CH), 131.6 (CH), 133.0 (CH), 134.2 (C_{quart}), 136.6 (C_{quart}), 171.4 (C_{quart}), 172.1 (C_{quart}).

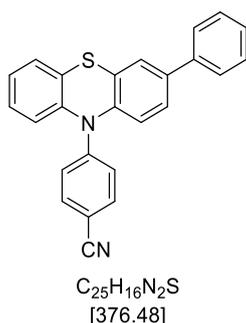
EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 584 (12), 583 (39), 582 ([M]⁺, 100), 376 ([C₂₅H₁₆N₂S]⁺, 14), 375 (22), 274 ([C₁₈H₁₂NS]⁺, 29), 273 (13), 188 (11), 104 (24), 103 ([C₇H₅N]⁺, 20).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3061 (w), 3024 (w), 1585 (m), 1526 (m), 1508 (s), 1476 (m), 1464 (m), 1443 (m), 1425 (w), 1406 (w), 1368 (s), 1302 (m), 1275 (m), 1261 (m), 1236 (w), 1186 (m), 1175 (w), 1157 (w), 1146 (w), 1126 (w), 1105 (w), 1024 (m), 986 (w), 934 (w), 883 (w), 839 (m), 822 (m), 804 (w), 760 (s), 746 (m), 730 (m), 689 (s), 677 (m), 662 (m), 648 (m).

EA für C₃₉H₂₆N₄S [582.7]: ber.: C 80.39, H 4.50, N 9.61, S 5.50; gef.: C 80.20, H 4.46, N 9.49, S 5.31.

*Die Signale von vier Methinkernen und sieben quartären Kohlenstoffkernen nicht beobachtet werden.

4-(3-Phenyl-10*H*-phenothiazin-10-yl)benzonitril (**4o**)



Die Synthese erfolgte analog zu **AS1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 50:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan/Aceton konnte das Produkt **4o** mit einer Ausbeute von 62 % (117 mg, 0.311 mmol) in Form von gelben Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 119 °C.

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-*d*₆): δ 7.24 (dtd, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 3.7 Hz, 1.3 Hz, 2 H), 7.27–7.31 (m, 3 H), 7.33–7.40 (m, 2 H), 7.44–7.49 (m, 3 H), 7.61 (dd, ³*J* = 8.3 Hz, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1 H), 7.66–7.70 (m, 2 H), 7.70–7.73 (m, 3 H).

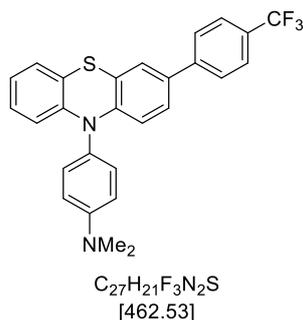
¹³C-NMR (125 MHz, Aceton-*d*₆): δ 106.6 (C_{quart}), 119.5 (C_{quart}), 120.5 (CH), 125.5 (CH), 125.7 (CH), 126.8 (CH), 127.1 (CH), 127.4 (CH), 127.7 (CH), 128.6 (CH), 128.6 (CH), 129.4 (CH), 129.9 (CH), 131.5 (C_{quart}), 132.3 (C_{quart}), 134.8 (CH), 139.7 (C_{quart}), 140.3 (C_{quart}), 141.7 (C_{quart}), 142.4 (C_{quart}), 149.4 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 377 (28), 376 ([M]⁺, 100), 375 (22), 344 (15), 274 ([C₁₈H₁₂NS]⁺, 27), 273 (16), 188 (11), 179 (12), 149 (21), 97 (14), 83 (13), 71 (18), 69 (17), 57 (28), 56 (16), 55 (17).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3395 (w), 3374 (w), 3061 (w), 3049 (w), 3030 (w), 3011 (w), 2990 (w), 2957 (w), 1607 (w), 1591 (m), 1574 (w), 1551 (w), 1504 (m), 1479 (s), 1464 (m), 1441 (w), 1385 (w), 1313 (m), 1279 (w), 1263 (m), 1240 (w), 1175 (m), 1128 (w), 1076 (w), 1032 (w), 897 (w), 824 (s), 804 (w), 775 (w), 756 (s), 739 (m), 698 (m), 689 (m), 658 (w).

EA für C₂₅H₁₆N₂S [376.5]: ber.: C 79.76, H 4.28, N 7.44, S 8.52; gef.: C 80.01, H 4.22, N 7.33, S 8.44

***N,N*-Dimethyl-4-(3-(4-(trifluoromethyl)phenyl)-10*H*-phenothiazin-10-yl)anilin (4p)**



Die Synthese erfolgte analog zu **AS1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan/Aceton konnte das Produkt **4p** mit einer Ausbeute von 83 % (191 mg, 0.413 mmol) in Form von gelben Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 183 °C.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 3.06 (s, 6 H), 6.26 (dd, ³*J* = 8.3 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 1 H), 6.33 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 1 H), 6.82 (td, ³*J* = 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 1 H), 6.90 (ddd, ³*J* = 8.5 Hz, 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1 H), 6.96–7.05 (m, 3 H), 7.21–7.24 (m, 2 H), 7.26 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.36 (d, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.73 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 2 H), 7.79 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 2 H).

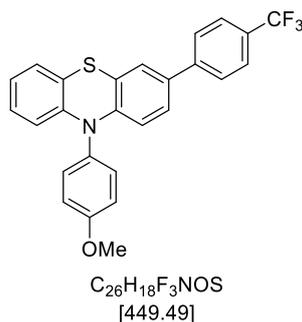
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 40.5 (CH₃), 114.7 (CH), 116.8 (CH), 116.9 (CH), 119.7 (C_{quart}), 121.0 (C_{quart}), 123.3 (CH), 125.5 (q, ¹*J* = 271.0 Hz, C_{quart}), 125.6 (CH), 126.5 (q, ³*J* = 3.8 Hz), 126.6 (CH), 127.2 (CH), 127.4 (CH), 128.0 (CH), 129.1 (q, ²*J* = 32.2 Hz, C_{quart}), 129.3 (C_{quart}), 132.0 (CH), 133.9 (C_{quart}), 144.3 (C_{quart}), 145.4 (C_{quart}), 146.1 (C_{quart}), 151.4 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 463 (27), 462 ([M]⁺, 100), 342 ([C₁₉H₁₁F₃NS]⁺, 17), 231 (22).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2988 (w), 2972 (w), 2959 (w), 2893 (w), 2884 (w), 2866 (w), 2855 (w), 1609 (m), 1597 (w), 1522 (m), 1485 (w), 1466 (m), 1437 (m), 1412 (w), 1389 (w), 1364 (m), 1321 (m), 1306 (w), 1269 (m), 1258 (m), 1225 (w), 1196 (w), 1171 (m), 1155 (w), 1113 (s), 1067 (m), 1011 (m), 947 (m), 922 (w), 910 (w), 800 (s), 745 (s), 733 (w), 739 (m), 692 (m).

EA für C₂₇H₂₁F₃N₂S [462.5]: ber.: C 70.11, H 4.58, N 6.06, S 6.93; gef.: C 70.09, H 4.68, N 5.87, S 6.83.

10-(4-Methoxyphenyl)-3-(4-(trifluormethyl)phenyl)-10H-phenothiazin (4q)



Die Synthese erfolgte analog zu **AS1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan/Aceton konnte das Produkt **4q** mit einer Ausbeute von 61 % (138 mg, 0.307 mmol) in Form von gelben Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 153 °C.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 3.92 (s, 3 H), 6.22 (dd, ³*J* = 8.2 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 1 H), 6.29 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 1 H), 6.80–6.88 (m, 1 H), 6.91 (td, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1 H), 7.03 (dd, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1 H), 7.22–7.28 (m, 3 H), 7.33–7.42 (m, 3 H), 7.73 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 1 H), 7.79 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 1 H).

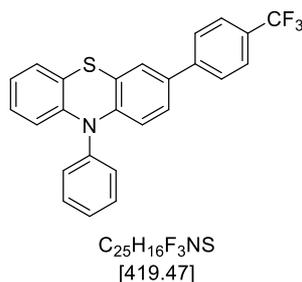
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 56.0 (CH₃), 116.8 (CH), 116.9 (CH), 117.0 (CH), 119.9 (C_{quart}), 121.2 (C_{quart}), 123.6 (CH), 125.5 (q, ¹*J* = 271.2 Hz, C_{quart}), 125.7 (CH), 126.5 (q, ³*J* = 3.8 Hz, CH), 126.7 (CH), 127.4 (CH), 127.5 (CH), 128.0 (CH), 129.1 (q, ²*J* = 32.1 Hz, C_{quart}), 132.9 (CH), 133.7 (C_{quart}), 134.1 (C_{quart}), 144.2 (C_{quart}), 145.0 (C_{quart}), 145.6 (C_{quart}), 160.6 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 450 (27), 449 ([M]⁺, 100), 434 ([C₂₅H₁₅F₃NOS]⁺, 16), 342 ([C₁₉H₁₁F₃NS]⁺, 17), 305 (17).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3069 (w), 3051 (w), 2837 (w), 1607 (w), 1574 (w), 1510 (w), 1495 (w), 1464 (s), 1439 (m), 1325 (m), 1315 (s), 1298 (m), 1283 (m), 1261 (m), 1242 (m), 1192 (w), 1165 (m), 1121 (s), 1101 (m), 1070 (m), 1040 (m), 1013 (m), 961 (w), 932 (w), 916 (w), 885 (w), 837 (m), 824 (m), 812 (w), 756 (s), 739 (m), 716 (w), 629 (m), 610 (w).

EA für C₂₆H₁₈F₃NOS [449.5]: ber.: C 69.48, H 4.04, N 3.12, S 7.13; gef.: C 69.24, H 4.04, N 3.07, S 7.28.

10-Phenyl-3-(4-(trifluormethyl)phenyl)-10H-phenothiazin (**4r**)



Die Synthese erfolgte analog zu **AS1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan/Aceton konnte das Produkt **4r** mit einer Ausbeute von 65 % (137 mg, 0.327 mmol) in Form von gelben Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 125 °C.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 6.20 (dd, ³*J* = 8.3 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 1 H), 6.28 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 1 H), 6.86 (td, ³*J* = 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 1 H), 6.89–6.94 (m, 1 H), 7.06 (dd, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1 H), 7.27 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.41 (d, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.45–7.49 (m, 2 H), 7.58–7.62 (m, 1 H), 7.70–7.75 (m, 4H), 7.80 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 2 H).

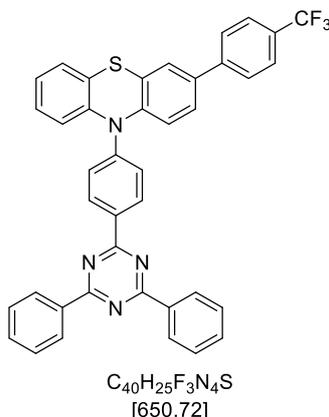
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 117.0 (CH), 117.1 (CH), 120.2 (C_{quart}), 121.5 (C_{quart}), 123.7 (CH), 125.5 (q, ¹*J* = 271.0 Hz, C_{quart}), 125.8 (CH), 126.5 (q, ³*J* = 3.9 Hz, CH), 126.7 (CH), 127.5 (CH), 127.5 (CH), 128.1 (CH), 129.1 (q, ²*J* = 32.1 Hz, C_{quart}), 129.6 (CH) 131.7 (CH), 132.0 (CH), 134.3 (C_{quart}), 141.6 (C_{quart}), 144.2 (C_{quart}), 144.7 (C_{quart}), 145.3 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 420 (24), 419 ([M]⁺, 100), 387 (18), 342 ([C₁₉H₁₁F₃NS]⁺, 23), 275 (34), 274 ([C₁₈H₁₂NS]⁺, 12), 273 ([C₁₈H₁₁NS]⁺, 13), 243 (12), 241 (13).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3061 (w), 3040 (w), 2955 (w), 1614 (w), 1591 (w), 1574 (w), 1495 (m), 1468 (s), 1439 (m), 1418 (w), 1387 (w), 1325 (s), 1312 (s), 1287 (m), 1260 (s), 1244 (m), 1159 (s), 1107 (s), 1070 (s), 1040 (m), 1015 (m), 1005 (w), 885 (w), 847 (s), 812 (s), 771 (m), 748 (s), 696 (s), 640 (m), 629 (m).

EA für C₂₅H₁₆F₃NS [419.5]: ber.: C 71.59, H 3.84, N 3.34, S 7.64; gef.: C 71.73, H 4.02, N 3.20, S 7.52.

10-(4-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)phenyl)phenyl)-3-(4-(trifluoromethyl)phenyl)-10H-phosphorothiazin (4s)



Die Synthese erfolgte analog zu **AS1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan/Aceton konnte das Produkt **4s** mit einer Ausbeute von 78 % (253 mg, 0.389 mmol) in Form von gelben Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 200 °C.

¹H-NMR (600 MHz, Dichlormethan-*d*₂): δ 6.63 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 1 H), 6.69 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1 H), 6.97 (t, ³*J* = 7.4 Hz, 1 H), 7.03 (td, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1 H), 7.18 (dd, ³*J* = 7.6 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1 H), 7.26 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.43 (d, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.56 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 2 H), 7.61 (dd, ³*J* = 8.2 Hz, 6.6 Hz, 4 H), 7.63–7.69 (m, 6 H), 8.80 (d, ³*J* = 7.4 Hz, 4 H), 8.95 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 2 H).

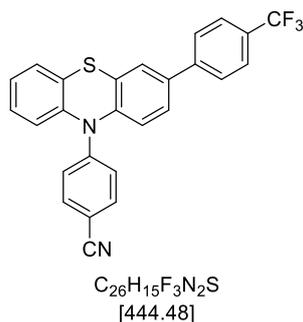
¹³C-NMR (150 MHz, Dichlormethan-*d*₂): δ 119.2 (CH), 119.4 (CH), 123.5 (C_{quart}), 124.2 (CH), 124.8 (C_{quart}), 126.1 (CH), 126.1 (q, *J* = 3.9 Hz, CH), 126.3 (CH), 126.6 (q, ¹*J* = 271.3 Hz, C_{quart}), 127.1 (CH), 127.6 (CH), 127.67 (CH), 127.69 (CH), 129.1 (CH), 129.3 (q, ²*J* = 32.5 Hz, C_{quart}), 129.4 (CH), 131.7 (CH), 133.1 (CH), 135.0 (C_{quart}), 135.2 (C_{quart}), 136.6 (C_{quart}), 143.4 (C_{quart}), 143.6 (C_{quart}), 143.8 (C_{quart}), 146.2 (C_{quart}), 171.3 (C_{quart}), 172.1 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 652 (10), 651 (35), 650 ([M]⁺, 100), 444 ([C₂₆H₁₅F₃N₂S]⁺, 12), 443 (11), 342 ([C₁₉H₁₁F₃NS]⁺, 28), 325 (11), 247 (10), 188 (11), 104 (29), 103 ([C₇H₅N]⁺, 28).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1589 (w), 1492 (m), 1464 (m), 1435 (w), 1410 (w), 1364 (m), 1327 (m), 1317 (m), 1283 (w), 1261 (m), 1229 (w), 1200 (w), 1157 (m), 1125 (m), 1113 (m), 1072 (m), 1045 (w), 1016 (w), 928 (w), 885 (w), 833 (m), 810 (m), 773 (m), 764 (m), 744 (s), 691 (s), 660 (w), 631 (m), 608 (s).

EA für C₄₀H₂₅F₃N₄S [650.7]: ber.: C 73.83, H 3.87, N 8.61, S 4.93; gef.: C 73.60, H 4.05, N 8.35, S 4.93.

4-(3-(4-(Trifluormethyl)phenyl)-10H-phenothiazin-10-yl)benzonnitril (4t)



Die Synthese erfolgte analog zu **AS1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan/Aceton konnte das Produkt **4t** mit einer Ausbeute von 47 % (105 mg, 0.236 mmol) in Form von gelben Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 183 °C.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 7.13 (dd, ³*J* = 8.1 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 1 H), 7.20–7.24 (m, 2 H), 7.32 (td, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1 H), 7.34–7.39 (m, 2 H), 7.44 (dd, ³*J* = 7.7 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1 H), 7.65 (dd, ³*J* = 8.4, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.76–7.83 (m, 5 H), 7.91 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 2 H).

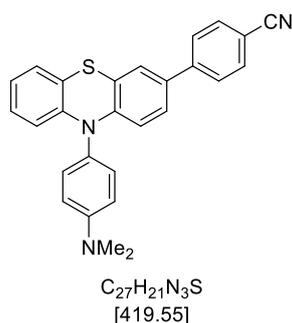
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 107.4 (C_{quart}), 119.4 (C_{quart}), 121.9 (CH), 124.5 (CH), 124.8 (CH), 126.3 (q, ¹*J* = 271.3 Hz, C_{quart}), 126.6 (CH), 126.7 (q, ³*J* = 3.9 Hz, CH), 127.3 (CH), 127.6 (CH), 128.3 (CH), 128.6 (CH), 129.2 (CH), 129.8 (q, ²*J* = 32.2 Hz, C_{quart}), 130.0 (C_{quart}), 131.3 (C_{quart}), 135.0 (CH), 137.5 (C_{quart}), 142.4 (C_{quart}), 142.7 (C_{quart}), 144.1 (C_{quart}), 148.7 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 445 (23), 444 ([M]⁺, 100), 412 (15), 342 ([C₁₉H₁₁F₃NS]⁺, 37), 273 ([C₁₈H₁₁NS]⁺, 13), 272 (11), 102 ([C₇H₄N]⁺, 36), 75 (13).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3044 (w), 1609 (m), 1591 (m), 1580 (w), 1506 (m), 1481 (m), 1464 (m), 1445 (w), 1435 (w), 1418 (w), 1381 (w), 1319 (s), 1314 (s), 1278 (m), 1263 (m), 1238 (w), 1177 (m), 1161 (m), 1123 (s), 1107 (s), 1068 (m), 1030 (w), 1015 (m), 968 (w), 947 (w), 920 (w), 893 (w), 881 (w), 864 (w), 847 (m), 822 (s), 764 (m), 750 (m), 737 (m), 727 (m), 700 (w), 692 (m), 667 (m), 650 (w), 631 (m).

EA für C₂₆H₁₅F₃N₂S [444.5]: ber.: C 70.26, H 3.40, N 6.30, S 7.21; gef.: C 70.23, H 3.46, N 6.19, S 7.43.

4-(10-(4-(Dimethylamino)phenyl)-10H-phenothiazin-3-yl)benzotrifluorid (4u)



Die Synthese erfolgte analog zu **AS1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan/Aceton konnte das Produkt **4u** mit einer Ausbeute von 42 % (89 mg, 0.212 mmol) in Form von gelben Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 233 °C.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 3.07 (s, 6 H), 6.26 (dd, ³*J* = 8.2 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 1 H), 6.33 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 1 H), 6.83 (td, ³*J* = 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 1H), 6.91 (ddd, ³*J* = 8.5 Hz, 7.3 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1 H), 6.97–7.04 (m, 3 H), 7.21–7.26 (m, 2 H), 7.29 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 2.3 Hz, 1 H), 7.38 (d, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.74–7.84 (s, 4 H).

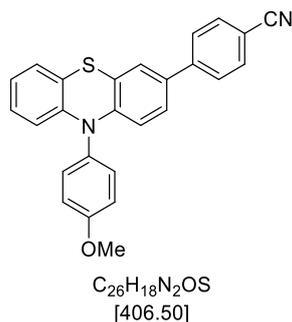
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 41.2 (CH₃), 111.7 (C_{quart}), 115.4 (CH), 117.5 (CH), 117.6 (CH), 120.1 (C_{quart}), 120.3 (C_{quart}), 121.7 (C_{quart}), 124.1 (CH), 126.2 (CH), 127.3 (CH), 127.9 (CH), 128.2 (CH), 128.7 (CH), 129.9 (C_{quart}), 132.7 (CH), 134.1 (CH), 134.1 (C_{quart}), 145.4 (C_{quart}), 145.9 (C_{quart}), 147.0 (C_{quart}), 152.1 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 420 (30), 419 ([M]⁺, 100), 387 (11), 299 ([C₁₉H₁₁N₂S]⁺, 15), 209 (45).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2980 (w), 2893 (w), 2812 (w), 1603 (m), 1578 (w), 1522 (m), 1483 (w), 1462 (s), 1439 (s), 1416 (w), 1368 (m), 1306 (m), 1279 (m), 1258 (m), 1244 (m), 1234 (m), 1202 (m), 1171 (m), 1153 (w), 1130 (w), 1117 (w), 1069 (w), 1043 (w), 951 (w), 901 (w), 841 (w), 808 (s), 746 (s), 731 (m), 702 (w).

EA für C₂₇H₂₁N₃S [419.6]: ber.: C 77.30, H 5.05, N 10.02, S 7.64; gef.: C 77.05, H 5.04, N 9.73, S 7.43.

4-(10-(4-Methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-3-yl)benzotrifluorid (4v)



Die Synthese erfolgte analog zu **AS1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan/Aceton konnte das Produkt **4v** mit einer Ausbeute von 31 % (62 mg, 0.153 mmol) in Form von gelben Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 199 °C.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 3.93 (s, 3 H), 6.21 (dd, ³*J* = 8.2 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 1 H), 6.29 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 1 H), 6.81–6.96 (m, 2 H), 7.03 (dd, ³*J* = 7.2 Hz, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1 H), 7.22–7.32 (m, 3 H), 7.39 (dd, ³*J* = 8.8 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 3 H), 7.79 (s, 4 H).

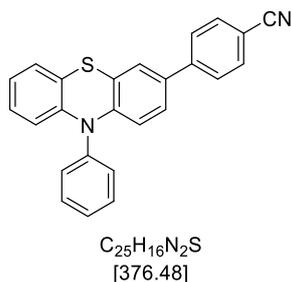
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 56.0 (CH₃), 111.2 (C_{quart}), 116.8 (CH), 116.9 (CH), 117.0 (CH), 119.4 (C_{quart}), 119.8 (C_{quart}), 121.3 (C_{quart}), 123.6 (CH), 125.7 (CH), 126.7 (CH), 127.4 (CH), 127.6 (CH), 128.1 (CH), 132.9 (CH), 133.5 (CH), 133.7 (C_{quart}), 133.7 (C_{quart}), 144.7 (C_{quart}), 144.9 (C_{quart}), 145.9 (C_{quart}), 160.7 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 407 (28), 406 ([M]⁺, 100), 391 ([C₂₅H₁₅N₂OS]⁺, 16), 299 ([C₁₉H₁₁N₂S]⁺, 20), 298 (13).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3003 (w), 2965 (w), 2913 (w), 2835 (w), 1605 (m), 1574 (w), 1502 (m), 1489 (w), 1464 (s), 1439 (m), 1416 (w), 1383 (w), 1361 (w), 1308 (m), 1285 (m), 1242 (s), 1190 (w), 1179 (m), 1167 (w), 1130 (w), 1103 (m), 1082 (w), 1045 (w), 1026 (m), 1011 (w), 914 (w), 883 (w), 812 (s), 752 (s), 739 (m), 638 (w).

EA für C₂₆H₁₈N₂OS [406.5]: ber.: C 76.82, H 4.46, N 6.89, S 7.89; gef.: C 76.99, H 4.51, N 6.73, S 7.65.

4-(10-Phenyl-10H-phenothiazin-3-yl)benzonitril (**4w**)



Die Synthese erfolgte analog zu **AS1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan/Aceton konnte das Produkt **4w** mit einer Ausbeute von 47 % (88 mg, 0.234 mmol) in Form von gelben Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 176 °C.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 6.17–6.24 (m, 1 H), 6.27 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 1 H), 6.83–6.97 (m, 2 H), 7.06 (dd, ³*J* = 7.3 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1 H), 7.29 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 2.3 Hz, 1 H), 7.43 (d, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.46–7.52 (m, 2 H), 7.57–7.65 (m, 1 H), 7.70–7.78 (m, 2 H), 7.80 (s, 4 H).

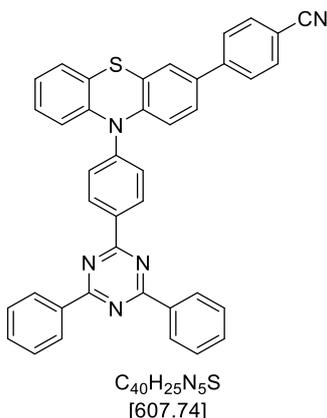
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 111.2 (C_{quart}), 117.0 (CH), 117.1 (CH), 119.4 (C_{quart}), 120.1 (C_{quart}), 121.5 (C_{quart}), 123.8 (CH), 125.8 (CH), 126.8 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 128.1 (CH), 129.7 (CH), 131.8 (CH), 132.0 (CH), 133.5 (CH), 133.9 (C_{quart}), 141.5 (C_{quart}), 144.6 (C_{quart}), 144.7 (C_{quart}), 145.5 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 377 (29), 376 ([M]⁺, 100), 375 (15), 344 (21), 299 ([C₁₉H₁₁N₂S]⁺, 21), 298 (11).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3065 (w), 2951 (w), 2884 (w), 2860 (w), 1603 (w), 1589 (w), 1576 (w), 1489 (w), 1460 (m), 1437 (m), 1414 (w), 1387 (w), 1319 (m), 1298 (w), 1279 (m), 1258 (m), 1238 (m), 1192 (w), 1180 (w), 1165 (w), 1152 (w), 1111 (w), 1072 (w), 1045 (w), 1024 (w), 905 (w), 839 (m), 820 (w), 802 (m), 773 (w), 750 (s), 698 (m), 633 (m).

EA für C₂₅H₁₆N₂S [376.5]: ber.: C 79.76, H 4.28, N 7.44, S 8.52; gef.: C 80.01, H 4.22, N 7.33, S 8.44

4-(10-(4-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)phenyl)phenyl)-10H-phenothiazin-3-yl)benzotrifluorid (4x)



Die Synthese erfolgte analog zu **AS1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan/Aceton konnte das Produkt **4x** mit einer Ausbeute von 42 % (128 mg, 0.211 mmol) in Form von farblosen Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 280 °C.

¹H-NMR (600 MHz, Dichlormethan-d₂): δ 6.57 (d, ³J = 8.1 Hz, 1 H), 6.63 (d, ³J = 8.6 Hz, 1 H), 6.91–7.04 (m, 2 H), 7.16 (dd, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 1 H), 7.23 (d, ³J = 8.6 Hz, 1 H), 7.40 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H), 7.57 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H), 7.59–7.74 (m, 10 H), 8.77–8.83 (m, 4 H), 8.96 (d, ³J = 8.2 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Dichlormethan-d₂): δ 111.0 (C_{quart}), 118.8 (CH), 118.9 (CH), 119.3 (C_{quart}), 124.2 (C_{quart}), 126.2 (CH), 127.2 (CH), 127.7 (CH), 128.4 (C_{quart}), 129.1 (CH), 129.3 (CH), 131.8 (CH), 133.0 (CH), 133.1 (CH), 135.4 (C_{quart}), 136.5 (C_{quart}), 144.3 (C_{quart}), 171.3 (C_{quart}), 172.2 (C_{quart}).

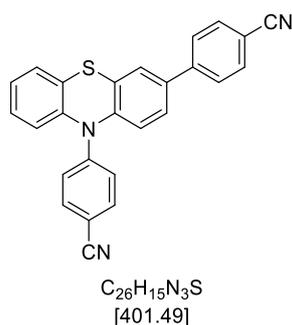
EI MS (70 eV, m/z (%)): 609 (10), 608 (34), 607 ([M]⁺, 100), 401 ([C₂₆H₁₅N₃S]⁺, 18), 400 (19), 369 (10), 299 ([C₁₉H₁₁N₂S]⁺, 30), 298 (13), 104 (27), 103 (C₇H₅N)⁺, 16).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3061 (w), 1587 (m), 1576 (w), 1514 (s), 1487 (m), 1470 (s), 1441 (m), 1410 (m), 1364 (s), 1315 (m), 1287 (m), 1258 (m), 1246 (m), 1169 (m), 1144 (w), 1128 (w), 1099 (w), 1020 (w), 966 (w), 928 (w), 841 (m), 833 (m), 810 (m), 793 (w), 772 (m), 743 (s), 723 (w), 687 (m), 673 (m), 648 (m), 633 (m).

EA für C₄₀H₂₅N₅S [607.7]: ber.: C 79.05, H 4.15, N 11.52, S 5.28; gef.: C 78.77, H 4.15, N 11.28, S 5.29.

*Die Signale von vier Methinkernen und vier quartären Kohlenstoffkernen konnten nicht beobachtet werden.

4,4'-(10*H*-Phenothiazin-3,10-diyl)dibenzonitril (**4y**)



Die Synthese erfolgte analog zu **AS1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan/Aceton konnte das Produkt **4y** mit einer Ausbeute von 27 % (55 mg, 0.137 mmol) in Form von gelben Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 209 °C.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 7.04–7.09 (m, 1 H), 7.13–7.18 (m, 1 H), 7.21 (dd, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 1 H), 7.30 (ddd, ³*J* = 8.0 Hz, 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1 H), 7.36–7.45 (m, 3 H), 7.64 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.76 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1 H), 7.78–7.84 (m, 2 H), 7.84–7.93 (m, 4 H).

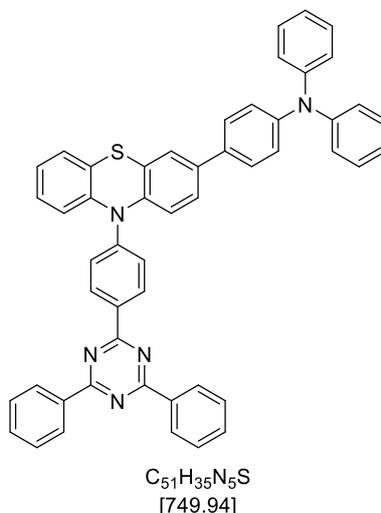
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 107.8 (C_{quart}), 111.9 (C_{quart}), 119.3 (C_{quart}), 119.4 (C_{quart}), 122.6 (CH), 124.0 (CH), 124.3 (CH), 126.5 (CH), 127.3 (CH), 127.5 (CH), 128.4 (CH), 128.6 (CH), 129.1 (CH), 129.3 (C_{quart}), 130.8 (C_{quart}), 133.6 (CH), 135.1 (CH), 137.0 (C_{quart}), 142.4 (C_{quart}), 143.1 (C_{quart}), 144.5 (C_{quart}), 148.4 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 402 (28), 401 ([M]⁺, 100), 369 (18), 300 (10), 299 ([C₁₉H₁₁N₂S]⁺, 29), 298 (14), 200 (16).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3086 (w), 1603 (m), 1589 (m), 1576 (w), 1503 (s), 1481 (m), 1464 (s), 1445 (m), 1414 (w), 1383 (w), 1314 (s), 1277 (m), 1263 (m), 1240 (m), 1221 (w), 1175 (m), 1117 (w), 1030 (w), 901 (w), 854 (m), 824 (s), 804 (s), 764 (s), 700 (w).

EA für C₂₆H₁₅N₃S [401.5]: ber.: C 77.78, H 3.77, N 10.47, S 7.99; gef.: C 77.54, H 4.02, N 10.18, S 7.78.

4-(10-(4-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)phenyl)phenyl)-10H-phenothiazin-3-yl)-N,N-diphenylanilin (4z)



Die Synthese erfolgte analog zu **AS1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan/Aceton konnte das Produkt **4z** mit einer Ausbeute von 55 % (208 mg, 0.277 mmol) in Form von gelben Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 161 °C.

¹H-NMR (600 MHz, Dichlormethan-*d*₂): δ 7.06 (t, ³*J* = 7.4 Hz, 3 H), 7.12 (d, *J* = 7.5 Hz, 8 H), 7.16 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 3 H), 7.20 (t, ³*J* = 7.6 Hz, 2 H), 7.22–7.36 (m, 10 H), 7.42–7.51 (m, 5 H), 7.54 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 3 H), 7.62 (s, 1 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Dichlormethan-*d*₂): δ 105.0 (C_{quart}), 118.0 (CH), 119.6 (C_{quart}), 123.6 (CH), 123.9 (CH), 125.0 (CH), 125.7 (CH), 125.9 (CH), 125.9 (CH), 126.4 (CH), 126.7 (CH), 127.8 (CH), 127.9 (CH), 129.1 (CH), 129.7 (CH), 132.4 (C_{quart}), 133.1 (C_{quart}), 133.4 (C_{quart}), 134.0 (CH), 139.0 (C_{quart}), 140.2 (C_{quart}), 147.9 (C_{quart}), 148.1 (C_{quart}), 149.1 (C_{quart}).

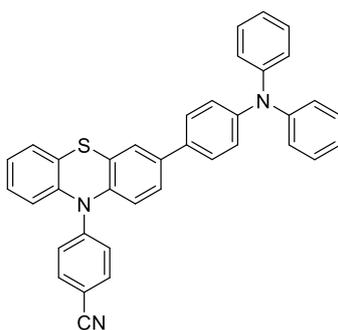
EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 751 (17), 750 (52), 749 ([M]⁺, 100), 506 (11), 441 (17), 374 (25), 104 ([C₇H₇N]⁺, 21), 103 (20).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3763 (w), 3061 (w), 3034 (w), 1587 (m), 1514 (s), 1487 (s), 1464 (s), 1447 (m), 1410 (w), 1364 (s), 1300 (m), 1279 (m), 1252 (m), 1240 (m), 1148 (w), 1130 (w), 1026 (w), 924 (w), 835 (m), 808 (m), 771 (m), 742 (s), 689 (s), 681 (m), 660 (m), 646 (m), 617 (m).

EA für C₅₁H₃₅N₅S [749.9]: ber.: C 81.68, H 4.70, N 9.34, S 4.28; gef.: C 81.63, H 4.70, N 9.12, S 4.31.

*Die Signale von drei Methinkernen und drei quartären Kohlenstoffkernen nicht beobachtet werden.

4-(3-(4-(Diphenylamino)phenyl)-10H-phenothiazin-10-yl)benzonnitril (4aa)



C₃₇H₂₅N₃S
[543.69]

Die Synthese erfolgte analog zu **AS1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan/Aceton konnte das Produkt **4aa** mit einer Ausbeute von 68 % (186 mg, 0.342 mmol) in Form von gelben Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 119 °C.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 7.03–7.16 (m, 8 H), 7.20–7.43 (m, 10 H), 7.50 (dd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1 H), 7.61 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 3 H), 7.71 (dd, ³J = 9.3 Hz, ⁴J = 2.4 Hz, 3 H).

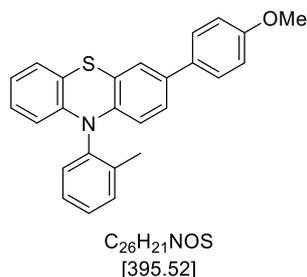
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 106.1 (C_{quart}), 119.6 (C_{quart}), 119.7 (CH), 124.2 (CH), 125.5 (CH), 125.9 (CH), 126.1 (CH), 126.5 (CH), 126.9 (CH), 126.9 (CH), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 129.4 (CH), 130.4 (CH), 132.0 (C_{quart}), 132.7 (C_{quart}), 133.9 (C_{quart}), 134.7 (CH), 139.2 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 142.3 (C_{quart}), 148.5 (C_{quart}), 148.6 (C_{quart}), 149.5 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 545 (12), 544 (39), 543 ([M]⁺, 100), 442 (13), 441 ([C₃₀H₂₁N₂S]⁺), 270 (23), 149 (13).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3057 (w), 1605 (m), 1505 (s), 1487 (s), 1462 (s), 1443 (m), 1368 (w), 1314 (m), 1275 (s), 1260 (s), 1236 (m), 1173 (m), 1124 (w), 1074 (m), 1026 (m), 1018 (w), 922 (w), 883 (w), 822 (s), 806 (m), 750 (s), 731 (m), 718 (m), 692 (s), 656 (m), 621 (m).

EA für C₃₇H₂₅N₃S [543.7]: ber.: C 81.74, H 4.64, N 7.73, S 5.90; gef.: C 81.76, H 4.90, N 7.48, S 5.62.

3-(4-Methoxyphenyl)-10-(*o*-tolyl)-10*H*-phenothiazin (**4ab**)



Die Synthese erfolgte analog zu **AS1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan/Aceton konnte das Produkt **4ab** mit einer Ausbeute von 76 % (150 mg, 0.379 mmol) in Form von gelben Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 143 °C.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 2.22 (s, 3 H), 3.81 (s, 3 H), 6.03 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 1 H), 6.06 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 1 H), 6.81 (dd, ³*J* = 8.1 Hz, 6.7 Hz, 1 H), 6.87 (td, ³*J* = 8.0 Hz, ³*J* = 1.4 Hz, 1 H), 6.93–6.97 (m, 2 H), 6.99–7.01 (m, 1 H), 7.10 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.23 (d, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.37–7.42 (m, 1 H), 7.46–7.54 (m, 4 H), 7.55–7.59 (m, 1 H).

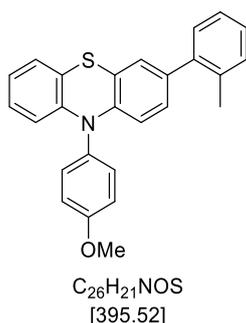
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 17.7 (CH₃), 55.6 (CH₃), 115.1 (CH), 115.8 (CH), 116.1 (CH), 119.5 (C_{quart}), 120.3 (C_{quart}), 123.3 (CH), 124.9 (CH), 125.9 (CH), 127.3 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 129.3 (CH), 129.9 (CH), 132.4 (CH), 132.8 (C_{quart}), 133.4 (CH), 135.9 (C_{quart}), 139.0 (C_{quart}), 139.8 (C_{quart}), 142.3 (C_{quart}), 143.5 (C_{quart}), 160.1 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 396 (26), 395 ([M]⁺, 100), 380 ([C₂₅H₁₈NOS]⁺, 12), 305 (22), 273 ([C₁₈H₁₁NS]⁺, 12), 254 (23), 197 ([C₁₂H₇NS]⁺, 25).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3055 (w), 3001 (w), 2947 (w), 2918 (w), 1603 (m), 1574 (m), 1491 (m), 1464 (s), 1437 (m), 1422 (w), 1383 (w), 1364 (w), 1306 (m), 1290 (m), 1254 (m), 1240 (s), 1204 (w), 1177 (m), 1161 (m), 1128 (w), 1113 (w), 1043 (m), 1024 (m), 989 (w), 955 (w), 916 (w), 889 (w), 816 (s), 802 (m), 779 (s), 748 (s), 733 (m), 658 (m), 632 (m).

EA für C₂₆H₂₁NOS [395.5]: ber.: C 78.96, H 5.35, N 3.54, S 8.11; gef.: C 78.83, H 5.53, N 5.53, S 7.97.

10-(4-Methoxyphenyl)-3-(*o*-tolyl)-10*H*-phenothiazin (**4ac**)



Die Synthese erfolgte analog zu **AS1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan/Aceton konnte das Produkt **4ac** mit einer Ausbeute von 54 % (107 mg, 0.270 mmol) in Form von farblosen Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 194 °C.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 2.24 (s, 3 H), 3.92 (s, 3 H), 6.16–6.32 (m, 3 H), 6.78–6.95 (m, 3 H), 6.98 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1 H), 7.01–7.06 (m, 1 H), 7.10–7.33 (m, 6 H), 7.36–7.43 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 20.6 (CH₃), 55.9 (CH₃), 116.3 (CH), 116.6 (CH), 117.0 (CH), 120.2 (C_{quart}), 120.3 (C_{quart}), 123.3 (CH), 126.7 (CH), 127.4 (CH), 127.7 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 128.7 (CH), 130.3 (CH), 131.2 (CH), 133.1 (CH), 134.0 (C_{quart}), 135.9 (C_{quart}), 137.1 (C_{quart}), 141.4 (C_{quart}), 144.3 (C_{quart}), 145.5 (C_{quart}), 160.6 (C_{quart}).

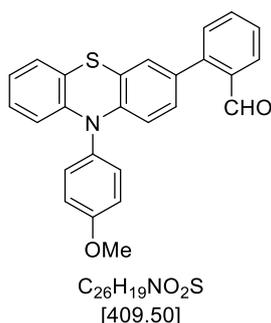
EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 396 (26), 395 ([M]⁺, 100), 380 ([C₂₅H₁₈NOS]⁺, 12), 305 (22), 273 ([C₁₈H₁₁NS]⁺, 12), 254 (23), 197 ([C₁₂H₇NS]⁺, 25).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3061 (w), 3012 (w), 2955 (w), 2926 (w), 2835 (w), 1607 (w), 1574 (w), 1508 (m), 1464 (s), 1439 (m), 1418 (w), 1391 (w), 1306 (m), 1296 (m), 1238 (s), 1234 (m), 1190 (w), 1179 (w), 1163 (m), 1128 (w), 1119 (w), 1105 (m), 1078 (w), 1035 (m), 1010 (w), 970 (w), 914 (w), 891 (w), 843 (m), 822 (m), 797 (w), 752 (m), 721 (w), 704 (w), 656 (w).

HR-MS (ESI) (*m/z*) für [C₂₆H₂₁NO]⁺: ber.: 395.1344; gef: 395.1343.

HPLC (Aceton): 98 % (7.2 min)

2-(10-(4-Methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-3-yl)benzaldehyd (4ad)



Die Synthese erfolgte analog zu **AS1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan/Aceton konnte das Produkt **4ad** mit einer Ausbeute von 47 % (96 mg, 0.234 mmol) in Form von gelben Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 112 °C.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 3.93 (s, 3 H), 6.24 (dd, ³*J* = 8.3 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 1 H), 6.32 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 1 H), 6.86 (td, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 1 H), 6.91–6.97 (m, 2 H), 7.04 (dd, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1 H), 7.11 (d, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.21–7.28 (m, 2 H), 7.37–7.42 (m, 2 H), 7.46–7.49 (m, 1 H), 7.52 (tt, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.0 Hz, 1 H), 7.69 (td, ³*J* = 7.6 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1H), 7.89–7.93 (m, 1 H), 10.00 (d, ⁴*J* = 0.9 Hz, 1 H).

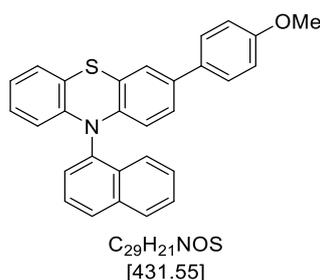
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 56.0 (CH₃), 116.3 (CH), 116.8 (CH), 117.0 (CH), 119.9 (C_{quart}), 120.9 (C_{quart}), 123.6 (CH), 127.4 (CH), 128.1 (CH), 128.2 (CH), 128.5 (CH), 128.5 (CH), 130.0 (CH), 131.5 (CH), 132.8 (C_{quart}), 133.0 (CH), 133.7 (C_{quart}), 134.5 (CH), 134.6 (C_{quart}), 145.2(C_{quart}), 145.3 (C_{quart}), 145.5 (C_{quart}), 160.6 (C_{quart}), 192.0 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 410 (29), 409 ([M]⁺, 100), 376 (22), 273 ([C₁₈H₁₁NS]⁺, 12), 272 (11), 268 (15), 167 (11), 150 (14), 136 (12).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3057 (w), 2953 (w), 1690 (m), 1605 (w), 1595 (w), 1574 (w), 1508 (s), 1460 (s), 1439 (m), 1387 (w), 1306 (m), 1244 (s), 1192 (m), 1183 (w), 1163 (w), 1128 (w), 1103 (w), 1080 (w), 1030 (m), 1011 (w), 829 (m), 762 (m), 745 (m), 640 (w).

EA für C₂₆H₁₉NO₂S [409.5]: ber.: C 76.26, H 4.68, N 3.42, S 7.83; gef.: C 76.12, H 4.65, N 3.40, S 7.73.

3-(4-Methoxyphenyl)-10-(naphthalen-1-yl)-10H-phenothiazin (4ae)



Die Synthese erfolgte analog zu **AS1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan/Aceton konnte das Produkt **4ae** mit einer Ausbeute von 56 % (121 mg, 0.280 mmol) in Form von farblosen Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 166 °C.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 3.80 (s, 3 H), 6.04–6.13 (m, 2 H), 6.74–6.87 (m, 2 H), 6.92–6.98 (m, 2 H), 7.02 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.06–7.11 (m, 1 H), 7.30 (d, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.45–7.50 (m, 2 H), 7.51–7.65 (m, 2 H), 7.73–7.85 (m, 2 H), 8.08–8.19 (m, 3 H).

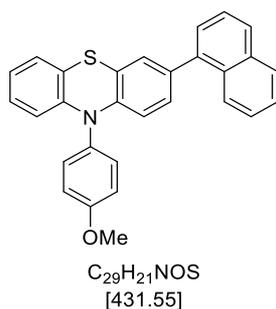
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 55.6 (CH₃), 115.1 (CH), 116.6 (CH), 117.0 (CH), 120.2 (C_{quart}), 120.9 (C_{quart}), 123.5 (CH), 124.0 (CH), 125.0 (CH), 125.9 (CH), 127.4 (CH), 127.6 (CH), 127.8 (CH), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 129.8 (CH), 130.1 (CH), 130.8 (CH), 132.1 (C_{quart}), 132.7 (C_{quart}), 136.2 (C_{quart}), 136.8 (C_{quart}), 137.8 (C_{quart}), 143.4 (C_{quart}), 144.6 (C_{quart}), 160.2 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 432 (28), 431 ([M]⁺, 100), 416 ([C₂₈H₁₈NOS]⁺, 21), 304 ([C₁₉H₁₄NOS]⁺, 19), 288 ([C₁₈H₁₁NOS]⁺, 12), 261 (37), 260 (27), 215 (18), 127 ([C₁₀H₇]⁺, 60), 126 (17).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3049 (w), 3020 (w), 1574 (w), 1489 (m), 1456 (s), 1436 (m), 1383 (w), 1292 (m), 1248 (m), 1234 (m), 1202 (w), 1175 (m), 1150 (w), 1128 (w), 1098 (w), 1047 (m), 1024 (m), 1007 (w), 905 (w), 880 (w), 824 (m), 800 (m), 781 (s), 764 (m), 750 (s), 741 (m), 719 (w), 708 (w), 681 (w), 654 (w), 627 (w).

EA für C₂₉H₂₁NOS [431.6]: ber.: C 80.71, H 4.91, N 3.25, S 7.43; gef.: C 80.73, H 4.94, N 3.14, S 7.17.

10-(4-Methoxyphenyl)-3-(naphthalen-1-yl)-10H-phenothiazin (4af)



Die Synthese erfolgte analog zu **AS1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan/Aceton konnte das Produkt **4af** mit einer Ausbeute von 76 % (164 mg, 0.380 mmol) in Form von gelben Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 152°C.

1H -NMR (300 MHz, Aceton- d_6): δ 3.93 (s, 3 H), 6.23–6.29 (m, 1 H), 6.35 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1 H), 6.85 (td, $^3J = 7.4$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 1 H), 6.93 (ddd, $^3J = 8.2$ Hz, 7.4 Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 1 H), 6.99–7.06 (m, 2 H), 7.13 (d, $^4J = 2.0$ Hz, 1H), 7.22–7.30 (m, 2 H), 7.36–7.56 (m, 6 H), 7.87–7.97 (m, 3 H).

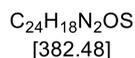
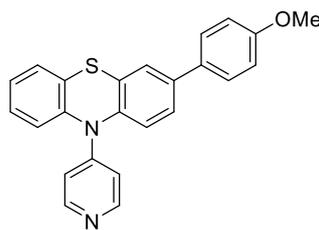
^{13}C -NMR (75 MHz, Aceton- d_6): δ 55.9 (CH₃), 116.5 (CH), 116.7 (CH), 117.0 (CH), 120.2 (C_{quart}), 120.6 (C_{quart}), 123.4 (CH), 126.4 (CH), 126.4 (CH), 126.7 (CH), 127.0 (CH), 127.4 (CH), 127.5 (CH), 128.0 (CH), 128.5 (CH), 128.5 (CH), 129.2 (CH), 129.5 (CH), 132.4 (C_{quart}), 133.1 (CH), 133.9 (C_{quart}), 134.9 (C_{quart}), 135.7 (C_{quart}), 139.7 (C_{quart}), 144.8 (C_{quart}), 145.4 (C_{quart}), 160.6 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 432 (29), 431 ([M]⁺, 100), 324 ([C₂₂H₁₄NS]⁺, 11), 322 (16), 291 (15), 290 (19), 202 (11).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3059 (w), 2968 (w), 2930 (w), 2891 (w), 2827 (w), 1607 (w), 1576 (w), 1506 (m), 1497 (m), 1468 (s), 1456 (m), 1439 (m), 1391 (m), 1362 (w), 1315 (m), 1288 (m), 1238 (s), 1177 (w), 1163 (w), 1126 (w), 1103 (w), 1078 (m), 1028 (m), 1007 (w), 893 (w), 849 (w), 829 (m), 820 (m), 800 (m), 779 (s), 742 (s), 723 (w), 679 (w), 621 (w).

EA für C₂₉H₂₁NOS [431.6]: ber.: C 80.71, H 4.91, N 3.25, S 7.43; gef.: C 80.51, H 5.16, N 3.16, S 7.23.

3-(4-Methoxyphenyl)-10-(pyridin-4-yl)-10H-phenothiazin (4ag)



Die Synthese erfolgte analog zu **AS1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 5:1) und anschließendem Ausfällen aus *n*-Hexan/Aceton konnte das Produkt **4ag** mit einer Ausbeute von 67 % (128 mg, 0.335 mmol) in Form von beigen Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 162 °C.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 3.85 (s, 3 H), 6.89 (dd, ³*J* = 4.8 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 2 H), 7.01–7.08 (m, 2 H), 7.35 (td, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1 H), 7.48 (td, ³*J* = 7.7 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1 H), 7.56–7.63 (m, 3 H), 7.63–7.66 (m, 1 H), 7.66–7.71 (m, 2 H), 7.78 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1 H), 8.23–8.26 (m, 2 H).

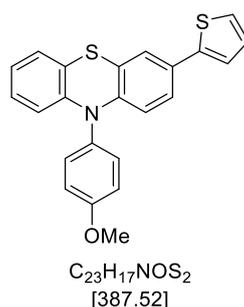
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 55.8 (CH₃), 110.0 (CH), 115.4 (CH), 126.6 (CH), 127.4 (CH), 127.7 (CH), 128.2 (CH), 128.4 (CH), 128.6 (CH), 129.0 (CH), 129.8 (CH), 132.6 (C_{quart}), 135.1 (C_{quart}), 135.7 (C_{quart}), 139.8 (C_{quart}), 140.4 (C_{quart}), 141.4 (C_{quart}), 151.4 (CH), 152.6 (C_{quart}), 160.9 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): (%): 383 (27), 382 ([M]⁺, 100), 367 ([C₂₃H₁₅N₂OS]⁺, 24), 304 ([C₁₉H₁₄NOS]⁺, 30), 289 ([C₁₈H₁₁NOS]⁺, 10), 261 ([C₁₇H₁₁NS]⁺, 31), 260 (14), 191 (12), 51 (13)

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3975 (w), 3798 (w), 3082 (w), 3009 (w), 2957 (w), 2932 (w), 2901 (w), 2833 (w), 1601 (m), 1577 (m), 1545 (w), 1520 (w), 1485 (m), 1464 (s), 1437 (m), 1423 (m), 1327 (m), 1312 (w), 1283 (m), 1265 (m), 1250 (m), 1225 (s), 1175 (m), 1163 (w), 1150 (w), 1130 (w), 1109 (w), 1076 (w), 1065 (w), 1040 (m), 1018 (m), 1009 (w), 989 (m), 953 (w), 926 (w), 880 (w), 806 (s), 758 (s), 743 (s), 723 (w), 789 (m), 687 (m), 656 (s), 631 (s), 621 (m).

EA für C₂₄H₁₈N₂OS [382.5]: ber.: C 75.37, H 4.74, N 7.32, S 8.38; gef.: C 75.19, H 4.72, N 7.21, S 8.16.

10-(4-Methoxyphenyl)-3-(naphthalen-1-yl)-10H-phenothiazin (4AH)



Die Synthese erfolgte analog zu **AS1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan/Aceton konnte das Produkt **4ah** mit einer Ausbeute von 37 % (72 mg, 0.186 mmol) in Form von beigen Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 152°C.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 3.92 (s, 3 H), 6.18–6.26 (m, 2H), 6.84 (td, ³*J* = 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 1 H), 6.91 (ddd, ³*J* = 8.5 Hz, 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1 H), 7.03 (dd, ³*J* = 7.6 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1 H), 7.06 (dd, ³*J* = 5.1 Hz, 3.6 Hz, 1 H), 7.17 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.22–7.26 (m, 2 H), 7.29–7.33 (m, 2 H), 7.34–7.39 (m, 3 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 55.9 (CH₃), 116.7 (CH), 116.9 (CH), 117.0 (CH), 119.8 (C_{quart}), 121.1 (C_{quart}), 123.3 (CH), 123.4 (CH), 124.2 (CH), 125.1 (CH), 125.3 (CH), 127.4 (CH), 128.0 (CH), 129.0 (CH), 129.8 (C_{quart}), 132.9 (CH), 133.8 (C_{quart}), 143.7 (C_{quart}), 144.8 (C_{quart}), 145.1 (C_{quart}), 160.6 (C_{quart}).

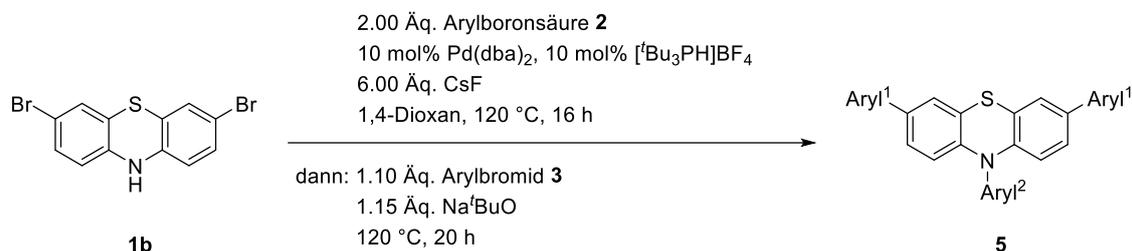
EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 389 (12), 388 (26), 387 ([M]⁺, 100), 372 ([C₂₂H₁₄NOS₂]⁺, 10), 355 (11), 280 ([C₁₆H₁₀NS₂]⁺, 20). (14), 200 (16).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3051 (w), 2963 (w), 2930 (w), 2893 (w), 1607 (w), 1506 (w), 1489 (w), 1464 (m), 1456 (w), 1429 (m), 1398 (w), 1346 (w), 1310 (m), 1288(w), 1269 (w), 1242 (m), 1217 (w), 1192 (w), 1179 (w), 1165 (w), 1128 (w), 1101 (w), 1080 (w), 1028 (m), 1009 (w), 988 (w), 914 (w), 883 (w), 849 (w), 826 (w), 808 (s), 800 (w), 772 (w), 754 (m), 739 (s), 698 (s), 648 (w), 621 (w).

EA für C₂₃H₁₇NOS₂ [387.5]: ber.: C 71.29, H 4.42, N 3.61, S 16.55; gef.: C 71.32, H 4.54, N 3.54, S 16.28.

5.4 Synthese von 3,7,10-Triarylphenothiazinen 5

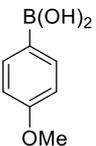
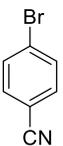
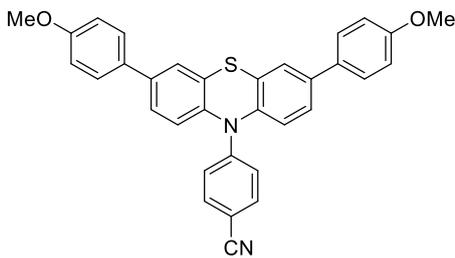
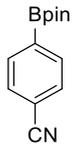
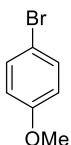
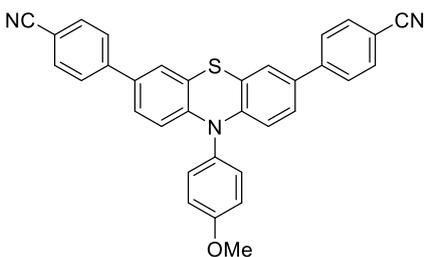
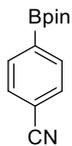
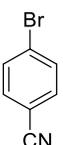
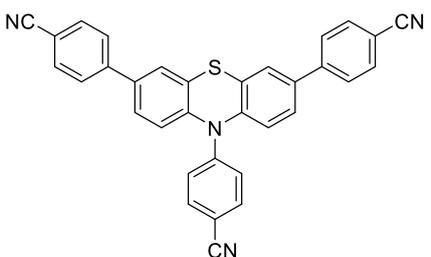
5.4.1 Allgemeine Synthesevorschrift (AS2) und experimentelle Daten



In einem Schlenkrohr wurden unter Argonatmosphäre 3,7-Dibrom-10H-phenothiazin (**1b**) (179 mg, 0.500 mmol, 1.00 Äq), Arylboronsäure bzw. -ester **2** (1.00 mmol, 2.00 Äq), Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0) (28 mg, 10 mol%), Tri-*tert*-butylphosphonium-tetrafluoroborat (16 mg, 10 mol%) und Caesiumfluorid (455 mg, 3.00 mmol, 6.00 Äq) vorgelegt und in trockenem 1,4-Dioxan (6 mL) unter Rühren gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 5 min lang mit Argon entgast und anschließend 16 h lang bei 120 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden Arylbromid **3** (0.550 mmol, 1.10 Äq) und Natrium-*tert*-butoxid (55.0 mg, 0.575 mmol, 1.15 Äq) zugegeben und das Reaktionsgemisch 5 min lang mit Argon entgast. Im Anschluss wurde die Suspension 20 h lang bei 120 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit destilliertem Wasser (20 mL), ges. Natriumsulfatlösung (10 mL) und Dichlormethan (30 mL) versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt. Zur Isolation des elementaranalysenreinen Produkts wurde das Produkt in einem Gemisch aus *n*-Hexan und Aceton umkristallisiert.

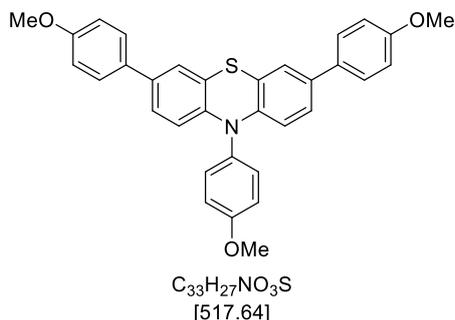
Tabelle 18: Experimentelle Details zur Synthese von 3,7,10-Triarylphenothiazinen **5**.

Eintrag	Arylboronsäure(ester) 2 [Einwaage]	Arylbromid 3 [Einwaage]	3,7,10-Triarylphenothiazin 5 Ausbeute
1	 2b , 152 mg	 3b , 103 mg	 5a , 173mg (67 %)

Eintrag	Arylboronsäure(ester) 2 [Einwaage]	Arylbromid 3 [Einwaage]	3,7,10-Triarylphenothiazin 5 Ausbeute
2	 2b , 152 mg	 3d , 100 mg	 5b , 175 mg (69 %)
3	 2e , 230 mg	 3b , 103 mg	 5c , 122 mg (48 %)
5	 2e , 230 mg	 3d , 100 mg	 5d , 111 mg (44 %)

5.4.2 Spektroskopische Daten

3,7,10-Tris(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin (5a)



Die Synthese erfolgte analog zu **AS1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 15:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan/Aceton konnte das Produkt **5a** mit einer Ausbeute von 67 % (173 mg, 0.334 mmol) in Form von gelben Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 184 °C.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 3.82 (s, 6 H), 3.93 (s, 3 H), 6.24 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2 H), 6.93–7.02 (m, 4 H), 7.14 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 2 H), 7.20–7.32 (m, 4 H), 7.34–7.46 (m, 2 H), 7.48–7.54 (m, 4 H).

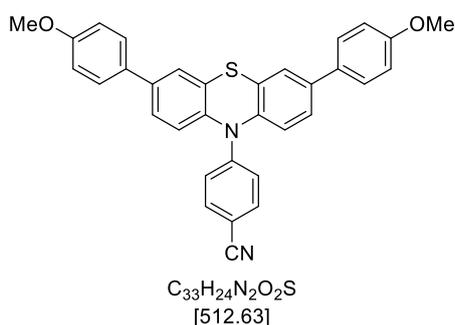
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 55.6 (CH₃), 56.0 (CH₃), 115.1 (CH), 116.9 (CH), 117.0 (CH), 120.6 (C_{quart}), 125.0 (CH), 125.8 (CH), 128.0 (CH), 132.8 (C_{quart}), 133.0 (CH), 134.0 (C_{quart}), 135.8 (C_{quart}), 144.0 (C_{quart}), 160.1 (C_{quart}), 160.6 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 519 (10), 518 (34), 517 ([M]⁺, 100), 502 ([C₃₂H₂₄NO₃S]⁺, 18), 259 (36).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3003 (w), 2957 (w), 2931 (w), 2902 (w), 2833 (w), 1609 (w), 1581 (w), 1506 (m), 1493 (m), 1460 (m), 1435 (m), 1425 (w), 1387 (w), 1300 (m), 1281 (m), 1267 (m), 1238 (s), 1200 (w), 1180 (m), 1165 (m), 1107 (w), 1074 (w), 1026 (m), 943 (w), 932 (w), 912 (w), 899 (w), 880 (w), 835 (m), 812 (s), 797 (m), 766 (m), 723 (w), 683 (w), 673 (w), 644 (w), 621 (w).

EA für C₃₃H₂₇NO₃S [517.6]: ber.: C 76.57, H 5.26, N 2.71, S 6.19; gef.: C 76.68, H 5.30, N 2.67, S 6.32.

4-(3,7-Bis(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-10-yl)benzotrifluorid (5b)



Die Synthese erfolgte analog zu **AS2**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan/Aceton konnte das Produkt **5b** mit einer Ausbeute von 68 % (175 mg, 0.341 mmol) in Form von farblosen Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 221 °C.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 3.85 (s, 6 H), 6.99–7.07 (m, 4 H), 7.27–7.34 (m, 4 H), 7.59 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ⁴*J* = 2.1 Hz, 2 H), 7.61–7.67 (m, 4 H), 7.69–7.75 (m, 4 H).

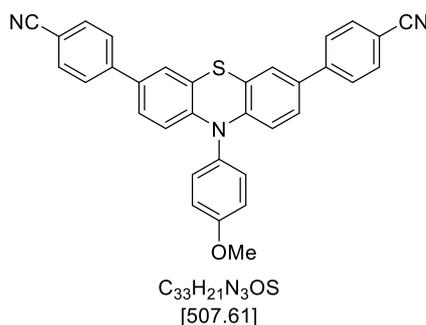
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 55.7 (CH₃), 106.1 (C_{quart}), 115.2 (CH), 119.6 (C_{quart}), 119.8 (CH), 125.9 (CH), 126.5 (CH), 126.9 (CH), 128.7 (CH), 132.4 (C_{quart}), 132.5 (C_{quart}), 134.7 (CH), 139.4 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 149.5 (C_{quart}), 160.6 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 514 (10), 513 (36), 512 ([M]⁺, 100), 497 ([C₃₂H₂₁N₂O₂S]⁺, 15), 410 ([C₂₆H₂₀NO₂S]⁺, 15), 406 (12), 367 (14), 324 (10), 256 (38), 235 (22), 213 (20), 162 (12).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3071 (w), 2999 (w), 2930 (w), 2904 (w), 2833 (w), 1609 (m), 1593 (m), 1518 (m), 1503 (s), 1487 (m), 1474 (m), 1441 (w), 1387 (w), 1312 (m), 1290 (m), 1265 (m), 1240 (s), 1177 (m), 1173 (m), 1142 (w), 1117 (w), 1045 (m), 1024 (w), 893 (w), 849 (m), 818 (s), 808 (m), 762 (w).

EA für C₃₃H₂₄N₂O₂S [512.6]: ber.: C 77.32, H 4.72, N 5.46, S 6.25; gef.: C 77.26, H 4.98, N 5.27, S 6.39.

4,4'-(10-(4-Methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-3,7-diyl)dibenzonitril (**5c**)



Die Synthese erfolgte analog zu **AS2**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan/Aceton konnte das Produkt **5c** mit einer Ausbeute von 48 % (122 mg, 0.240 mmol) in Form von orangen Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 253 °C.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 3.94 (s, 3 H), 6.30 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2 H), 7.24–7.35 (m, 4 H), 7.37–7.48 (m, 4 H), 7.81 (s, 8 H).

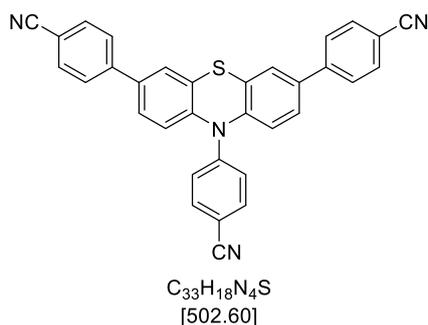
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 56.0 (CH₃), 111.3 (C_{quart}), 117.1 (CH), 117.2 (CH), 119.4 (C_{quart}), 120.8 (C_{quart}), 125.7 (CH), 126.9 (CH), 127.7 (CH), 132.8 (CH), 133.4 (C_{quart}), 133.5 (CH), 134.1 (C_{quart}), 144.6 (C_{quart}), 145.2 (C_{quart}), 160.8 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 509 (11), 508 (36), 507 ([M]⁺, 100), 406 ([C₂₆H₁₇N₂OS]⁺, 28), 400 ([C₂₆H₁₄N₃S]⁺, 17), 254 (14).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2938 (w), 2843 (w), 1603 (m), 1581 (m), 1506 (m), 1472 (s), 1462 (s), 1447 (w), 1414 (w), 1383 (w), 1319 (m), 1290 (s), 1260 (m), 1238 (s), 1194 (w), 1179 (m), 1165 (w), 1126 (w), 1107 (w), 1078 (m), 1026 (w), 1013 (w), 949 (w), 922 (w), 910 (m), 872 (w), 841 (s), 824 (m), 812 (s), 789 (w), 725 (w), 640 (w).

EA für C₃₃H₂₁N₃OS [507.6]: ber.: C 78.08, H 4.17, N 8.28, S 6.32; gef.: C 78.04, H 4.17, N 8.09, S 6.15.

4,4',4''-(10*H*-phenothiazin-3,7,10-triyl)tribenzonitril (**5d**)



Die Synthese erfolgte analog zu **AS2**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan/Aceton konnte das Produkt **5d** mit einer Ausbeute von 44 % (110 mg, 0.219 mmol) in Form von gelben Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 240 °C.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 6.83 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2 H), 7.54 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 2 H), 7.57–7.64 (m, 2 H), 7.68 (d, ⁴*J* = 2.2 Hz, 2 H), 7.79–7.92 (m, 8 H), 7.96–8.01 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 110.4 (C_{quart}), 111.8 (C_{quart}), 119.1 (C_{quart}), 119.3 (C_{quart}), 121.6 (CH), 126.7 (C_{quart}), 126.9 (CH), 127.0 (CH), 127.3 (CH), 128.1 (CH), 133.6 (CH), 135.6 (CH), 136.2 (C_{quart}), 143.3 (C_{quart}), 144.4 (C_{quart}), 147.1 (C_{quart}).

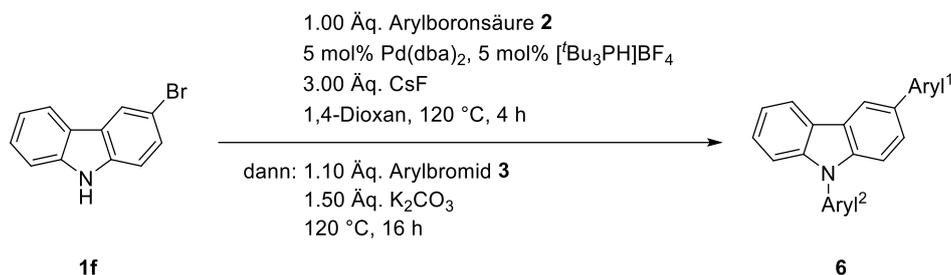
EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 503 (30), 502 ([M]⁺, 100), 470 (12), 401 (12), 400 ([C₂₆H₁₄N₃S]⁺, 30), 399 (12), 251 (18), 102 ([C₇H₄N]⁺, 12).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3049 (w), 2987 (w), 2970 (w), 2901 (w), 1607 (m), 1593 (m), 1504 (s), 1485 (m), 1472 (s), 1435 (w), 1387 (w), 1323 (m), 1315 (m), 1285 (m), 1265 (m), 1248 (w), 1177 (m), 1150 (w), 1074 (w), 897 (m), 818 (s).

EA für C₃₃H₁₈N₄S [502.6]: ber.: C 78.86, H 3.61, N 11.51, S 6.38; gef.: C 78.61, H 3.75, N 10.86, S 6.08.

5.5 Synthese von 3,9-Diarylcarbazolen **6**

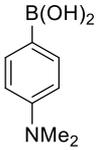
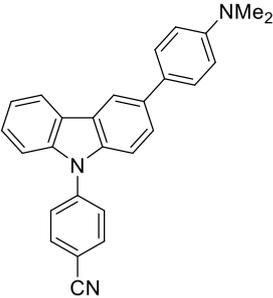
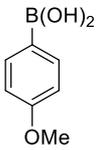
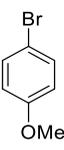
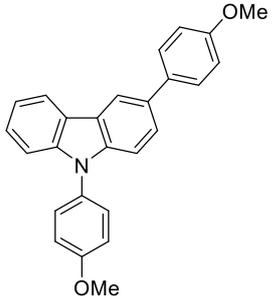
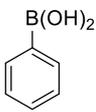
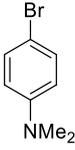
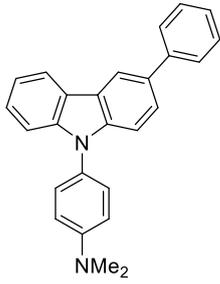
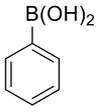
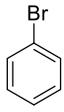
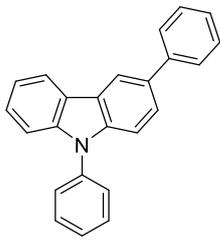
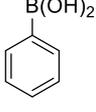
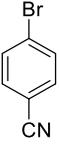
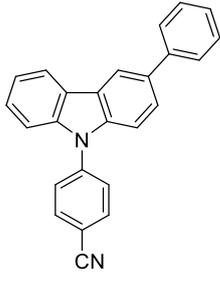
5.5.1 Allgemeine Synthesevorschrift (AS3) und experimentelle Daten



In einem Schlenkrohr wurden unter Argonatmosphäre 3-Brom-9H-carbazol (**1f**) (123 mg, 0.500 mmol, 1.00 Äq), Arylboronsäure **2** (0.500 mmol, 1.00 Äq), Bis(dibenzylidenacetone)-palladium(0) (14 mg, 5.0 mol%), Tri-*tert*-butylphosphonium-tetrafluoroborat (8 mg, 5.0 mol%) und Caesiumfluorid (227 mg, 1.50 mmol, 3.00 Äq) vorgelegt und in trockenem 1,4-Dioxan (4 mL) unter Rühren gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 5 min lang mit Argon entgast und anschließend 4 h lang bei 120 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden Arylbromid **3** (0.550 mmol, 1.10 Äq) und Kaliumcarbonat (103 mg, 0.750 mmol, 1.50 Äq) zugegeben und das Reaktionsgemisch 5 min lang mit Argon entgast. Im Anschluss wurde die Suspension 16 h lang bei 120 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit destilliertem Wasser (20 mL), ges. Natriumsulfatlösung (10 mL) und Dichlormethan (30 mL) versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt. Zur Isolation des elementaranalysenreinen Produkts wurde das Produkt in einem Gemisch aus *n*-Hexan und Aceton umkristallisiert.

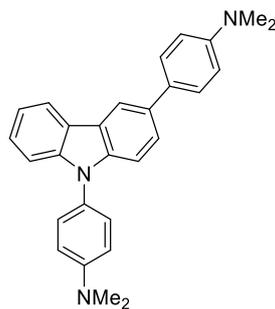
Tabelle 19: Experimentelle Details zur Synthese von 3,9-Diarylcarbazolen **6**.

Eintrag	Arylboronsäure 2 [Einwaage]	Arylbromid 3 [Einwaage]	3,9-Diarylcarbazol 6 Ausbeute
1	 2a , 83 mg	 3a , 110 mg	 6a , 134 mg (66 %)

Eintrag	Arylboronsäure 2 [Einwaage]	Arylbromid 3 [Einwaage]	3,9-Diarylcarbazol 6 Ausbeute
2	 2a , 83 mg	 3f , 100 mg	 6b , 123 mg (63 %)
3	 2b , 76 mg	 3b , 103 mg	 6c , 182 mg (96 %)
4	 2c , 61 mg	 3a , 110 mg	 6d , 168 mg (93 %)
5	 2c , 61 mg	 3c , 86 mg	 6e , 158 mg (99 %)
6	 2c , 61 mg	 3f , 100 mg	 6f , 162 mg (94 %)

5.5.3 Spektroskopische Daten

4,4'-(9H-Carbazol-3,9-diyl)bis(*N,N*-dimethylanilin) (**6a**)



C₂₈H₂₇N₃
[405.55]

Die Synthese erfolgte analog **AS3** Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 50:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan/Aceton konnte das Produkt **6a** mit einer Ausbeute von 66 % (134 mg, 0.330 mmol) in Form von farblosen Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 165 °C.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 2.98 (s, 6 H), 3.07 (s, 6 H), 6.82–6.91 (m, 2 H), 6.93–7.05 (m, 2 H), 7.20–7.34 (m, 3 H), 7.35–7.44 (m, 3 H), 7.58–7.68 (m, 3 H), 8.26 (ddd, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 0.7 Hz, 1 H), 8.40 (dd, ⁴*J* = 1.9 Hz, 0.7 Hz, 1 H).

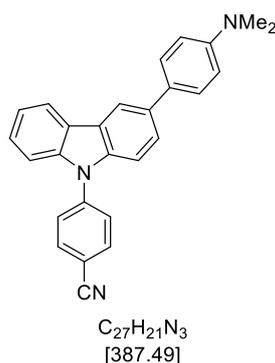
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 40.7 (CH₃), 40.7 (CH₃), 110.6 (CH), 110.7 (CH), 113.8 (CH), 114.0 (CH), 118.2 (CH), 120.2 (CH), 121.2 (CH), 124.1 (C_{quart}), 124.4 (C_{quart}), 125.4 (CH), 126.7 (CH), 126.7 (C_{quart}), 128.3 (CH), 128.7 (CH), 130.8 (C_{quart}), 134.1 (C_{quart}), 141.3 (C_{quart}), 142.9 (C_{quart}), 150.6 (C_{quart}), 151.1 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 406 (28), 405 ([M]⁺, 100), 390 ([C₂₇H₂₄N₃]⁺, 10), 389 (14), 203 (28), 202 (23), 194 (16), 180 (12).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3042 (w), 3030 (w), 2913 (w), 2886 (w), 2849 (w), 1609 (m), 1522 (s), 1506 (m), 1476 (m), 1456 (m), 1441 (m), 1418 (w), 1348 (m), 1333 (m), 1315 (w), 1306 (w), 1275 (w), 1258 (m), 1233 (s), 1190 (m), 1165 (m), 1150 (w), 1128 (w), 1103 (w), 1063 (w), 1024 (w), 1009 (w), 995 (w), 939 (w), 907 (w), 887 (w), 827 (w), 808 (s), 766 (m), 754 (m), 745 (s), 725 (m), 704 (w), 648 (m).

EA für C₂₈H₂₇N₃ [405.6]: ber.: C 82.93, H 6.71, N 10.36; gef.: C 83.13, H 6.52, N 10.09.

4-(3-(4-(Dimethylamino)phenyl)-9H-carbazol-9-yl)benzonnitril (6b)



Die Synthese erfolgte analog **AS3** Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 50:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan/Aceton konnte das Produkt **6b** mit einer Ausbeute von 63 % (123 mg, 0.317 mmol) in Form von farblosen Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 170 °C.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 2.98 (s, 6 H), 6.80–6.91 (m, 2 H), 7.33 (ddd, ³*J* = 8.1 Hz, 7.1 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 1 H), 7.46 (ddd, ³*J* = 8.3 Hz, 7.0 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 1 H), 7.50–7.57 (m, 2 H), 7.58–7.70 (m, 3 H), 7.85–7.95 (m, 2 H), 8.03–8.14 (m, 2 H), 8.30 (ddd, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 0.7 Hz, 1 H), 8.42 (dd, ³*J* = 1.9 Hz, 0.7 Hz, 1 H).

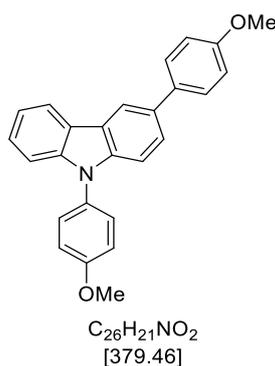
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 40.7 (CH₃), 110.6 (CH), 110.8 (CH), 111.2 (C_{quart}), 113.8 (CH), 118.4 (CH), 119.0 (C_{quart}), 121.5 (CH), 121.7 (CH), 125.1 (C_{quart}), 125.4 (C_{quart}), 125.8 (CH), 127.3 (CH), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 130.1 (C_{quart}), 135.0 (CH), 135.5 (C_{quart}), 139.6 (C_{quart}), 141.2 (C_{quart}), 142.8 (C_{quart}), 150.8 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 388 (25), 387 ([M]⁺, 100), 372 ([C₂₆H₁₈N₃]⁺, 11), 371 (12), 193 (34).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2972 (w), 2886 (w), 2853 (w), 1599 (m), 1510 (m), 1476 (m), 1456 (s), 1445 (m), 1410 (w), 1354 (m), 1333 (m), 1315 (m), 1298 (w), 1275 (w), 1258 (w), 1229 (m), 1202 (w), 1184 (w), 1169 (m), 1155 (m), 1128 (w), 1109 (w), 1063 (m), 1028 (w), 1011 (w), 951 (w), 916 (w), 889 (w), 854 (w), 839 (m), 800 (s), 768 (m), 748 (s), 685 (w), 638 (m).

EA für C₂₇H₂₁N₃ [387.5]: ber.: C 83.69, H 5.46, N 10.84; gef.: C 83.88, H 5.40, N 10.64.

3,9-Bis(4-methoxyphenyl)-9H-carbazol (6c)



Die Synthese erfolgte analog **AS3** Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 50:1) konnte das Produkt **6c** mit einer Ausbeute von 96 % (182 mg, 0.479 mmol) in Form von farblosen Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 122 °C.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 3.70 (s, 3 H), 3.79 (s, 3 H), 6.86–6.93 (m, 2 H), 7.06–7.10 (m, 2 H), 7.11–7.15 (m, 1 H), 7.19 (dd, ³*J* = 14.9 Hz, 8.3 Hz, 2 H), 7.27 (ddd, ³*J* = 8.2 Hz, 7.0 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 1 H), 7.34–7.41 (m, 2 H), 7.51 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1 H), 7.53–7.56 (m, 2 H), 8.14 (d, ³*J* = 7.8 Hz, 1 H), 8.30 (d, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1 H).

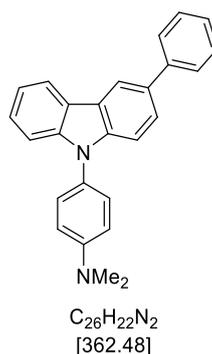
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 55.6 (CH₃), 56.0 (CH₃), 110.5 (CH), 110.7 (CH), 115.1 (CH), 116.1 (CH), 118.9 (CH), 120.6 (CH), 121.3 (CH), 124.1 (C_{quart}), 124.6 (C_{quart}), 125.8 (CH), 127.0 (CH), 128.8 (CH), 129.3 (CH), 130.9 (C_{quart}), 133.8 (C_{quart}), 135.1 (C_{quart}), 141.3 (C_{quart}), 142.6 (C_{quart}), 159.8 (C_{quart}), 160.1 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 380 (27), 379 ([M]⁺, 100), 365 (15), 364 ([C₂₅H₁₈NO₂]⁺, 59), 293 (10), 292 (14), 190 (20), 168 (10), 146 (14).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3011 (w), 2965 (w), 2949 (w), 2934 (w), 2903 (w), 2835 (w), 1601 (w), 1578 (w), 1510 (m), 1476 (m), 1456 (m), 1441 (m), 1398 (w), 1366 (w), 1335 (w), 1287 (m), 1227 (s), 1177 (m), 1155 (w), 1138 (w), 1103 (m), 1090 (w), 1030 (m), 1018 (m), 1001 (w), 951 (w), 934 (w), 910 (w), 876 (m), 851 (w), 831 (s), 814 (m), 795 (m), 766 (m), 746 (s), 723 (m), 714 (w), 700 (w), 660 (m), 629 (m).

EA für C₂₆H₂₁NO₂ [379.5]: ber.: C 82.30, H 5.58, N 3.69; gef.: C 82.06, H 5.49, N 3.52.

***N,N*-Dimethyl-4-(3-phenyl-9*H*-carbazol-9-yl)anilin (**6d**)**



Die Synthese erfolgte analog **AS3** Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 50:1) konnte das Produkt **6d** mit einer Ausbeute von 93 % (168 mg, 0.463 mmol) in Form von farblosen Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 87 °C.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 3.07 (s, 6 H), 6.99 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2 H), 7.25–7.29 (m, 1 H), 7.30–7.35 (m, 2 H), 7.36 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1 H), 7.38–7.44 (m, 3 H), 7.47 (t, ³*J* = 7.8 Hz, 2 H), 7.71 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1 H), 7.77 (dd, ³*J* = 7.9 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 2 H), 8.30 (d, ³*J* = 7.8 Hz, 1 H), 8.50 (d, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1 H).

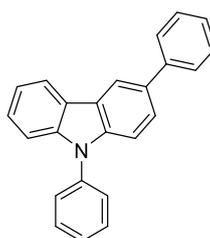
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 40.6 (CH₃), 110.7 (CH), 110.9 (CH), 114.0 (CH), 119.4 (CH), 120.5 (CH), 121.3 (CH), 124.0 (C_{quart}), 124.4 (C_{quart}), 126.0 (CH), 126.5 (C_{quart}), 126.9 (CH), 127.3 (CH), 127.8 (CH), 128.7 (CH), 129.7 (CH), 133.6 (C_{quart}), 142.0 (C_{quart}), 142.8 (C_{quart}), 143.0 (C_{quart}), 151.1 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 363 (29), 362 ([M]⁺, 100), 346 ([C₂₅H₁₉N₂]⁺, 10), 287 (12), 286 ([C₂₀H₁₇N₂]⁺, 53), 243 (12), 242 (13), 241 ([C₁₈H₁₂N]⁺, 20), 201 (11), 200 (10), 199 (10), 198 (16), 197 (55), 196 (53), 181 (50), 152 (15), 143 (12), 77 ([C₆H₅]⁺, 12).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3030 (w), 2936 (w), 2857 (w), 1610 (w), 1599 (w), 1520 (s), 1506 (m), 1472 (m), 1456 (s), 1348 (m), 1337 (m), 1325 (w), 1312 (w), 1296 (w), 1271 (w), 1256 (w), 1227 (s), 1233 (m), 1194 (m), 1165 (w), 1150 (w), 1130 (w), 1121 (w), 1063 (w), 1037 (w), 1028 (w), 1007 (w), 950 (w), 939 (w), 909 (w), 883 (w), 841 (w), 814 (m), 746 (m), 729 (m), 696 (m), 673 (w), 646 (w).

EA für C₂₆H₂₂N₂ [362.5]: ber.: C 86.15, H 6.12, N 7.73; gef.: C 85.91, H 6.19, N 7.53.

3,9-Diphenyl-9H-carbazol (6e)



C₂₄H₁₇N
[319.41]

Die Synthese erfolgte analog **AS3** Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 50:1) konnte das Produkt **6e** mit einer Ausbeute von 99 % (158 mg, 0.495 mmol) in Form von farblosen Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 139 °C. (Lit: 159–161 °C)^[354, 370]

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 7.29–7.37 (m, 2 H), 7.40–7.52 (m, 5 H), 7.56 (tt, ³*J* = 7.3 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 1 H), 7.64–7.68 (m, 2 H), 7.70–7.76 (m, 3 H), 7.76–7.80 (m, 2 H), 8.33 (d, ³*J* = 7.8 Hz, 1 H), 8.53 (d, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1 H).

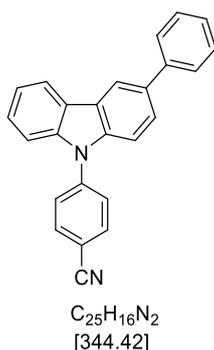
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 110.6 (CH), 110.9 (CH), 119.5 (CH), 121.0 (CH), 121.4 (CH), 124.4 (C_{quart}), 124.9 (C_{quart}), 126.2 (CH), 127.2 (CH), 127.4 (CH), 127.8 (CH), 127.9 (CH), 128.6 (CH), 129.7 (CH), 131.0 (CH), 134.2 (C_{quart}), 138.4 (C_{quart}), 141.2 (C_{quart}), 142.2 (C_{quart}), 142.6 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 320 (25), 319 ([M]⁺, 100), 318 (12), 317 (11), 241 ([C₁₈H₁₂N]⁺, 14).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3528 (w), 3462 (w), 3269 (w), 3030 (w), 2955 (w), 2920 (w), 2872 (w), 2857 (w), 1624 (w), 1593 (w), 1497 (m), 1474 (m), 1452 (m), 1422 (w), 1362 (m), 1329 (w), 1271 (w), 1256 (w), 1236 (w), 1169 (w), 1150 (w), 1134 (w), 1072 (w), 1057 (w), 887 (w), 812 (m), 762 (s), 748 (m), 727 (m), 691 (m), 640 (m), 627 (w).

EA für C₂₄H₁₇N [319.4]: ber.: C 90.25, H 5.36, N 4.39; gef.: C 90.30, H 5.12, N 4.21.

4-(3-Phenyl-9H-carbazol-9-yl)benzonitril (6f)



Die Synthese erfolgte analog **AS3** Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 50:1) konnte das Produkt **6f** mit einer Ausbeute von 94 % (162 mg, 0.470 mmol) in Form von farblosen Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 158 °C.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 7.35 (t, ³*J* = 7.5 Hz, 2 H), 7.45–7.52 (m, 3 H), 7.54 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 1 H), 7.58 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 1 H), 7.73–7.80 (m, 3 H), 7.92 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2 H), 8.10 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2 H), 8.33 (d, ³*J* = 7.8 Hz, 1 H), 8.53 (d, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 110.7 (CH), 111.0 (CH), 111.4 (C_{quart}), 119.0 (C_{quart}), 119.6 (CH), 121.6 (CH), 121.9 (CH), 124.9 (C_{quart}), 125.4 (C_{quart}), 126.5 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 127.9 (CH), 128.2 (CH), 129.7 (CH), 135.1 (CH), 140.3 (C_{quart}), 141.3 (C_{quart}), 142.3 (C_{quart}), 142.6 (C_{quart}).

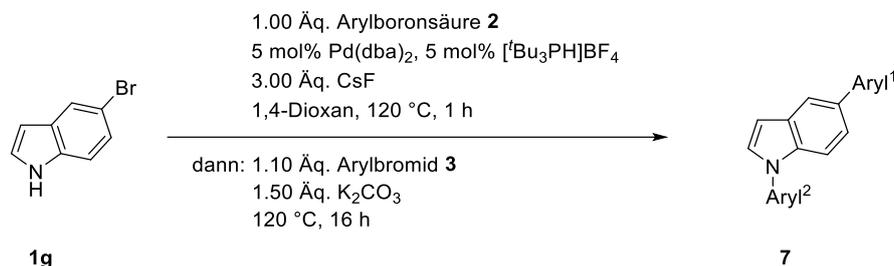
EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 345 (25), 344 ([M]⁺, 100), 365 (15), 241 (11), 172 (11).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3049 (w), 1599 (m), 1509 (s), 1474 (m), 1452 (s), 1425 (w), 1364 (m), 1341 (w), 1296 (w), 1273 (w), 1256 (w), 1234 (w), 1223 (m), 1190 (w), 1171 (m), 1153 (w), 1140 (w), 1117 (w), 1080 (w), 1067 (w), 1007 (w), 935 (w), 914 (w), 883 (m), 841 (m), 816 (m), 760 (s), 743 (s), 725 (s), 698 (s), 673 (m).

EA für C₂₅H₁₆N₂ [344.4]: ber.: C 87.18, H 4.68, N 8.13; gef.: C 87.27, H 4.77, N 7.93.

5.6 Synthese von 1,5-Diarylindolen 7

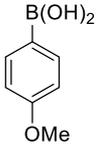
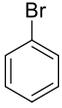
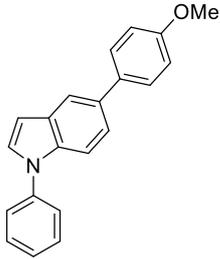
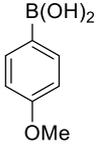
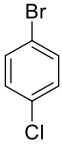
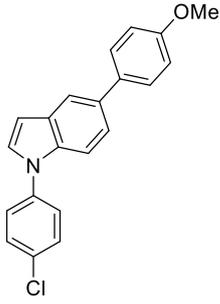
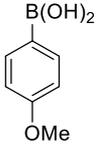
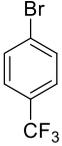
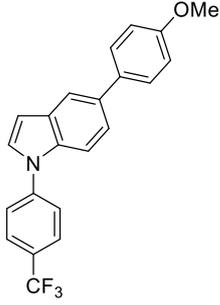
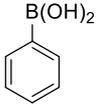
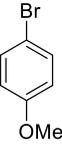
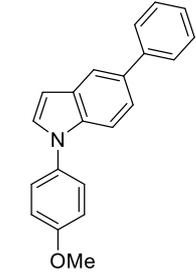
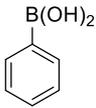
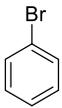
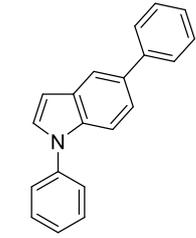
5.6.1 Allgemeine Synthesevorschrift (AS4) und experimentelle Daten

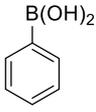
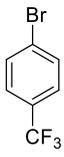
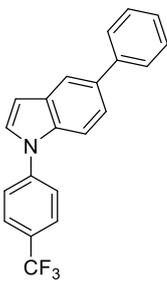
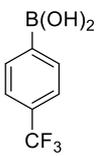
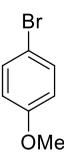
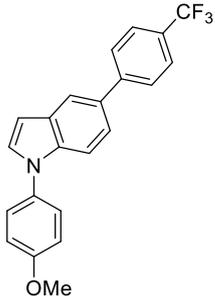
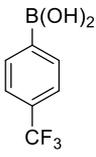
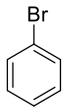
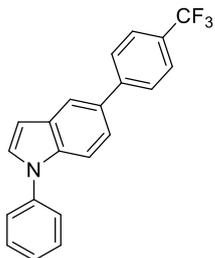
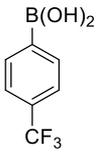
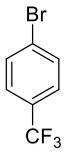
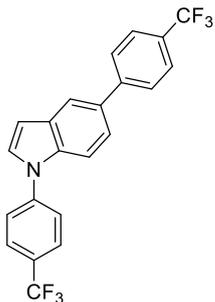
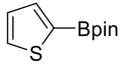
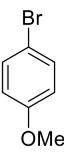
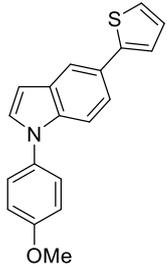


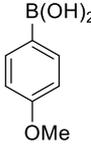
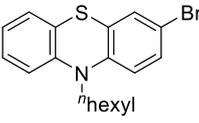
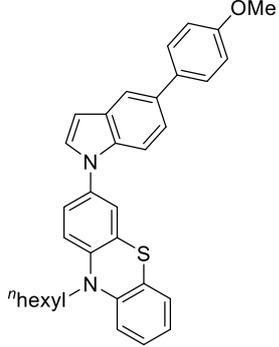
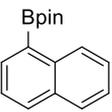
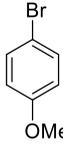
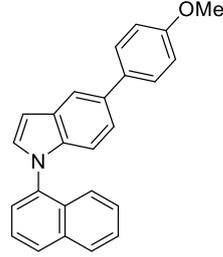
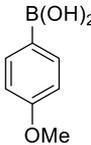
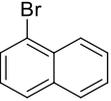
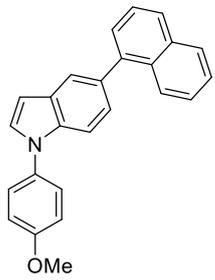
In einem Schlenkrohr wurden unter Argonatmosphäre 5-Brom-1*H*-indol (**1g**) (98.0 mg, 0.500 mmol, 1.00 Äq.), Arylboronsäure bzw. -ester **2** (0.500 mmol, 1.00 Äq.), Bis(dibenzyliden-aceton)palladium(0) (14 mg, 5.0 mol%), Tri-*tert*-butylphosphonium-tetrafluoroborat (8 mg, 5.0 mol%) und Caesiumfluorid (227 mg, 1.50 mmol, 3.00 Äq.) vorgelegt und in trockenem 1,4-Dioxan (4 mL) unter Rühren gelöst. Die Reaktionsgemisch wurde 5 min lang mit Argon entgast und anschließend 4 h lang bei 120 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden Arylbromid **3** (0.550 mmol, 1.10 Äq) und Kaliumcarbonat (103 mg, 0.750 mmol, 1.50 Äq) zugegeben und das Reaktionsgemisch 5 min lang mit Argon entgast. Im Anschluss wurde die Suspension 16 h lang bei 120 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit destilliertem Wasser (20 mL), ges. Natriumsulfitlösung (10 mL) und Dichlormethan (30 mL) versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt. Zur Isolation des elementaranalysenreinen Produkts wurde das Produkt in einem Gemisch aus *n*-Hexan und Aceton umkristallisiert.

Tabelle 20: Experimentelle Details zur Synthese von 1,5-Diarylindolen **7**.

Eintrag	Arylboronsäure 2 [Einwaage]	Arylbromid 3 [Einwaage]	1,5-Diarylindol 7 Ausbeute
1	 2b , 76 mg	 3b , 103 mg	 7a , 136 mg (83 %)

Eintrag	Arylboronsäure 2 [Einwaage]	Arylbromid 3 [Einwaage]	1,5-Diarylindol 7 Ausbeute
2	 2b , 76 mg	 3c , 86 mg	 7b , 132 mg (88 %)
3[a]	 2b , 76 mg	 3i , 105 mg	 7c , 48 mg (29 %)
4[a]	 2b , 76 mg	 3k , 124 mg	 7d , 139 mg (76 %)
5	 2c , 61 mg	 3b , 103 mg	 7e , 112 mg (75 %)
6[a]	 2c , 61 mg	 3c , 86 mg	 7f , 106 mg (79 %)

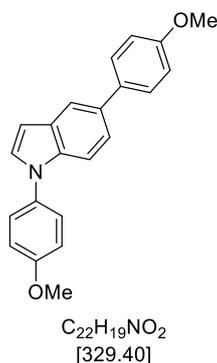
Eintrag	Arylboronsäure 2 [Einwaage]	Arylbromid 3 [Einwaage]	1,5-Diarylindol 7 Ausbeute
7^[a]	 2c , 61 mg	 3k , 124 mg	 7g , 135 mg (80 %)
8^[a]	 2d , 95 mg	 3b , 103 mg	 7h , 134 mg (73 %)
9^[a]	 2d , 95 mg	 3c , 86 mg	 7i , 136 mg (81 %)
10^[a]	 2d , 95 mg	 3k , 124 mg	 7j , 142 mg (70 %)
11^[a]	 2j , 105 mg	 3b , 103 mg	 7k , 90 mg (59 %)

Eintrag	Arylboronsäure 2 [Einwaage]	Arylbromid 3 [Einwaage]	1,5-Diarylindol 7 Ausbeute
12	 2b , 76 mg	 3j , 199 mg	 7l , 114 mg (45 %)
13	 2 , 127 mg	 3b , 103 mg	 7m , 102 mg (58 %)
14	 2b , 76 mg	 3g , 114 mg	 7n , 50 mg (29 %)

^[a] synthetisiert von *Regina Kohlbecher* im Rahmen ihrer Bachelorarbeit.

5.6.2 Spektroskopische Daten

1,5-Bis(4-methoxyphenyl)-1*H*-indol (7a)



Die Synthese erfolgte analog **AS4**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan konnte das Produkt **7a** mit einer Ausbeute von 66 % (134 mg, 0.330 mmol) in Form von farblosen Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 115 °C.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 3.84 (s, 3 H), 3.89 (s, 3 H), 6.69 (dd, ³*J* = 3.2 Hz, ⁴*J* = 0.8 Hz, 1 H), 7.00–7.03 (m, 2 H), 7.12–7.17 (m, 2 H), 7.44 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1 H), 7.46 (d, ³*J* = 3.2 Hz, 1 H), 7.50 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 1 H), 7.49–7.52 (m, 2 H) 7.60–7.62 (m, 2 H), 7.85 (dd, ⁴*J* = 1.8 Hz, 0.7 Hz, 1 H).

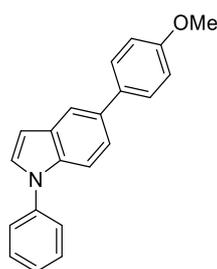
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 55.6 (CH₃), 55.9 (CH₃), 104.1 (CH), 111.3 (CH), 115.0 (CH), 115.7 (CH), 119.5 (CH), 122.3 (CH), 126.5 (CH), 128.8 (CH), 129.8 (CH), 130.8 (C_{quart}), 133.5 (C_{quart}), 134.0 (C_{quart}), 135.5 (C_{quart}), 136.3 (C_{quart}), 159.3 (C_{quart}), 159.7 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 330 (24), 329 ([M]⁺, 100), 315 (13), 314 ([C₂₁H₁₆NO₂]⁺, 52), 289 (11), 165 (15), 143 (10), 122 (12).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3007 (w), 2963 (w), 2938 (w), 2907 (w), 2835 (w), 1607 (w), 1514 (s), 1504 (m), 1439 (m), 1339 (w), 1290 (w), 1273 (m), 1246 (s), 1234 (s), 1171 (m), 1155 (m), 1119 (m), 1107 (m), 1069 (w), 1030 (s), 1016 (m), 959 (w), 945 (w), 901 (m), 880 (w), 829 (s), 802 (s), 797 (m), 781 (m), 764 (s), 733 (m), 721 (m), 644 (m), 621 (m), 602 (s).

EA für C₂₂H₁₉NO₂ [329.4]: ber.: C 80.22, H 5.81, N 4.25; gef.: C 79.98, H 5.55, N 4.37.

5-(4-Methoxyphenyl)-1-phenyl-1H-indol (7b)



C₂₁H₁₇NO
[299.37]

Die Synthese erfolgte analog **AS4**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan konnte das Produkt **7b** mit einer Ausbeute von 88 % (132 mg, 0.441 mmol) in Form von farblosen Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 130 °C.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 3.84 (s, 3 H), 6.74 (d, ³*J* = 3.1 Hz, 1 H), 7.02 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2 H), 7.42 (t, ³*J* = 6.7 Hz, 1 H), 7.47 (td, ³*J* = 8.6 Hz, 1 H), 7.56 (d, ³*J* = 3.2 Hz, 1 H), 7.58–7.65 (m, 7 H), 7.87 (d, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1 H).

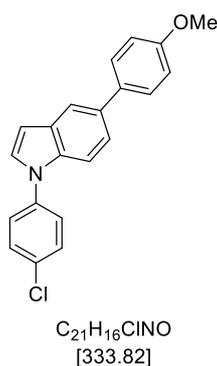
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 55.6 (CH₃), 104.8 (CH), 111.5 (CH), 115.0 (CH), 119.6 (CH), 122.5 (CH), 124.8 (CH), 127.3 (CH), 128.8 (CH), 129.49 (CH), 130.2 (CH), 131.2 (C_{quart}), 134.3 (C_{quart}), 135.4 (C_{quart}), 135.8 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 159.7 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 300 (23), 299 ([M]⁺, 100), 285 (15), 284 ([C₂₀H₁₄NO]⁺, 67), 256 ([C₁₉H₁₄N]⁺, 25), 254 (10), 152 (11), 150 (18).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3034 (w), 3011 (w), 2995 (w), 2957 (w), 2932 (w), 2901 (w), 2833 (w), 1595 (m), 1582 (w), 1530 (w), 1514 (w), 1497 (s), 1462 (m), 1445 (m), 1414 (w), 1369 (w), 1335 (w), 1315 (w), 1300 (w), 1271 (m), 1246 (m), 1229 (m), 1177 (m), 1165 (w), 1115 (w), 1080 (w), 1042 (m), 1020 (w), 951 (w), 881 (w), 837 (s), 791 (s), 758 (s), 718 (m), 702 (s), 663 (m).

EA für C₂₁H₁₇NO [299.4]: ber.: C 84.25, H 5.72, N 4.68; gef.: C 84.37, H 5.80, N 4.66.

1-(4-Chlorphenyl)-5-(4-methoxyphenyl)-1H-indol (7c)



Die Synthese erfolgte analog **AS4**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan konnte das Produkt **7c** mit einer Ausbeute von 88 % (132 mg, 0.441 mmol) in Form von hellgelben Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 128 °C.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 3.84 (s, 3 H), 6.76 (dd, ³*J* = 3.3 Hz, ⁴*J* = 0.8 Hz, 1 H), 6.99–7.05 (m, 2 H), 7.45–7.51 (m, 1 H), 7.55–7.58 (m, 1 H), 7.58–7.62 (m, 2 H), 7.62–7.71 (m, 5 H), 7.87 (dd, ⁴*J* = 1.8 Hz, 0.6 Hz, 1 H).

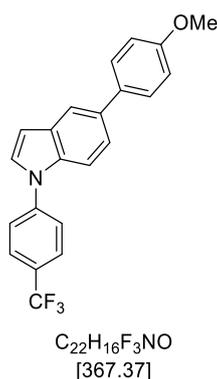
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 55.6 (CH₃), 105.3 (CH), 111.4 (CH), 115.1 (CH), 115.2 (CH), 119.7 (CH), 122.7 (CH), 126.3 (CH), 128.3 (CH), 128.8 (CH), 129.4 (CH), 129.6 (CH), 130.7 (CH), 131.3 (C_{quart}), 132.1 (C_{quart}), 134.5 (C_{quart}), 135.3 (C_{quart}), 135.7 (C_{quart}), 139.5 (C_{quart}), 159.8 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 335 ([C₂₁H₁₆³⁷ClNO]⁺, 34), 334 (25), 333 ([C₂₁H₁₆³⁵ClNO]⁺, 100), 320 (18), 319 (12), 318 ([C₂₀H₁₃³⁵ClNO]⁺, 58), 290 ([C₁₉H₁₃³⁵ClN]⁺, 22), 254 (15), 167 (10), 152 (12), 127 (13).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2953 (w), 2926 (w), 2901 (w), 1605 (w), 1578 (w), 1522 (m), 1493 (m), 1452 (s), 1437 (m), 1369 (m), 1337 (m), 1300 (m), 1275 (m), 1242 (s), 1231 (m), 1182 (m), 1136 (m), 1119 (m), 1101 (m), 1090 (m), 1070 (m), 1040 (m), 1015 (m), 955 (m), 889 (m), 874 (w), 835 (m), 804 (s), 764 (m), 746 (m), 718 (m), 613 (m).

EA für C₂₁H₁₆ClNO [333.8]: ber.: C 75.56, H 4.83, N 4.20; gef.: C 75.46, H 4.94, N 3.95

5-(4-Methoxyphenyl)-1-(4-(trifluoromethyl)phenyl)-1H-indol (7d)



Die Synthese erfolgte analog **AS4**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan konnte das Produkt **7d** mit einer Ausbeute von 76 % (139 mg, 0.378 mmol) in Form von farblosen Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 152 °C.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 3.84 (s, 3 H), 6.79–6.83 (m, 1 H), 6.99–7.06 (m, 2 H), 7.51 (dd, ³*J* = 8.1 Hz, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1 H), 7.60–7.65 (m, 2 H), 7.62–7.71 (m, 1 H), 7.71–7.76 (m, 1 H), 7.85–7.91 (m, 3 H), 7.95 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 2 H).

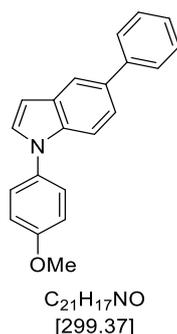
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 55.7 (CH₃), 106.2 (CH), 111.8 (CH), 115.2 (CH), 119.9 (CH), 123.1 (CH), 124.9 (CH), 125.4 (q, ¹*J* = 271.1 Hz, C_{quart}), 128.2 (q, ²*J* = 32.6 Hz, C_{quart}), 128.0 (q, ³*J* = 3.8 Hz, C_{quart}), 129.0 (CH), 129.3 (CH), 131.8 (C_{quart}), 135.03 (C_{quart}), 135.3 (C_{quart}), 135.6 (C_{quart}), 144.1 (C_{quart}), 160.0 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 368 (24), 367 ([M]⁺, 100), 353 (16), 352 ([C₂₁H₁₃F₃NO]⁺, 66), 324 ([C₂₀H₁₃F₃N]⁺, 32), 184 (19), 152 (17), 151 (10).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2953 (w), 2926 (w), 2901 (w), 1605 (w), 1578 (w), 1522 (m), 1493 (m), 1452 (s), 1437 (m), 1369 (m), 1337 (m), 1300 (m), 1275 (m), 1242 (s), 1231 (m), 1182 (m), 1136 (m), 1119 (m), 1101 (m), 1090 (m), 1070 (m), 1040 (m), 1015 (m), 955 (m), 889 (m), 874 (w), 835 (m), 804 (s), 764 (m), 746 (m), 718 (m), 613 (m).

EA für C₂₂H₁₆F₃NO [367.4]: ber.: C 71.93, H 4.39, N 3.81; gef.: C 72.05, H 4.44, N 3.72.

1-(4-Methoxyphenyl)-5-phenyl-1H-indol (7e)



Die Synthese erfolgte analog **AS4**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan konnte das Produkt **7e** mit einer Ausbeute von 75 % (112 mg, 0.375 mmol) in Form von hellgelben Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 110 °C.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 3.90 (s, 3 H), 6.72 (dd, ³*J* = 3.2 Hz, ⁴*J* = 0.7 Hz, 1 H), 7.12–7.18 (m, 2 H), 7.28–7.34 (m, 1 H), 7.41–7.56 (m, 7 H), 7.67–7.71 (m, 2 H), 7.92 (dd, ⁴*J* = 1.7 Hz, 0.8 Hz, 1 H).

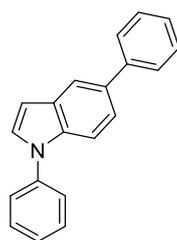
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 55.9 (CH₃), 104.2 (CH), 111.4 (CH), 115.7 (CH), 116.9 (CH), 120.1 (CH), 122.5 (CH), 126.5 (CH), 127.2 (CH), 127.9 (CH), 129.6 (CH), 130.0 (CH), 130.8 (C_{quart}), 133.02 (CH), 133.5 (C_{quart}), 134.2 (C_{quart}), 136.7 (C_{quart}), 143.1 (C_{quart}), 159.4 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 300 (24), 299 ([M]⁺, 100), 285 (11), 284 ([C₂₀H₁₄NO]⁺, 50), 256 ([C₁₉H₁₄N]⁺, 14), 254 (12), 150 (14), 127 (16), 125 (11), 111 (16), 97 (22), 95 (15), 85 (15), 83 (17), 81 (14), 71 (19), 69 (18), 57 (26), 55 (20).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2959 (w), 2928 (w), 2901 (w), 2832 (w), 1597 (w), 1510 (m), 1452 (s), 1437 (m), 1373 (w), 1362 (w), 1337 (m), 1298 (m), 1244 (s), 1229 (m), 1198 (m), 1177 (m), 1169 (m), 1152 (m), 1117 (m), 1105 (m), 1078 (m), 1034 (m), 1024 (m), 1011 (m), 989 (w), 957 (m), 893 (m), 881 (m), 858 (w), 831 (s), 816 (m), 785 (m), 754 (s), 737 (m), 727 (m), 716 (m), 696 (s), 652 (m), 637 (m).

EA für C₂₁H₁₇NO [299.4]: ber.: C 84.25, H 5.72, N 4.68; gef.: C 84.39, H 5.94, N 4.69.

1,5-Diphenyl-1H-indol (7f)



C₂₀H₁₅N
[269.35]

Die Synthese erfolgte analog **AS4**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan konnte das Produkt **7f** mit einer Ausbeute von 79 % (106 mg, 0.394 mmol) in Form von farblosen Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 104 °C. (Lit.: 105 °C)^[371]

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 6.77 (dd, ³*J* = 3.3 Hz, ⁴*J* = 0.8 Hz, 1 H), 7.28–7.35 (m, 1 H), 7.39–7.49 (m, 3 H), 7.52 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1 H), 7.57–7.59 (m, 1 H), 7.59–7.63 (m, 2 H), 7.63–7.68 (m, 3 H), 7.68–7.70 (m, 1 H), 7.70–7.73 (m, 1 H), 7.94 (dd, ⁴*J* = 1.8 Hz, 0.7 Hz, 1 H).

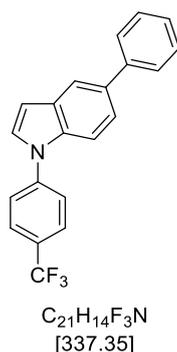
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 104.9 (CH), 111.6 (CH), 120.2 (CH), 122.7 (CH), 124.9 (CH), 127.3 (CH), 127.4 (CH), 127.9 (CH), 129.7 (CH), 130.7 (CH), 131.2 (C_{quart}), 134.5 (C_{quart}), 136.2 (C_{quart}), 140.6 (C_{quart}), 143.0 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 270 (20), 269 ([M]⁺, 100), 268 (14), 165 ([C₁₃H₉]⁺, 20).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3753 (w), 3736 (w), 3258 (w), 3238 (w), 3132 (w), 3111 (w), 3053 (w), 3028 (w), 3015 (w), 2953 (w), 1595 (m), 1558 (w), 1491 (m), 1466 (m), 1456 (m), 1433 (m), 1369 (m), 1350 (m), 1339 (m), 1327 (w), 1312 (w), 1283 (w), 1265 (w), 1229 (m), 1198 (w), 1175 (m), 1150 (w), 1117 (m), 1072 (m), 1018 (w), 955 (m), 905 (w), 889 (m), 856 (w), 812 (m), 787 (m), 752 (s), 727 (s), 694 (s), 681 (m), 662 (w), 638 (w), 627 (m).

EA für C₂₀H₁₅N [269.4]: ber.: C 89.19, H 5.61, N 5.20; gef.: C 89.15, H 5.84, N 5.01.

5-Phenyl-1-(4-(trifluoromethyl)phenyl)-1H-indol (7g)



Die Synthese erfolgte analog **AS4**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan konnte das Produkt **7g** mit einer Ausbeute von 80 % (135 mg, 0.400 mmol) in Form von farblosen Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 120 °C.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 6.84 (d, ³*J* = 3.3 Hz, 1 H), 7.33 (t, ³*J* = 7.4 Hz, 1 H), 7.46 (t, ³*J* = 7.7 Hz, 2 H), 7.57 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1 H), 7.69–7.71 (m, 2 H), 7.71–7.72 (m, 1 H), 7.77 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 1 H), 7.90 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2 H), 7.96 (dd, ³*J* = 5.1 Hz, 3.3 Hz, 3 H).

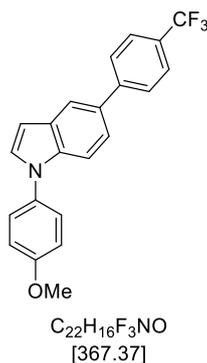
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 106.2 (CH), 111.8 (CH), 120.5 (CH), 123.3 (CH), 124.9 (CH), 125.3 (q, ¹*J* = 271.1 Hz, C_{quart}), 127.5 (CH), 127.9 (q, ³*J* = 3.4 Hz, CH), 128.4 (q, ²*J* = 32.7 Hz, C_{quart}), 129.4 (CH), 129.7 (CH), 131.7 (C_{quart}), 135.3 (C_{quart}), 136.0 (C_{quart}), 142.9 (C_{quart}), 144.0 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 338 (23), 337 ([M]⁺, 100), 165 ([C₁₃H₉]⁺, 24).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3065 (w), 3030 (w), 1609 (m), 1599 (w), 1518 (m), 1466 (m), 1452 (m), 1423 (w), 1375 (m), 1317 (s), 1298 (m), 1288 (m), 1267 (m), 1227 (m), 1157 (m), 1119 (s), 1107 (s), 1063 (s), 1036 (m), 1015 (m), 999 (w), 957 (m), 939 (w), 914 (w), 907 (w), 870 (m), 847 (m), 839 (m), 810 (m), 785 (m), 754 (s), 712 (s), 700 (s), 691 (m), 667 (w), 633 (m), 602 (m).

EA für C₂₁H₁₄F₃N [337.4]: ber.: C 74.77, H 4.18, N 4.15; gef.: C 75.01, H 4.30, N 4.10.

1-(4-Methoxyphenyl)-5-(4-(trifluoromethyl)phenyl)-1H-indol (7h)



Die Synthese erfolgte analog **AS4**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan konnte das Produkt **7h** mit einer Ausbeute von 73 % (134 mg, 0.365 mmol) in Form von farblosen Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 111 °C.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 3.90 (s, 3 H), 6.76 (d, ³*J* = 3.2 Hz, 1 H), 7.14–7.18 (m, 2 H), 7.52 (dd, ³*J* = 6.0 Hz, ⁴*J* = 2.8 Hz, 3 H), 7.56 (s, 2 H), 7.79 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 2 H), 7.93 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 2 H), 8.02 (s, 1 H).

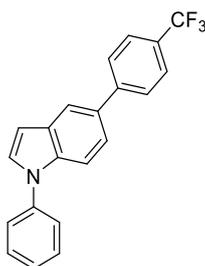
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 56.0 (CH₃), 104.3 (CH), 111.7 (CH), 115.8 (CH), 120.6 (CH), 122.5 (CH), 125.67 (q, ¹*J* = 270.9 Hz, C_{quart}), 126.5 (q, ³*J* = 3.8 Hz, CH), 126.6 (CH), 128.4 (CH), 128.6 (q, ²*J* = 32.0 Hz, C_{quart}), 130.4 (CH), 130.8 (C_{quart}), 132.4 (C_{quart}), 133.3 (C_{quart}), 137.2 (C_{quart}), 147.0 (C_{quart}), 159.5 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 368 (23), 367 ([M]⁺, 100), 353 (12), 352 ([C₂₁H₁₃F₃NO]⁺, 59), 324 ([C₂₀H₁₃F₃N]⁺, 16), 254 (11), 184 (15).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3215 (w), 3013 (w), 2955 (w), 2930 (w), 2893 (w), 2837 (w), 1684 (w), 1609 (w), 1512 (m), 1468 (w), 1443 (w), 1406 (w), 1371 (w), 1327 (m), 1300 (m), 1281 (m), 1273 (m), 1250 (m), 1227 (m), 1184 (m), 1157 (m), 1105 (s), 1069 (m), 1030 (m), 1011 (m), 972 (w), 955 (m), 930 (w), 910 (w), 881 (w), 835 (m), 791 (m), 760 (m), 745 (m), 729 (m), 708 (m), 692 (w), 664 (w), 642 (w), 604 (m).

EA für C₂₂H₁₆F₃NO [367.4]: ber.: C 71.93, H 4.39, N 3.81; gef.: C 71.78, H 4.51, N 3.66.

1-Phenyl-5-(4-(trifluoromethyl)phenyl)-1*H*-indol (7i)



C₂₁H₁₄F₃N
[337.35]

Die Synthese erfolgte analog **AS4**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan konnte das Produkt **7i** mit einer Ausbeute von 81 % (136 mg, 0.403 mmol) in Form von farblosen Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 113 °C.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 6.81 (dd, ³*J* = 3.3 Hz, ⁴*J* = 0.8 Hz, 1 H), 7.43–7.46 (m, 1 H), 7.59 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1 H), 7.60–7.63 (m, 2 H), 7.63–7.65 (m, 3 H), 7.69 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 1 H), 7.79 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 2 H), 7.93 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 2 H), 8.04 (dd, ⁴*J* = 1.9 Hz, 0.7 Hz, 1 H).

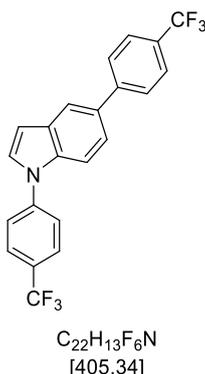
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 105.0 (CH), 111.9 (CH), 120.7 (CH), 122.7 (CH), 124.8 (q, ¹*J* = 270.8 Hz, C_{quart}), 125.0 (CH), 126.5 (q, ³*J* = 3.8 Hz, CH), 127.6 (CH), 128.4 (CH), 128.8 (q, ²*J* = 32.3 Hz, C_{quart}), 130.1 (CH), 130.7 (CH), 131.2 (C_{quart}), 132.7 (C_{quart}), 136.7 (C_{quart}), 140.4 (C_{quart}), 146.9 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 338 (22), 337 ([M]⁺, 100), 165 ([C₁₃H₉]⁺, 24), 159 (11).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3906 (w), 3736 (w), 3726 (w), 3123 (w), 3071 (w), 3044 (w), 3021 (w), 1616 (w), 1599 (w), 1514 (m), 1497 (m), 1470 (w), 1458 (w), 1406 (w), 1373 (w), 1323 (m), 1298 (w), 1267 (w), 1244 (w), 1225 (m), 1155 (m), 1107 (s), 1067 (m), 1003 (w), 953 (w), 883 (w), 843 (m), 837 (w), 806 (s), 791 (m), 733 (s), 691 (s), 638 (m), 625 (s), 608 (m).

EA für C₂₁H₁₄F₃N [337.4]: ber.: C 74.77, H 4.18, N 4.15; gef.: C 74.95, H 4.12, N 3.95.

1-Phenyl-5-(4-(trifluormethyl)phenyl)-1H-indol (7j)



Die Synthese erfolgte analog **AS4**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan konnte das Produkt **7j** mit einer Ausbeute von 70 % (142 mg, 0.350 mmol) in Form von farblosen Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 159 °C.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 6.88 (dd, ³*J* = 3.4 Hz, ⁴*J* = 0.8 Hz, 1 H), 7.64 (dd, ³*J* = 8.7 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1 H), 7.74 (d, ³*J* = 3.4 Hz, 1 H), 7.78–7.84 (m, 3 H), 7.89–7.94 (m, 3 H), 7.95–8.00 (m, 3 H), 8.07 (dd, ⁴*J* = 1.8 Hz, 0.6 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 106.3 (CH), 112.0 (CH), 120.9 (CH), 123.2 (CH), 125.0 (CH), 125.2 (q, ¹*J* = 271.0 Hz, C_{quart}), 126.5 (q, ³*J* = 3.8 Hz, CH), 128.0 (q, ³*J* = 3.8 Hz, CH), 128.4 (CH), 128.7 (q, ²*J* = 32.4 Hz, C_{quart}), 129.8 (CH), 131.6 (C_{quart}), 133.3 (C_{quart}), 136.3 (C_{quart}), 143.7 (C_{quart}), 146.7 (C_{quart}).

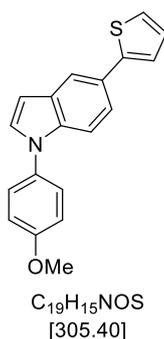
EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 406 (23), 405 ([M]⁺, 100), 183 ([C₁₀H₆F₃]⁺, 10), 165 ([C₁₃H₉]⁺, 15).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3119 (w), 1611 (w), 1526 (w), 1470 (w), 1447 (w), 1427 (w), 1406 (w), 1375 (w), 1335 (m), 1321 (s), 1283 (w), 1267 (w), 1238 (w), 1227 (m), 1167 (s), 1153 (m), 1117 (s), 1107 (s), 1067 (s), 1032 (w), 1013 (m), 972 (w), 957 (w), 939 (w), 910 (w), 883 (w), 866 (w), 845 (s), 833 (m), 804 (s), 768 (m), 733 (m), 692 (m), 613 (m).

EA für C₂₂H₁₃F₆N [405.3]: ber.: C 65.19, H 3.23, N 3.46; gef.: C 65.42, H 3.14, N 3.32.

*Die Signale von zwei quartären Kohlenstoffkernen konnten nicht beobachtet werden

1-(4-Methoxyphenyl)-5-(thiophen-2-yl)-1H-indol (7k)



Die Synthese erfolgte analog **AS4**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan konnte das Produkt **7k** mit einer Ausbeute von 59 % (90 mg, 0.295 mmol) in Form von hellgelben Kristallen gewonnen werden.

Smp.: 90 °C.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 3.89 (s, 3 H), 6.70 (dd, ³*J* = 3.2 Hz, ⁴*J* = 0.8 Hz, 1 H), 7.10 (dd, ³*J* = 5.1 Hz, 3.5 Hz, 1 H), 7.13–7.16 (m, 2 H), 7.36 (dd, ³*J* = 5.1 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 1 H), 7.39 (dd, ³*J* = 3.6 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 1 H), 7.46–7.49 (m, 2 H), 7.49–7.50 (m, 1 H), 7.50–7.53 (m, 2 H), 7.94 (dd, ⁴*J* = 1.8 Hz, 0.7 Hz, 1 H).

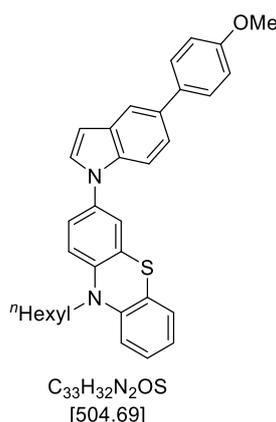
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 55.9 (CH₃), 104.1 (CH), 111.6 (CH), 115.8 (CH), 118.9 (CH), 121.6 (CH), 123.0 (CH), 124.6 (CH), 126.6 (CH), 127.7 (C_{quart}), 128.9 (CH), 130.3 (CH), 130.6 (C_{quart}), 133.3 (C_{quart}), 136.7 (C_{quart}), 146.5 (C_{quart}), 159.5 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 306 (22), 305 ([M]⁺, 100), 291 (10), 290 ([C₁₈H₁₂NOS]⁺, 48), 262 ([C₁₇H₁₂NS]⁺, 15), 153 ([C₁₁H₇N]⁺, 13).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3071 (w), 2999 (w), 2961 (w), 2930 (w), 2835 (w), 1614 (w), 1508 (m), 1472 (m), 1429 (m), 1377 (w), 1333 (m), 1296 (m), 1283 (m), 1244 (m), 1223 (m), 1204 (m), 1169 (m), 1153 (m), 1107 (m), 1078 (w), 1028 (m), 1007 (w), 982 (w), 955 (m), 930 (w), 874 (m), 826 (m), 804 (s), 777 (m), 760 (m), 725 (s), 714 (m), 698 (m), 677 (s), 627 (m).

EA für C₁₉H₁₅NOS [305.4]: ber.: C 74.73, H 4.95, N 4.59, S 10.50; gef.: C 74.76, H 5.02, N 4.63, S 10.21.

10-Hexyl-3-(5-(4-methoxyphenyl)-1H-indol-1-yl)-10H-phenothiazin (7I)



Die Synthese erfolgte analog **AS4**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan konnte das Produkt **7I** mit einer Ausbeute von 45 % (114 mg, 0.226 mmol) in Form von eines farblosen Feststoffes gewonnen werden.

Smp.: 202 °C.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 0.92 (t, ³*J* = 7.1 Hz, 3 H), 1.35–1.40 (m, 4 H), 1.51–1.55 (m, 2 H), 1.85–1.92 (m, 2 H), 3.84 (s, 3 H), 4.00 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 2 H), 6.66 (dd, ³*J* = 3.2 Hz, ⁴*J* = 0.8 Hz, 1 H), 6.95 (dd, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 1 H), 6.97–6.99 (m, 2 H), 7.03 (dd, ³*J* = 8.2 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 1 H), 7.13–7.16 (m, 2 H), 7.21 (ddd, ³*J* = 8.2 Hz, 7.3 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1 H), 7.31 (d, ⁴*J* = 2.5 Hz, 1 H), 7.38 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 2.5 Hz, 1 H), 7.41 (td, ³*J* = 3.6 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 2 H), 7.53 (td, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 0.8 Hz, 1 H), 7.55–7.58 (m, 2 H), 7.78 (dd, ⁴*J* = 1.8 Hz, 0.7 Hz, 1 H).

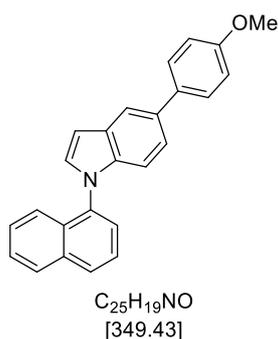
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 14.6 (CH₃), 23.6 (CH₂), 27.5 (CH₂), 27.7 (CH₂), 32.4 (CH₂), 48.1 (CH₂), 55.5 (CH₃), 104.6 (CH), 111.4 (CH), 115.0 (CH), 116.6 (CH), 117.0 (CH), 119.6 (CH), 122.5 (CH), 123.5 (CH), 123.5 (CH), 123.9 (CH), 124.9 (C_{quart}), 127.2 (C_{quart}), 128.1 (CH), 128.5 (CH), 128.8 (CH), 129.3 (CH), 130.8 (C_{quart}), 134.1 (C_{quart}), 135.3 (C_{quart}), 135.4 (C_{quart}), 135.9 (C_{quart}), 144.6 (C_{quart}), 145.8 (C_{quart}), 159.5 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 505 (16), 504 ([M]⁺, 45), 420 (16), 419 ([C₂₇H₁₉N₂OS]⁺, 52), 376 (13), 329 ([C₂₁H₁₅NOS]⁺, 14), 304 (10), 179 ([C₁₃H₉N]⁺, 11), 91 (16), 84 (14), 69 ([C₄H₅O]⁺, 34), 57 ([C₄H₉]⁺, 44), 56 ([C₃H₄O]⁺, 100), 55 (35).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3555 (w), 2947 (w), 2932 (w), 2909 (w), 2868 (w), 2847 (w), 2832 (w), 1605 (w), 1499 (m), 1464 (s), 1439 (m), 1373 (w), 1333 (m), 1300 (m), 1269 (m), 1236 (m), 1223 (m), 1177 (m), 1153 (m), 1146 (m), 1105 (m), 1078 (w), 1040 (m), 1022 (m), 1007 (w), 978 (w), 910 (w), 887 (m), 843 (m), 826 (m), 799 (s), 789 (m), 758 (s), 725 (m), 704 (m), 681 (m), 627 (m).

EA für C₃₃H₃₂N₂OS [504.7]: ber.: C 78.54, H 6.39, N 5.55, S 6.35; gef.: C 78.34, H 6.12, N 5.34, S 6.11.

5-(4-Methoxyphenyl)-1-(1-naphthyl)-1H-indol (7m)



Die Synthese erfolgte analog **AS4**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan konnte das Produkt **7m** mit einer Ausbeute von 58 % (102 mg, 0.292 mmol) in Form eines farblosen Feststoffes gewonnen werden.

Smp.: 92 °C.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 3.84 (s, 3 H), 6.83 (dd, ³*J* = 3.1 Hz, ⁴*J* = 0.8 Hz, 1 H), 6.99 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1 H), 7.00–7.03 (m, 2 H), 7.36 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1 H), 7.39 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 0.7 Hz, 1 H), 7.50 (ddd, ³*J* = 8.1 Hz, 6.8 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 1 H), 7.53 (d, ³*J* = 3.1 Hz, 1 H), 7.60–7.64 (m, 3 H), 7.66 (dd, ³*J* = 7.2 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 1 H), 7.71 (dd, ³*J* = 8.2 Hz, 7.3 Hz, 1 H), 7.93 (d, ⁴*J* = 1.3 Hz, 1 H), 8.11 (dd, ³*J* = 8.2 Hz, 5.2 Hz, 2 H).

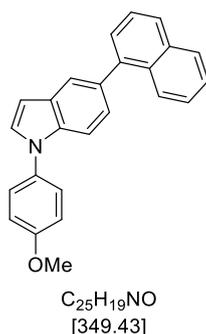
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 55.6 (CH₃), 104.1 (CH), 111.6 (CH), 115.0 (CH), 119.5 (CH), 122.4 (CH), 123.8 (CH), 126.1 (CH), 126.7 (CH), 127.6 (CH), 128.0 (CH), 128.9 (CH), 129.3 (CH), 129.5 (CH), 130.2 (C_{quart}), 131.4 (CH), 131.4 (C_{quart}), 134.1 (C_{quart}), 135.6 (C_{quart}), 135.6 (C_{quart}), 136.8 (C_{quart}), 138.2 (C_{quart}), 159.7 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 350 (25), 349 ([M]⁺, 100), 348 (13), 335 (11), 334 (C₂₄H₁₆NO)⁺, 39), 306 ([C₂₃H₁₆N]⁺, 18), 304 (14), 175 (11), 152 ([C₁₁H₆N]⁺, 21), 151 ([C₁₂H₇]⁺, 14), 139 ([C₁₀H₅N]⁺, 11).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2995 (w), 2955 (w), 2903 (w), 2835 (w), 1607 (w), 1597 1271 (m), (w), 1576 (w), 1508 (m), 1474 (m), 1458 (m), 1441 (m), 1402 (m), 1335 (w), 1298 (w), 1244 (s), 1233 (m), 1180 (m), 1152 (w), 1132 (w), 1111 (w), 1088 (w), 1040 (m), 1017 (w), 1007 (w), 934 (m), 912 (w), 878 (w), 868 (w), 833 (m), 799 (s), 772 (s), 760 (m), 719 (s), 652 (m), 642 (m), 625 (w).

EA für C₂₅H₁₉NO [349.4]: ber.: C 85.93, H 5.48, N 4.01; gef.: C 86.05, H 5.66, N 3.97.

1-(4-Methoxyphenyl)-5-(1-naphthyl)-1H-indol (7n)



Die Synthese erfolgte analog **AS4**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan konnte das Produkt **7n** mit einer Ausbeute von 29 % (50 mg, 0.143 mmol) in Form eines hellgelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp.: 126 °C.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 3.91 (s, 3 H), 6.75 (dd, ³*J* = 3.2 Hz, ⁴*J* = 0.8 Hz, 1 H), 7.14–7.21 (m, 2 H), 7.31 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1 H), 7.41–7.53 (m, 3 H), 7.53–7.62 (m, 5 H), 7.75 (dd, ⁴*J* = 1.7 Hz, 0.6 Hz, 1 H), 7.89–7.94 (m, 1 H), 7.95–8.00 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 55.9 (CH₃), 104.0 (CH), 110.9 (CH), 115.8 (CH), 123.0 (CH), 125.3 (CH), 126.3 (CH), 126.5 (CH), 126.6 (CH), 126.7 (CH), 127.0 (CH), 128.0 (CH), 128.0 (CH), 129.1 (CH), 130.0 (CH), 130.3 (C_{quart}), 133.0 (C_{quart}), 133.4 (C_{quart}), 133.5 (C_{quart}), 135.0 (C_{quart}), 136.5 (C_{quart}), 142.1 (C_{quart}), 159.4 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 350 (26), 349 ([M]⁺, 100), 348 (22), 334 ([C₂₄H₁₆NO]⁺, 21), 304 (10), 152 ([C₁₁H₆N]⁺, 18).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3051 (w), 2959 (w), 2936 (w), 2905 (w), 2837 (w), 1612 (w), 1591 (w), 1516 (s), 1477 (m), 1460 (m), 1443 (m), 1429 (w), 1395 (m), 1335 (m), 1302 (m), 1279 (m), 1240 (s), 1184 (m), 1159 (m), 1144 (w), 1123 (m), 1107 (m), 1090 (w), 1024 (s), 955 (m), 905 (w), 889 (m), 866 (w), 820 (m), 799 (s), 775 (s), 762 (m), 745 (m), 721 (s), 708 (m), 683 (m), 662 (m), 648 (m), 633 (m).

EA für C₂₅H₁₉NO [349.4]: ber.: C 85.93, H 5.48, N 4.01; gef.: C 86.03, H 5.64, N 4.10

5.7 Daten der quantenchemischen Berechnungen

Tabelle 21: DFT-berechnete bevorzugte Konformation der 3,10-Diarylphenothiazine **4** (PBEh1PBE/6-311++G**, PCM CH₂Cl₂).

Verbindung	R ¹	R ²	bevorzugte Konformation	$\Delta\Delta G_{extra-intra}$ [kcal/mol]	$K_{extra-intra}$	[extra] [%]	[intra] [%]
4a	NMe ₂	NMe ₂	<i>intra</i>	-5.238	8081	0.01	99.99
4b	NMe ₂	OMe	<i>intra</i>	-2.9587	161.1	0.62	99.38
4c	NMe ₂	H	<i>intra</i>	-1.347	10.11	9.00	91.00
4d ^[a]	NMe ₂	TRZ	<i>extra</i>	0.5566	0.3844	72.23	27.77
4e	NMe ₂	CN	<i>extra</i>	2.313	1.881·10 ⁻²	98.15	1.85
4f	OMe	NMe ₂	<i>intra</i>	-5.108	6465	0.02	99.98
4g	OMe	OMe	<i>intra</i>	-3.008	175.3	0.57	99.43
4h	OMe	H	<i>intra</i>	-1.737	19.76	4.82	95.18
4i	OMe	TRZ	<i>extra</i>	0.1268	0.8043	55.42	44.58
4j	OMe	CN	<i>extra</i>	2.193	2.314·10 ⁻²	97.74	2.26
4k	H	NMe ₂	<i>intra</i>	-4.0812	1110	0.09	99.91
4l	H	OMe	<i>intra</i>	-3.827	716.3	0.14	99.86
4m	H	H	<i>intra</i>	-1.994	30.71	3.15	96.84
4n	H	TRZ	<i>intra</i>	-0.7580	3.677	21.38	78.62
4o	H	CN	<i>extra</i>	1.428	8.601·10 ⁻²	92.08	7.92
4p	CF ₃	NMe ₂	<i>intra</i>	-5.424	11120	0.009	99.991
4q	CF ₃	OMe	<i>intra</i>	-3.263	271.8	0.37	99.63
4r	CF ₃	H	<i>intra</i>	-2.317	53.50	1.83	98.16
4s ^[a]	CF ₃	TRZ	<i>extra</i>	0.3156	0.5815	63.23	36.77
4t	CF ₃	CN	<i>extra</i>	1.389	9.195·10 ⁻²	91.58	8.42
4u	CN	NMe ₂	<i>intra</i>	-5.973	28580	0.003	99.997
4v	CN	OMe	<i>intra</i>	-3.731	607.4	0.16	99.84
4w	CN	H	<i>intra</i>	-2.505	73.92	1.33	98.67
4x	CN	TRZ	<i>intra</i>	-0.02385	1.042	48.98	51.02
4y	CN	CN	<i>extra</i>	1.261	0.1147	89.71	10.29

^[a] PBEh1PBE/6-311G* PCM CH₂Cl₂

Tabelle 22: Quantenchemisch berechnete Oxidationspotentiale $E_{0,ber.}^{0/+1}$ sowie freie Solvatationsenthalpien ΔG_{solv} , freie Reaktionsenthalpien ΔG_{redox} für die 3,10-Diarylphenothiazine **4k-o** (*intra*-Konformation) und die entsprechenden Radikalkationen **4k⁺-o⁺** (uPBEh1PBE/6-311++G**, SMD CH₂Cl₂).

Verbindung (<i>intra</i>)	$\Delta G_{sol}(red)$ [kcal/mol]	$\Delta G_{solv}(ox)$ [kcal/mol]	$\Delta G_{redox}(gas)$ [kcal/mol]	$\Delta G_{redox}(sol)$ [kcal/mol]	$E_{0,ber.}^{0/+1}$ vs. Vakuum [V]
4k	-22.939	-49.904	139.35	112.39	4.8736
4l	-21.907	-51.614	143.04	113.33	4.9146
4m	-20.727	-51.443	144.97	114.25	4.9547
4n	-35.543	-63.282	143.37	115.63	5.0143
4o	-24.014	-58.131	151.02	116.91	5.0697

Tabelle 23: Quantenchemisch berechnete Oxidationspotentiale $E_{0,ber.}^{0/+1}$ sowie freie Solvatationsenthalpien ΔG_{solv} , freie Reaktionsenthalpien ΔG_{redox} für die 3,10-Diarylphenothiazine **4k-o** (*extra*-Konformation) und die entsprechenden Radikalkationen **4k⁺-o⁺** (uPBEh1PBE/6-311++G**, SMD CH₂Cl₂).

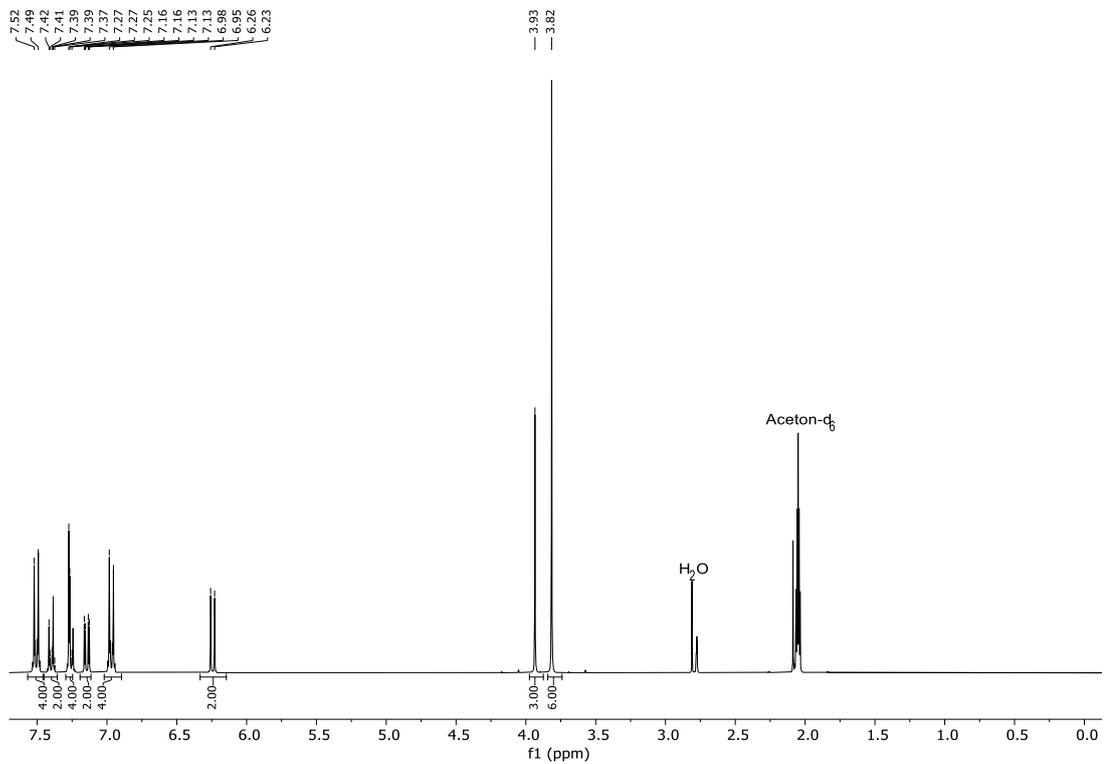
Verbindung (<i>extra</i>)	$\Delta G_{sol}(red)$ [kcal/mol]	$\Delta G_{solv}(ox)$ [kcal/mol]	$\Delta G_{redox}(gas)$ [kcal/mol]	$\Delta G_{redox}(sol)$ [kcal/mol]	$E_{0,ber.}^{0/+1}$ vs. Vakuum [V]
4k	-22.735	-49.904	134.94	107.77	4.6735
4l	-21.389	-51.614	139.31	109.09	4.7306
4m	-20.590	-51.443	142.96	112.10	4.8614
4n	-35.442	-63.282	142.20	114.36	4.9594
4o	-23.717	-58.131	152.20	117.79	5.1081

Tabelle 24: DFT-berechnete bevorzugte Konformation der 3,7,10-Triarylphenothiazine **5** (PBEh1PBE/6-311++G**, PCM CH₂Cl₂).

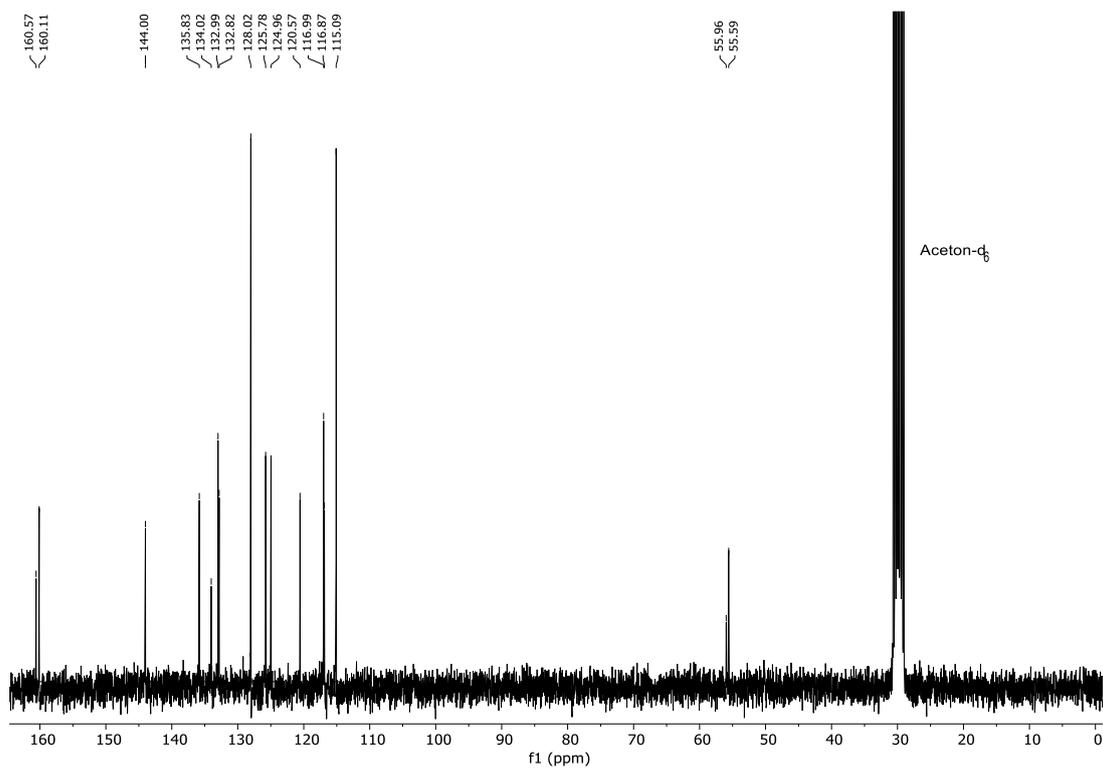
Verbindung	R ¹	R ²	bevorzugte Konformation	$\Delta\Delta G_{extra-intra}$ [kcal/mol]	$K_{extra-intra}$	[<i>extra</i>] [%]	[<i>intra</i>] [%]
5a	OMe	OMe	<i>intra</i>	-3.543	439.6	0.23	99.77
5b	OMe	CN	<i>extra</i>	1.177	0.1324	88.31	11.69
5c	CN	OMe	<i>intra</i>	-5.227	7934	0.01	99.99
5d	CN	CN	<i>intra</i>	-0.092	1.172	46.05	53.95

5.8 NMR-Spektren der unveröffentlichten Verbindungen

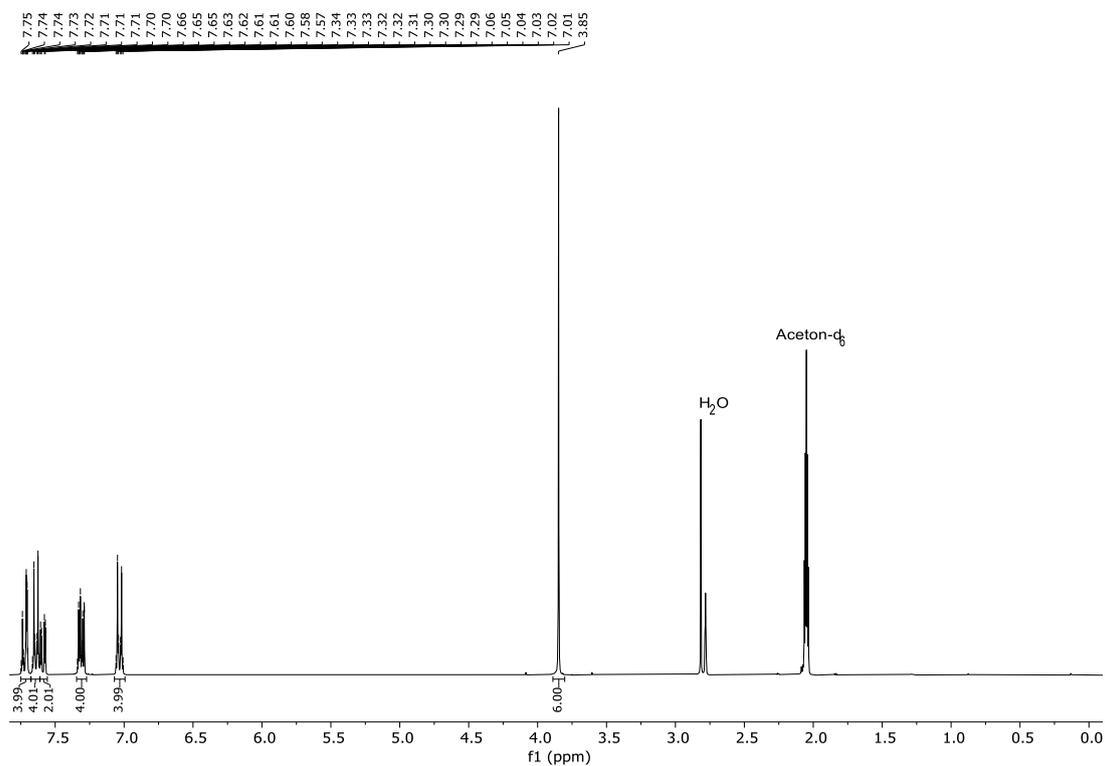
¹H-NMR-Spektrum von 3,7,10-Tris(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin (6a) (Aceton-d₆, 300 MHz, 298 K)



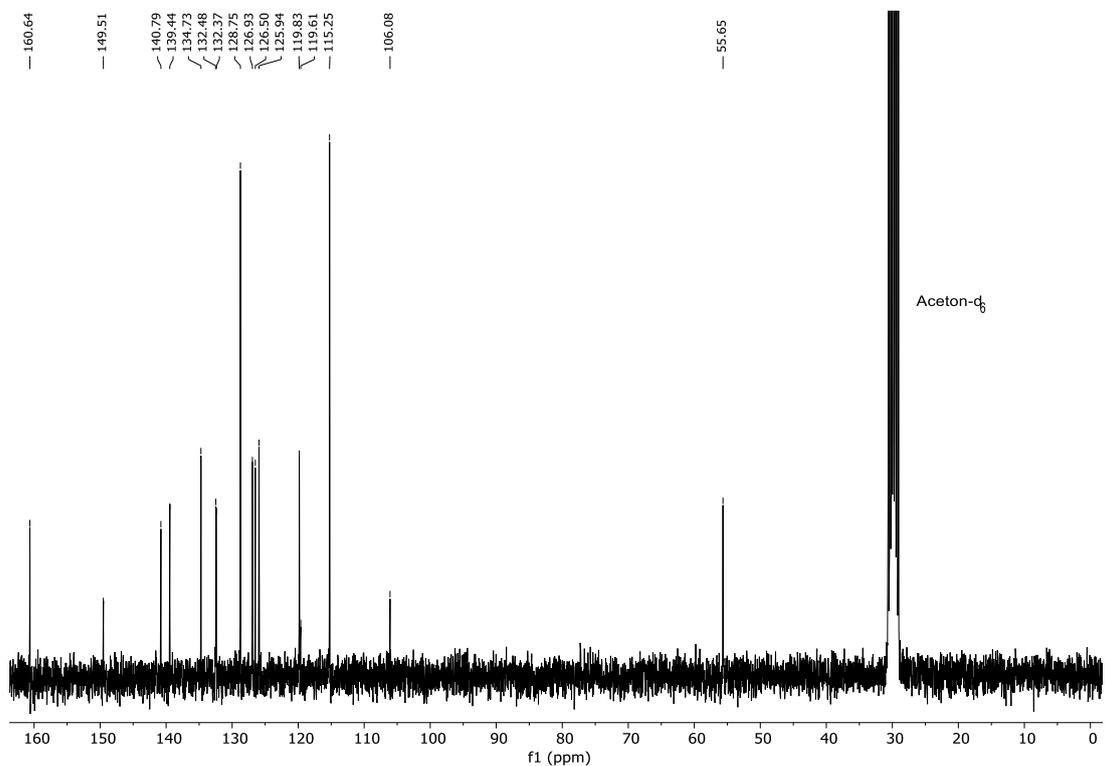
¹³C-NMR-Spektrum von 3,7,10-Tris(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin (6a) (Aceton-d₆, 75 MHz, 298 K)



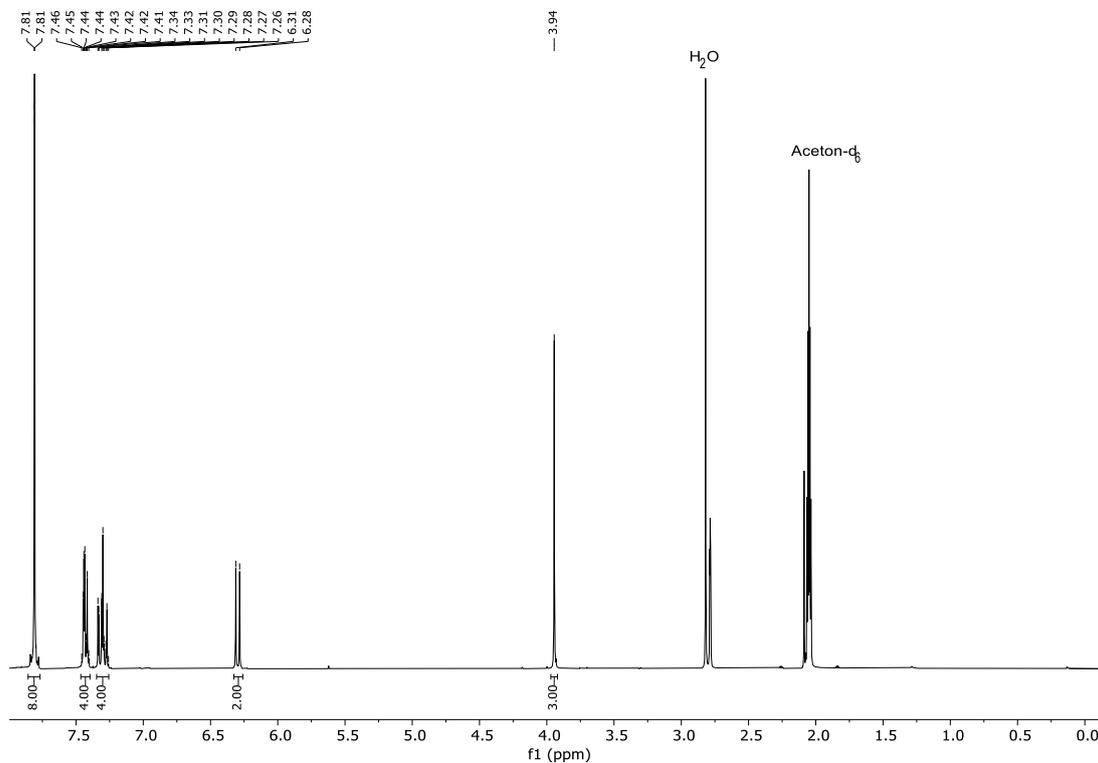
¹H-NMR-Spektrum von 4-(3,7-Bis(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-10-yl)benzonnitril (6b) (Aceton-d₆, 300 MHz, 298 K)



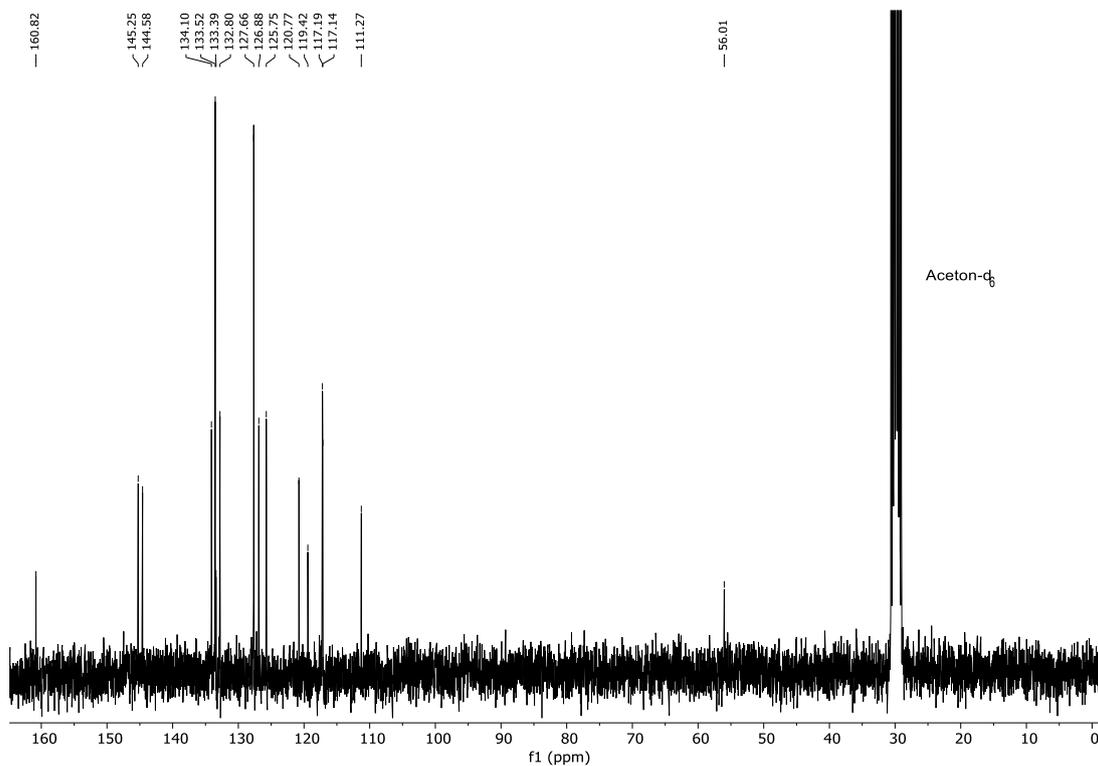
¹³C-NMR-Spektrum von 4-(3,7-Bis(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-10-yl)benzonnitril (6b) (Aceton-d₆, 75 MHz, 298 K)



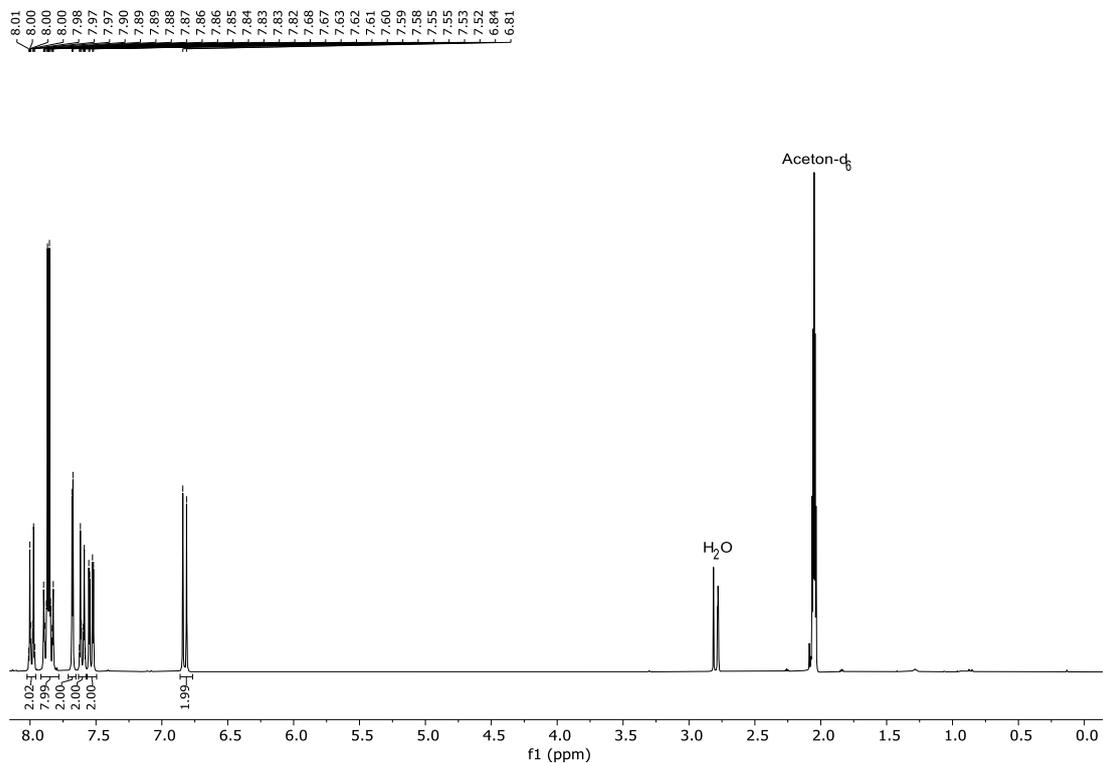
¹H-NMR-Spektrum von 4,4'-(10-(4-Methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-3,7-diyl) dibenzonitril (6d) (Aceton-d₆, 300 MHz, 298 K)



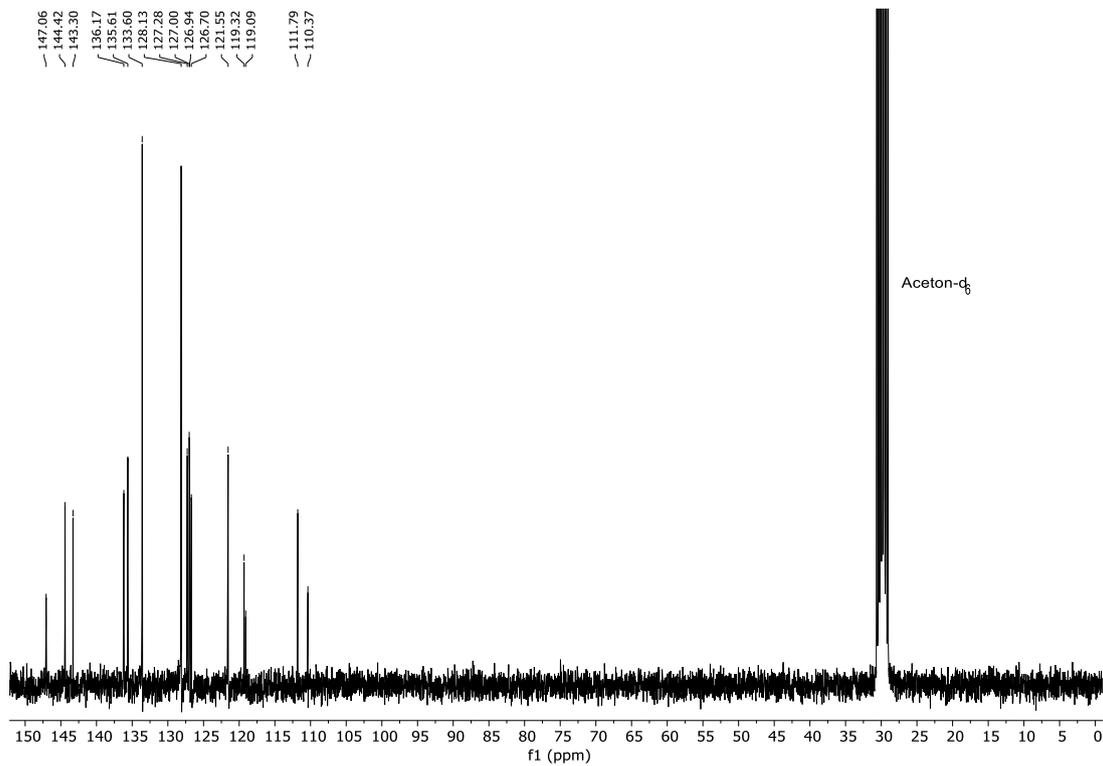
¹³C-NMR-Spektrum von 4,4'-(10-(4-Methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-3,7-diyl) dibenzonitril (6d) (Aceton-d₆, 75 MHz, 298 K)



¹H-NMR-Spektrum von 4,4',4''-(10*H*-Phenothiazin-3,7,10-triyl)tribenzonitril (6e)
(Aceton-*d*₆, 300 MHz, 298 K)

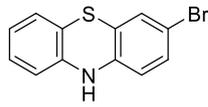


¹³C-NMR-Spektrum von 4,4',4''-(10*H*-Phenothiazin-3,7,10-triyl)tribenzonitril (6d)
(Aceton-*d*₆, 75 MHz, 298 K)

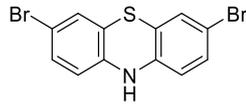


6 Molekülverzeichnis

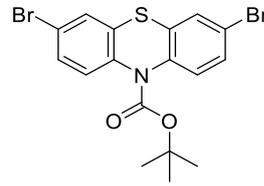
Halogenierte Heterocyklen



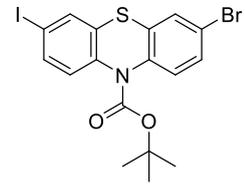
1a
 $C_{12}H_8BrNS$
[278.17]



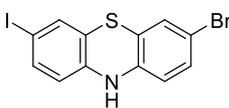
1b
 $C_{12}H_7Br_2NS$
[357.06]



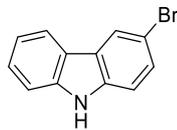
1c
 $C_{17}H_{15}Br_2NO_2S$
[457.18]



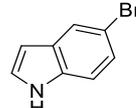
1d
 $C_{17}H_{15}BrINO_2S$
[504.18]



1e
 $C_{12}H_7BrINS$
[404.06]

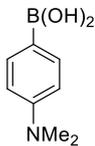


1f
 $C_{12}H_8BrN$
[246.11]

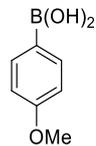


1g
 C_8H_6BrN
[196.05]

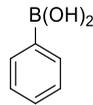
Arylboronsäure(pinakolester)



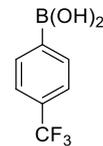
2a
 $C_8H_{12}BNO_2$
[165.00]



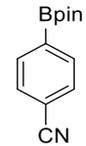
2b
 $C_7H_9BO_3$
[151.96]



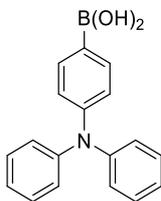
2c
 $C_6H_7BO_2$
[121.93]



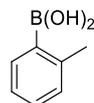
2d
 $C_7H_6BF_3O_2$
[189.93]



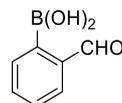
2e
 $C_{13}H_{16}BNO_2$
[229.08]



2f
 $C_{18}H_{16}BNO_2$
[289.14]



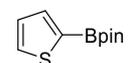
2g
 $C_7H_9BO_2$
[135.96]



2h
 $C_7H_7BO_3$
[149.94]

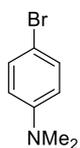


2i
 $C_{16}H_{19}BO_2$
[254.13]

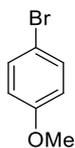


2j
 $C_{10}H_{15}BO_2S$
[210.10]

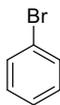
Arylbromide/ iodide



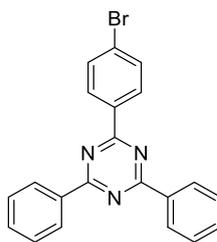
3a
C₈H₁₀BrN
[200.08]



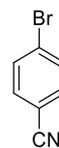
3b
C₇H₇BrO
[187.04]



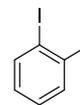
3c
C₆H₅Br
[157.01]



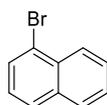
3d
C₂₁H₁₄BrN₃
[388.27]



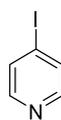
3e
C₈H₁₀BrN
[200.08]



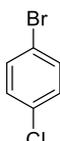
3f
C₇H₇I
[218.04]



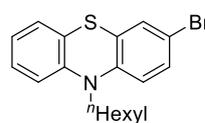
3g
C₁₀H₇Br
[207.07]



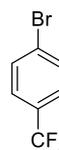
3h
C₅H₄IN
[205.00]



3i
C₆H₄BrCl
[191.45]

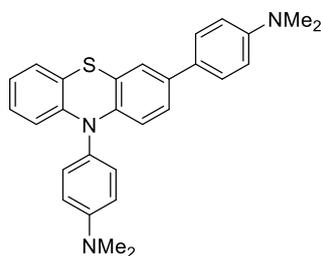


3j
C₁₈H₂₀BrNS
[362.33]

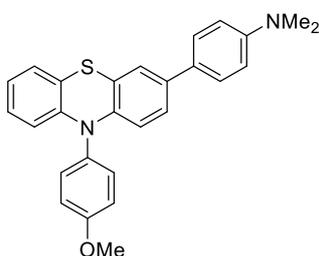


3k
C₇H₄BrF₃
[225.01]

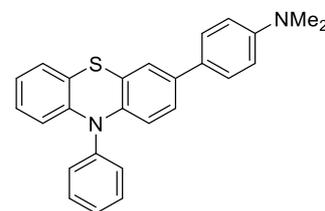
3,7-Diarylphenothiazine



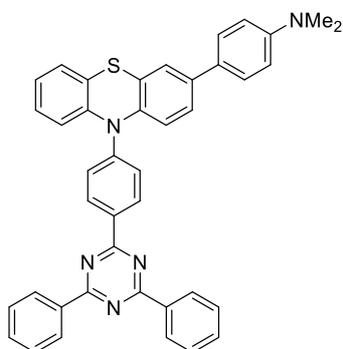
4a
C₂₈H₂₇N₃S
[437.61]



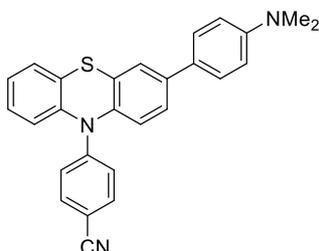
4b
C₂₇H₂₄N₂OS
[424.56]



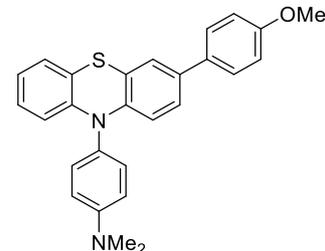
4c
C₂₆H₂₂N₂S
[394.54]



4d
C₄₁H₃₁N₅S
[625.79]

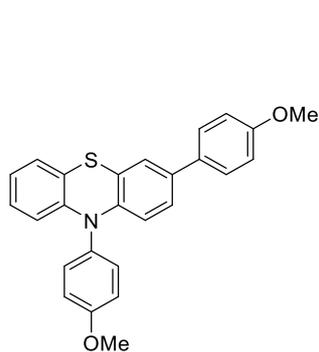


4e
C₂₇H₂₁N₃S
[419.55]

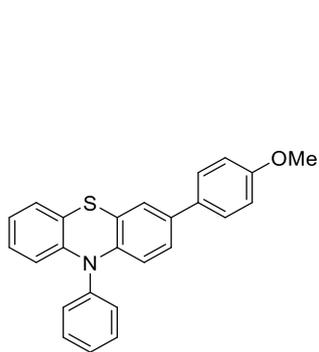


4f
C₂₇H₂₄N₂OS
[424.56]

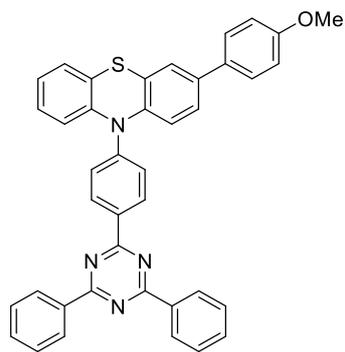
3,7-Diarylphenothiazine



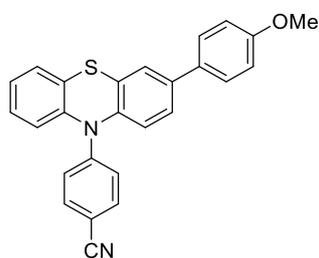
4g
 $C_{26}H_{21}NO_2S$
[411.52]



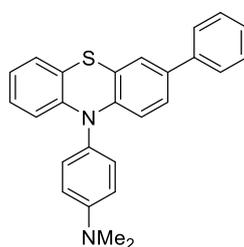
4h
 $C_{25}H_{19}NOS$
[381.49]



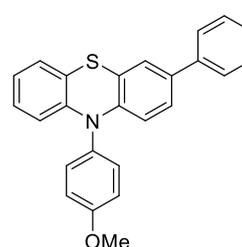
4i
 $C_{40}H_{28}N_4OS$
[612.75]



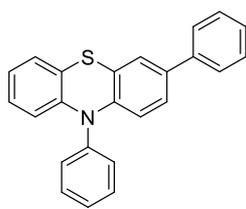
4j
 $C_{26}H_{18}N_2OS$
[406.50]



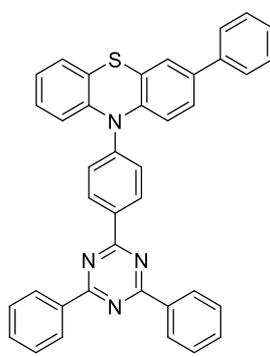
4k
 $C_{26}H_{22}N_2S$
[394.54]



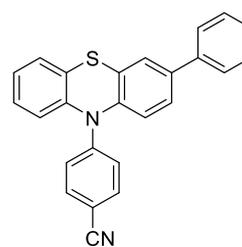
4l
 $C_{25}H_{19}NOS$
[381.49]



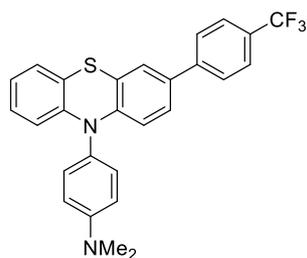
4m
 $C_{24}H_{17}NS$
[351.47]



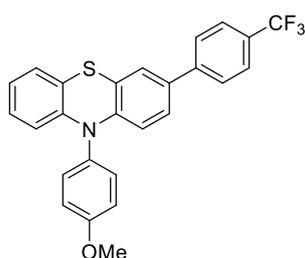
4n
 $C_{39}H_{26}N_4S$
[582.73]



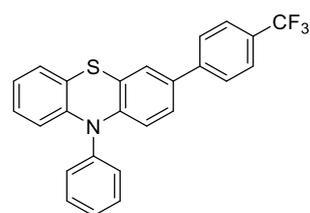
4o
 $C_{25}H_{16}N_2S$
[376.48]



4p
 $C_{27}H_{21}F_3N_2S$
[462.53]

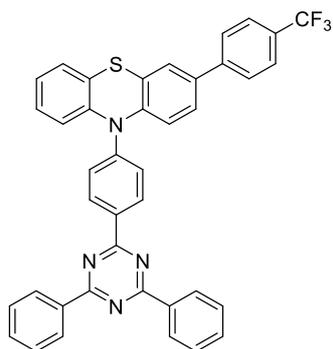


4q
 $C_{26}H_{18}F_3NOS$
[449.49]



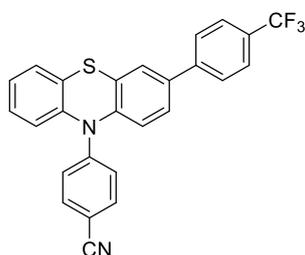
4r
 $C_{25}H_{16}F_3NS$
[419.47]

3,7-Diarylphenothiazine



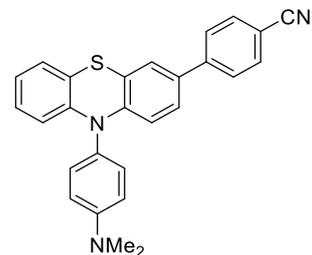
4s

$C_{40}H_{25}F_3N_4S$
[650.72]



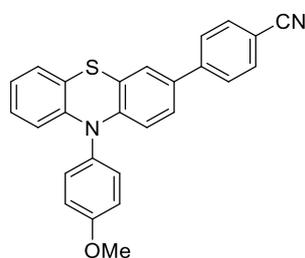
4t

$C_{26}H_{15}F_3N_2S$
[444.48]



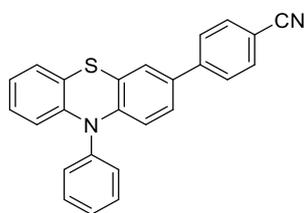
4u

$C_{27}H_{21}N_3S$
[419.55]



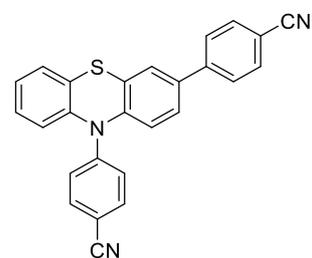
4v

$C_{26}H_{18}N_2OS$
[406.50]



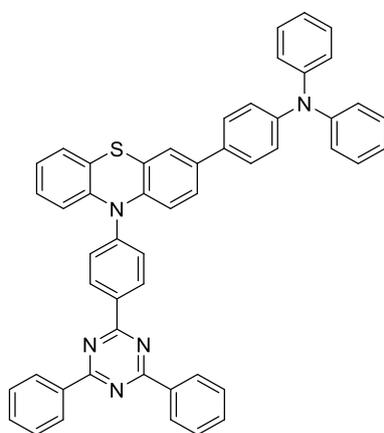
4w

$C_{25}H_{16}N_2S$
[376.48]



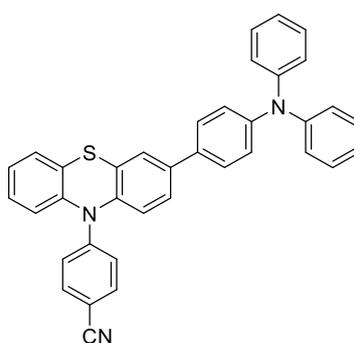
4y

$C_{26}H_{15}N_3S$
[401.49]



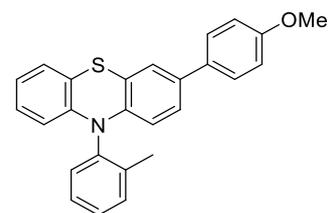
4z

$C_{51}H_{35}N_5S$
[749.94]



4aa

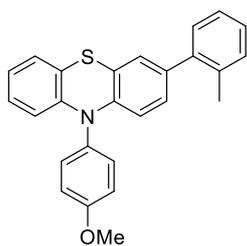
$C_{37}H_{25}N_3S$
[543.69]



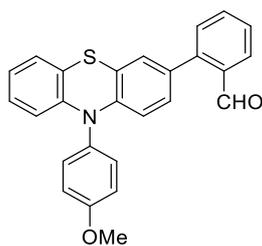
4ab

$C_{26}H_{21}NOS$
[395.52]

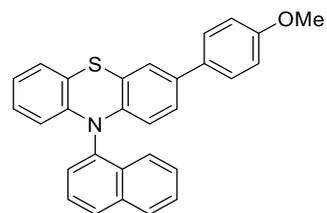
3,7-Diarylphenothiazine



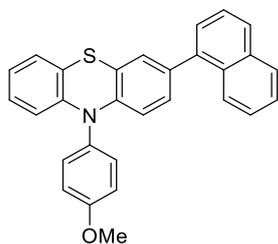
4ac
 $C_{26}H_{21}NOS$
[395.52]



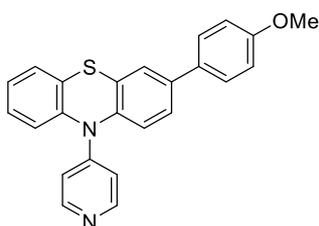
4ad
 $C_{26}H_{19}NO_2S$
[409.50]



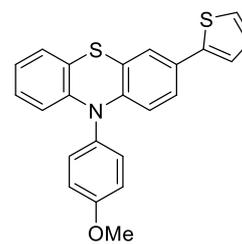
4ae
 $C_{29}H_{21}NOS$
[431.55]



4af
 $C_{29}H_{21}NOS$
[431.55]

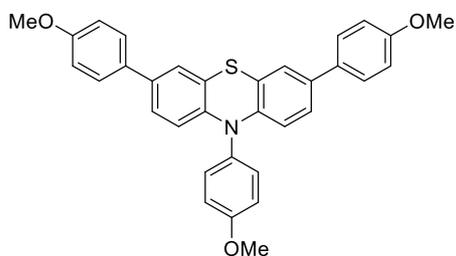


4ag
 $C_{24}H_{18}N_2OS$
[382.48]

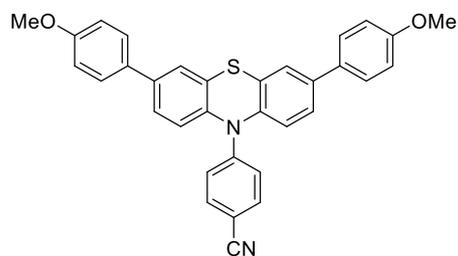


4ah
 $C_{23}H_{17}NOS_2$
[387.52]

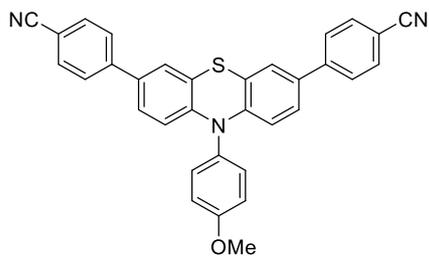
3,7,10-Triarylphenothiazine



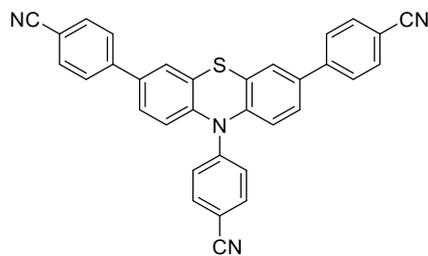
5a
 $C_{33}H_{27}NO_3S$
[517.64]



5b
 $C_{33}H_{24}N_2O_2S$
[512.63]

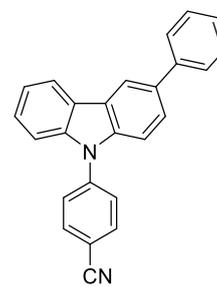
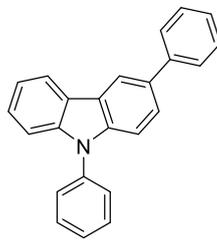
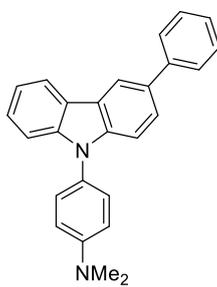
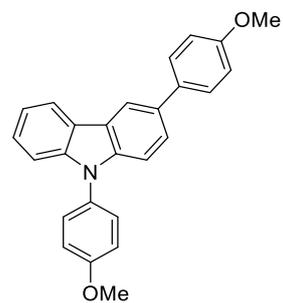
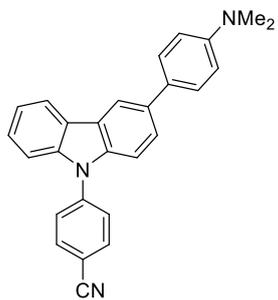
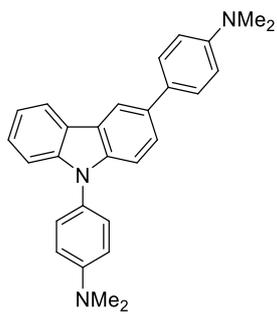


5c
 $C_{33}H_{21}N_3OS$
[507.61]

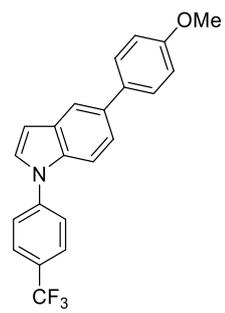
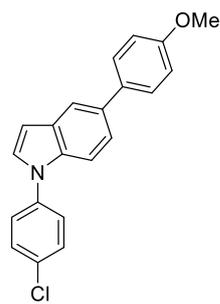
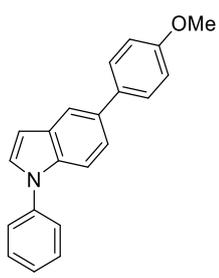
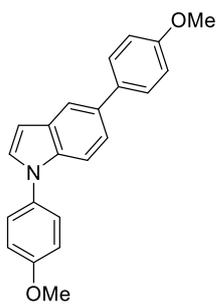


5d
 $C_{33}H_{18}N_4S$
[502.60]

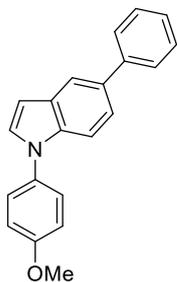
3,9-Diarylcarbazole



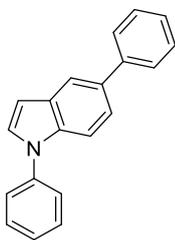
1,5-Diarylindole



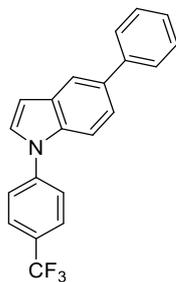
1,5-Diarylindole



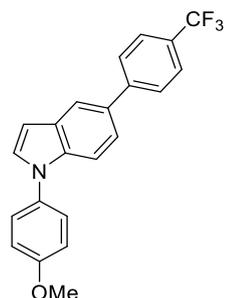
7e
C₂₁H₁₇NO
[299.37]



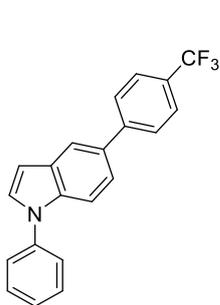
7f
C₂₀H₁₅N
[269.35]



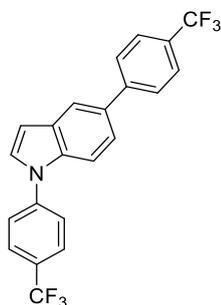
7g
C₂₁H₁₄F₃N
[337.35]



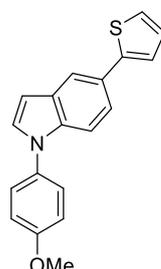
7h
C₂₂H₁₆F₃NO
[367.37]



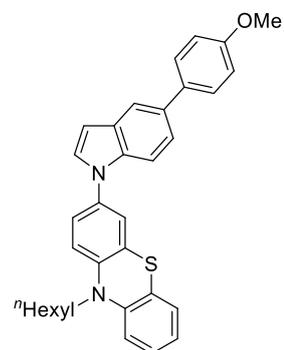
7i
C₂₁H₁₄F₃N
[337.35]



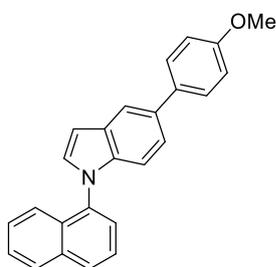
7j
C₂₂H₁₃F₆N
[405.34]



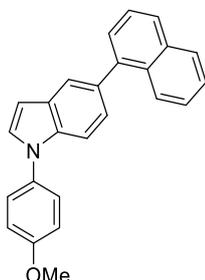
7k
C₁₉H₁₅NOS
[305.40]



7l
C₃₃H₃₂N₂OS
[504.69]



7m
C₂₅H₁₉NO
[349.43]



7n
C₂₅H₁₉NO
[349.43]

7 Literaturverzeichnis

- [1] J. Barber, *Photosynthetic energy conversion: natural and artificial*. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 185-196, DOI: 10.1039/B802262N.
- [2] A. K. Ringsmuth, M. J. Landsberg, B. Hankamer, *Can photosynthesis enable a global transition from fossil fuels to solar fuels, to mitigate climate change and fuel-supply limitations?* *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, 62, 134-163, DOI: 10.1016/j.rser.2016.04.016.
- [3] S. Sharma, K. K. Jain, A. Sharma, *Solar Cells: In Research and Applications*. *Mater. sci. appl.* **2015**, 6, 1145-1155, DOI: 10.4236/msa.2015.612113.
- [4] M. Green, E. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, X. Hao, *Solar cell efficiency tables (version 57)*. *Prog Photovolt Res Appl.* **2021**, 29, 3-15, DOI: 10.1002/pip.3371.
- [5] A. Richter, R. Müller, J. Benick, F. Feldmann, B. Steinhauser, C. Reichel, A. Fell, M. Bivour, M. Hermle, S. W. Glunz, *Design rules for high-efficiency both-sides-contacted silicon solar cells with balanced charge carrier transport and recombination losses*. *Nat. Energy.* **2021**, 6, 429-438, DOI: 10.1038/s41560-021-00805-w.
- [6] O. A. Abdulrazzaq, V. Saini, S. Bourdo, E. Dervishi, A. S. Biris, *Organic Solar Cells: A Review of Materials, Limitations, and Possibilities for Improvement. Part. Sci. Technol.* **2013**, 31, 427-442, DOI: 10.1080/02726351.2013.769470.
- [7] M. Riede, D. Spoltore, K. Leo, *Organic Solar Cells—The Path to Commercial Success*. *Adv. Energy Mater.* **2021**, 11, 2002653, DOI: 10.1002/aenm.202002653.
- [8] K. A. Mazzio, C. K. Luscombe, *The future of organic photovoltaics*. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 78-90, DOI: 10.1039/C4CS00227J.
- [9] M. Kokkonen, P. Talebi, J. Zhou, S. Asgari, S. A. Soomro, F. Elsehrawy, J. Halme, S. Ahmad, A. Hagfeldt, S. G. Hashmi, *Advanced research trends in dye-sensitized solar cells*. *J. Mater. Chem. A.* **2021**, 9, 10527-10545, DOI: 10.1039/D1TA00690H.
- [10] Q. Liu, Y. Jiang, K. Jin, J. Qin, J. Xu, W. Li, J. Xiong, J. Liu, Z. Xiao, K. Sun, S. Yang, X. Zhang, L. Ding, *18% Efficiency organic solar cells*. *Sci. Bull.* **2020**, 65, 272-275, DOI: 10.1016/j.scib.2020.01.001.
- [11] R. Pode, *Organic light emitting diode devices: An energy efficient solid state lighting for applications*. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2020**, 133, 110043, DOI: 10.1016/j.rser.2020.110043.
- [12] C. Xue, H. Lin, G. Zhang, Y. Hu, W. Jiang, J. Lang, D. Wang, G. Xing, *Recent advances in thermally activated delayed fluorescence for white OLEDs applications*. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2020**, 31, 4444-4462, DOI: 10.1007/s10854-020-03060-z.

- [13] J. Song, H. Lee, E. G. Jeong, K. C. Choi, S. Yoo, *Organic Light-Emitting Diodes: Pushing Toward the Limits and Beyond*. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1907539, DOI: 10.1002/adma.201907539.
- [14] W. Kim, S. Kwon, Y. C. Han, E. Kim, K. C. Choi, S.-H. Kang, B.-C. Park, *Reliable Actual Fabric-Based Organic Light-Emitting Diodes: Toward a Wearable Display*. *Adv. Electron. Mater.* **2016**, *2*, 1600220, DOI: 10.1002/aelm.201600220.
- [15] D. Yin, Z.-Y. Chen, N.-R. Jiang, Y.-F. Liu, Y.-G. Bi, X.-L. Zhang, W. Han, J. Feng, H.-B. Sun, *Highly Flexible Fabric-Based Organic Light-Emitting Devices for Conformal Wearable Displays*. *Adv. Mater. Technol.* **2020**, *5*, 1900942, DOI: 10.1002/admt.201900942.
- [16] Y. Yamashita, *Organic semiconductors for organic field-effect transistors*. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, *10*, 024313, DOI: 10.1088/1468-6996/10/2/024313.
- [17] P. Lin, F. Yan, *Organic Thin-Film Transistors for Chemical and Biological Sensing*. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 34-51, DOI: 10.1002/adma.201103334.
- [18] L. Levi, T. J. J. Müller, *Multicomponent syntheses of functional chromophores*. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 2825-2846, DOI: 10.1039/C5CS00805K.
- [19] P. S. Gangadhar, G. Reddy, S. Prasanthkumar, L. Giribabu, *Phenothiazine functional materials for organic optoelectronic applications*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 14969-14996, DOI: 10.1039/D1CP01185E.
- [20] S. Revoju, A. Matuhina, L. Canil, H. Salonen, A. Hiltunen, A. Abate, P. Vivo, *Structure-induced optoelectronic properties of phenothiazine-based materials*. *J. Mater. Chem. C.* **2020**, *8*, 15486-15506, DOI: 10.1039/D0TC03421E.
- [21] S. Thokala, S. P. Singh, *Phenothiazine-Based Hole Transport Materials for Perovskite Solar Cells*. *ACS Omega.* **2020**, *5*, 5608-5619, DOI: 10.1021/acsomega.0c00065.
- [22] J. McDowell, *The crystal and molecular structure of phenothiazine*. *Acta Crystallogr. B.* **1976**, *32*, 5-10, DOI: 10.1107/S0567740876002215.
- [23] J. D. Bell, J. F. Blount, O. V. Briscoe, H. C. Freeman, *The crystal structure of phenothiazine*. *Chem. Commun. (London)*. **1968**, 1656-1657, DOI: 10.1039/C19680001656.
- [24] S. S. C. Chu, D. Van der Helm, *The refinement of the crystal structure of N-methylphenothiazine*. *Acta Crystallogr. B.* **1974**, *30*, 2489-2490, DOI: doi:10.1107/S0567740874007394.
- [25] C. L. Klein, J. M. Conrad, S. A. Morris, *Structure of N-phenylphenothiazine, C₁₈H₁₃NS*. *Acta Crystallogr. C.* **1985**, *41*, 1202-1204, DOI: 10.1107/S0108270185007144.
- [26] G. Kim, H. R. Yeom, S. Cho, J. H. Seo, J. Y. Kim, C. Yang, *Easily Attainable Phenothiazine-Based Polymers for Polymer Solar Cells: Advantage of Insertion of S,S-*

- dioxides into its Polymer for Inverted Structure Solar Cells. *Macromolecules*. **2012**, *45*, 1847-1857, DOI: 10.1021/ma202661b.
- [27] L. Mayer, L. May, T. J. J. Müller, *The interplay of conformations and electronic properties in N-aryl phenothiazines*. *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 1206-1217, DOI: 10.1039/D0QO00182A.
- [28] K. Mamoru, *Electronic Structures of Thianthrene, Phenothiazine, and Related Heterocyclic Compounds*. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 1589-1594, DOI: 10.1246/bcsj.45.1589.
- [29] P. Borowicz, J. Herbich, A. Kapturkiewicz, R. Anulewicz-Ostrowska, J. Nowacki, G. Grampp, *Nature of the lowest triplet states of 4'-substituted N-phenylphenothiazine derivatives*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 4275-4280, DOI: 10.1039/B005058J.
- [30] M. V. Jovanovic, E. R. Biehl, P. De Meester, S. S. Chu, *The influence of structure and conformation on electronic interactions of 4'-nitro-10-phenylphenothiazine*. *J. Heterocyclic Chem.* **1984**, *21*, 1793-1800, DOI: 10.1002/jhet.5570210646.
- [31] M. J. Aroney, G. M. Hoskins, R. J. W. Le Fèvre, *Molecular polarisability. The conformations as solutes of phenothiazine and of N-methyl- and N-phenyl-phenothiazine*. *J. Chem. Soc. B.* **1968**, 1206-1208, DOI: 10.1039/J29680001206.
- [32] D. Pan, D. L. Phillips, *Raman and Density Functional Study of the S₀ State of Phenothiazine and the Radical Cation of Phenothiazine*. *J. Phys. Chem. A.* **1999**, *103*, 4737-4743, DOI: 10.1021/jp990399h.
- [33] R. E. Hester, K. P. J. Williams, *Free radical studies by resonance Raman spectroscopy: phenothiazine, 10-methylphenothiazine, and phenoxazine radical cations*. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* **1981**, 852-859, DOI: 10.1039/P29810000852.
- [34] C. S. Krämer, T. J. J. Müller, *Synthesis and Electronic Properties of Alkynylated Phenothiazines*. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003*, 3534-3548, DOI: 10.1002/ejoc.200300250.
- [35] M. Sailer, M. Nonnenmacher, T. Oeser, T. J. J. Müller, *Synthesis and Electronic Properties of 3-Acceptor-Substituted and 3,7-Bisacceptor-Substituted Phenothiazines*. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006*, 423-435, DOI: 10.1002/ejoc.200500539.
- [36] C. S. Barkschat, T. J. J. Müller, *Synthesis and Electronic Properties of 3-Aryl 10H-Phenothiazines*. *Journal.* **2016**, *61*, 55-72.
- [37] A. Bernthsen, *Studien in der Methylenblaugruppe*. *Liebigs Ann. Chem.* **1885**, *230*, 137-211, DOI: 10.1002/jlac.18852300202.
- [38] S. P. Massie, *The Chemistry of Phenothiazine*. *Chem. Rev.* **1954**, *54*, 797-833, DOI: 10.1021/cr60171a003.
- [39] A. Bernthsen, *Zur Kenntniss des Methylenblau und verwandter Farbstoffe*. *Chem. Ber.* **1883**, *16*, 2896-2904, DOI: 10.1002/cber.188301602249.

- [40] Y. Liao, P. Jiang, S. Chen, F. Xiao, G.-J. Deng, *Synthesis of phenothiazines from cyclohexanones and 2-aminobenzenethiols under transition-metal-free conditions*. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 18605-18608, DOI: 10.1039/C3RA43989E.
- [41] V. Ji Ram, A. Sethi, M. Nath, R. Pratap, *Chapter 2 - Six-Membered Heterocycles*. In *The Chemistry of Heterocycles*, Elsevier, **2019**, pp. 3-391, DOI: 10.1016/B978-0-12-819210-8.00002-3.
- [42] T. Dahl, C. W. Tornøe, B. Bang-Andersen, P. Nielsen, M. Jørgensen, *Palladium-Catalyzed Three-Component Approach to Promazine with Formation of One Carbon–Sulfur and Two Carbon–Nitrogen Bonds*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1726-1728, DOI: 10.1002/anie.200705209; *Palladium-Catalyzed Three-Component Approach to Promazine with Formation of One Carbon–Sulfur and Two Carbon–Nitrogen Bonds*. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1750–1752, DOI: 10.1002/ange.200705209.
- [43] D. Ma, Q. Geng, H. Zhang, Y. Jiang, *Assembly of Substituted Phenothiazines by a Sequentially Controlled CuI/L-Proline-Catalyzed Cascade C–S and C–N Bond Formation*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1291-1294, DOI: 10.1002/anie.200905646; *Assembly of Substituted Phenothiazines by a Sequentially Controlled CuI/L-Proline-Catalyzed Cascade C–S and C–N Bond Formation*. *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1313–1316
- [44] C. Dai, X. Sun, X. Tu, L. Wu, D. Zhan, Q. Zeng, *Synthesis of phenothiazines via ligand-free CuI-catalyzed cascade C–S and C–N coupling of aryl ortho-dihalides and ortho-aminobenzenethiols*. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5367-5369, DOI: 10.1039/C2CC30814B.
- [45] S. Wu, W.-Y. Hu, S.-L. Zhang, *Potassium carbonate-mediated tandem C–S and C–N coupling reaction for the synthesis of phenothiazines under transition-metal-free and ligand-free conditions*. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 24257-24260, DOI: 10.1039/C6RA01295G.
- [46] A. F. Buene, D. M. Almenningen, *Phenothiazine and phenoxazine sensitizers for dye-sensitized solar cells – an investigative review of two complete dye classes*. *J. Mater. Chem. C.* **2021**, *9*, 11974-11994, DOI: 10.1039/D1TC03207K.
- [47] S. C. Mitchell, *Phenothiazine: The Parent Molecule*. *Curr. Drug Targets.* **2006**, *7*, 1181-1189, DOI: 10.2174/138945006778226552.
- [48] F. L. Campbell, W. N. Sullivan, L. E. Smith, H. L. Haller, *Insecticidal Tests of Synthetic Organic Compounds-chiefly Tests of Sulfur Compounds against Culieine Mosquito Larvae*. *J. Econ. Entomol.* **1934**, *27*, 1176–1185, DOI: 10.1093/jee/27.6.1176.
- [49] N. F. Howard, L. W. Brannon, H. C. Mason, *Derris and Other Insecticides for the Control of the Mexican Bean Beetle*. *J. Econ. Entomol.* **1935**, *28*, 444-448, DOI: 10.1093/jee/28.2.444.

- [50] P. Müller, M. Spindler, *Die Chemie der Insektizide, ihre Entwicklung und ihr heutiger Stand. Experientia.* **1954**, *10*, 91-131, DOI: 10.1007/BF02158514.
- [51] F. Deeds, A. B. Stockton, J. O. Thomas, *Studies on Phenothiazine VIII. Antiseptic Value of Phenothiazine in Urinary Tract Infections. Journal.* **1939**, *65*, 353-371.
- [52] W. E. Swales, *Phenothiazine in Veterinary Parasitology. Journal.* **1940**, *4*, 333-341.
- [53] P. Manson-Bahr, *Phenothiazine as an anthelmintic in threadworm and roundworm infections. Journal.* **1940**, *236*, 808-809.
- [54] P. Charpentier, *Sur la constitution d'une diméthylamino-propyl-N-phénothiazine. Journal.* **1947**, *225*, 306-308.
- [55] M. H. Adelman, E. Jacobson, P. A. Lief, S. A. Miller, *Promethazine hydrochloride in surgery and obstetrics. J. Am. Med. Assoc.* **1959**, *169*, 5-7, DOI: 10.1001/jama.1959.03000180007002.
- [56] J. Delay, P. Deniker, J. M. Harl, *Traitement des états d'excitation et agitation par une méthode médicamenteuse dérivée de l'hibernothérapie. Journal.* **1952**, *110*, 267-273.
- [57] T. A. Ban, *Fifty years chlorpromazine: a historical perspective. Journal.* **2007**, *3*, 495-500.
- [58] M. J. Ohlow, B. Moosmann, *Phenothiazine: the seven lives of pharmacology's first lead structure. Drug Discov. Today.* **2011**, *16*, 119-131, DOI: 10.1016/j.drudis.2011.01.001.
- [59] WHO, *Musterliste der unentbehrlichen Arzneimittel: <https://list.essentialmeds.org>, (03.11.2021).*
- [60] G. Tin, T. Mohamed, N. Gondora, M. A. Beazely, P. P. N. Rao, *Tricyclic phenothiazine and phenoselenazine derivatives as potential multi-targeting agents to treat Alzheimer's disease. MedChemComm.* **2015**, *6*, 1930-1941, DOI: 10.1039/C5MD00274E.
- [61] J. B. Mocko, A. Kern, B. Moosmann, C. Behl, P. Hajieva, *Phenothiazines interfere with dopaminergic neurodegeneration in Caenorhabditis elegans models of Parkinson's disease. Neurobiol. Dis.* **2010**, *40*, 120-129, DOI: 10.1016/j.nbd.2010.03.019.
- [62] B. Varga, Á. Csonka, A. Csonka, J. Molnar, L. Amaral, G. Spengler, *Possible biological and clinical applications of phenothiazines. Journal.* **2017**, *37*, 5983-5993.
- [63] A. González-González, K. L. Vazquez-Jimenez, D. A. Paz-González, L. M. Bolognesi, G. Rivera, *Recent Advances in the Medicinal Chemistry of Phenothiazines, New Anticancer and Antiprotozoal Agents. Curr. Med. Chem.* **2021**, *28*, 1-27, DOI: 10.2174/0929867328666210405120330.
- [64] C.-H. Wu, L.-Y. Bai, M.-H. Tsai, P.-C. Chu, C.-F. Chiu, M. Y. Chen, S.-J. Chiu, J.-H. Chiang, J.-R. Weng, *Pharmacological exploitation of the phenothiazine antipsychotics to develop novel antitumor agents—A drug repurposing strategy. Sci. Rep.* **2016**, *6*, 27540, DOI: 10.1038/srep27540.

- [65] V. Coronaviridae Study Group of the International Committee on Taxonomy of, *The species Severe acute respiratory syndrome-related coronavirus: classifying 2019-nCoV and naming it SARS-CoV-2*. *Nat. Microbiol.* **2020**, *5*, 536-544, DOI: 10.1038/s41564-020-0695-z.
- [66] M. Ciotti, M. Ciccozzi, A. Terrinoni, W.-C. Jiang, C.-B. Wang, S. Bernardini, *The COVID-19 pandemic*. *Crit. Rev. Clin. Lab. Sci.* **2020**, *57*, 365-388, DOI: 10.1080/10408363.2020.1783198.
- [67] F. P. Polack, S. J. Thomas, N. Kitchin, J. Absalon, A. Gurtman, S. Lockhart, J. L. Perez, G. Pérez Marc, E. D. Moreira, C. Zerbini, R. Bailey, K. A. Swanson, S. Roychoudhury, K. Koury, P. Li, W. V. Kalina, D. Cooper, R. W. Frenc, L. L. Hammitt, Ö. Türeci, H. Nell, A. Schaefer, S. Ünal, D. B. Tresnan, S. Mather, P. R. Dormitzer, U. Şahin, K. U. Jansen, W. C. Gruber, *Safety and Efficacy of the BNT162b2 mRNA Covid-19 Vaccine*. *N. Engl. J. Med.* **2020**, *383*, 2603-2615, DOI: 10.1056/NEJMoa2034577.
- [68] L. R. Baden, H. M. El Sahly, B. Essink, K. Kotloff, S. Frey, R. Novak, D. Diemert, S. A. Spector, N. Rouphael, C. B. Creech, J. McGettigan, S. Khetan, N. Segall, J. Solis, A. Brosz, C. Fierro, H. Schwartz, K. Neuzil, L. Corey, P. Gilbert, H. Janes, D. Follmann, M. Marovich, J. Mascola, L. Polakowski, J. Ledgerwood, B. S. Graham, H. Bennett, R. Pajon, C. Knightly, B. Leav, W. Deng, H. Zhou, S. Han, M. Ivarsson, J. Miller, T. Zaks, *Efficacy and Safety of the mRNA-1273 SARS-CoV-2 Vaccine*. *N. Engl. J. Med.* **2020**, *384*, 403-416, DOI: 10.1056/NEJMoa2035389.
- [69] M. Voysey, S. A. C. Clemens, S. A. Madhi, L. Y. Weckx, P. M. Folegatti, P. K. Aley, B. Angus, V. L. Baillie, S. L. Barnabas, Q. E. Bhorat, S. Bibi, C. Briner, P. Cicconi, A. M. Collins, R. Colin-Jones, C. L. Cutland, T. C. Darton, K. Dheda, C. J. A. Duncan, K. R. W. Emary, K. J. Ewer, L. Fairlie, S. N. Faust, S. Feng, D. M. Ferreira, A. Finn, A. L. Goodman, C. M. Green, C. A. Green, P. T. Heath, C. Hill, H. Hill, I. Hirsch, S. H. C. Hodgson, A. Izu, S. Jackson, D. Jenkin, C. C. D. Joe, S. Kerridge, A. Koen, G. Kwatra, R. Lazarus, A. M. Lawrie, A. Lelliott, V. Libri, P. J. Lillie, R. Mallory, A. V. A. Mendes, E. P. Milan, A. M. Minassian, A. McGregor, H. Morrison, Y. F. Mujadidi, A. Nana, P. J. O'Reilly, S. D. Padayachee, A. Pittella, E. Plested, K. M. Pollock, M. N. Ramasamy, S. Rhead, A. V. Schwarzbald, N. Singh, A. Smith, R. Song, M. D. Snape, E. Sprinz, R. K. Sutherland, R. Tarrant, E. C. Thomson, M. E. Török, M. Toshner, D. P. J. Turner, J. Vekemans, T. L. Villafana, M. E. E. Watson, C. J. Williams, A. D. Douglas, A. V. S. Hill, T. Lambe, S. C. Gilbert, A. J. Pollard, M. Aban, F. Abayomi, K. Abeysekera, J. Aboagye, M. Adam, K. Adams, J. Adamson, Y. A. Adelaja, G. Adewetan, S. Adlou, K. Ahmed, Y. Akhalwaya, S. Akhalwaya, A. Alcock, A. Ali, E. R. Allen, L. Allen, T. C. D. S. C. Almeida, et al., *Safety and efficacy of the ChAdOx1 nCoV-19 vaccine (AZD1222) against SARS-*

- CoV-2: an interim analysis of four randomised controlled trials in Brazil, South Africa, and the UK. Lancet.* **2021**, 397, 99-111, DOI: 10.1016/S0140-6736(20)32661-1.
- [70] M. Plaze, D. Attali, A. C. Petit, M. Blatzer, E. Simon-Loriere, F. Vinckier, A. Cachia, F. Chrétien, R. Gaillard, *Repurposing chlorpromazine to treat COVID-19: The reCoVery study. Encephale.* **2020**, 46, 169-172, DOI: 10.1016/j.encep.2020.05.006.
- [71] M. Plaze, D. Attali, M. Prot, A. C. Petit, M. Blatzer, F. Vinckier, L. Levillayer, J. Chiaravalli, F. Perin-Dureau, A. Cachia, G. Friedlander, F. Chrétien, E. Simon-Loriere, R. Gaillard, *Inhibition of the replication of SARS-CoV-2 in human cells by the FDA-approved drug chlorpromazine. Int. J. Antimicrob. Agents.* **2021**, 57, 106274, DOI: 10.1016/j.ijantimicag.2020.106274.
- [72] K. L. Forrestall, D. E. Burley, M. K. Cash, I. R. Pottie, S. Darvesh, *Phenothiazines as dual inhibitors of SARS-CoV-2 main protease and COVID-19 inflammation. Can. J. Chem.* **2021**, 99, 801-811, DOI: 10.1139/cjc-2021-0139.
- [73] O. Ostroverkhova, *Organic Optoelectronic Materials: Mechanisms and Applications. Chem. Rev.* **2016**, 116, 13279-13412, DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00127.
- [74] Y. Shirota, *Organic materials for electronic and optoelectronic devices. J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 1-25, DOI: 10.1039/A908130E.
- [75] S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Introduction: Organic Electronics and Optoelectronics. Chem. Rev.* **2007**, 107, 923-925, DOI: 10.1021/cr0501590.
- [76] H. Bronstein, C. B. Nielsen, B. C. Schroeder, I. McCulloch, *The role of chemical design in the performance of organic semiconductors. Nat. Rev. Chem.* **2020**, 4, 66-77, DOI: 10.1038/s41570-019-0152-9.
- [77] I. J. Al-Busaidi, A. Haque, N. K. Al Rasbi, M. S. Khan, *Phenothiazine-based derivatives for optoelectronic applications: A review. Synth. Met.* **2019**, 257, 116189, DOI: 10.1016/j.synthmet.2019.116189.
- [78] H. Kang, G. Kim, J. Kim, S. Kwon, H. Kim, K. Lee, *Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells: Five Core Technologies for Their Commercialization. Adv. Mater.* **2016**, 28, 7821-7861, DOI: 10.1002/adma.201601197.
- [79] A. Mishra, *Material perceptions and advances in molecular heteroacenes for organic solar cells. Energy Environ. Sci.* **2020**, 13, 4738-4793, DOI: 10.1039/D0EE02461A.
- [80] B. O'Regan, M. Grätzel, *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. Nature.* **1991**, 353, 737-740, DOI: 10.1038/353737a0.
- [81] M. Grätzel, *Dye-sensitized solar cells. J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2003**, 4, 145-153, DOI: 10.1016/S1389-5567(03)00026-1.
- [82] M. K. Nazeeruddin, E. Baranoff, M. Grätzel, *Dye-sensitized solar cells: A brief overview. Sol. Energy.* **2011**, 85, 1172-1178, DOI: 10.1016/j.solener.2011.01.018.

- [83] Z.-S. Huang, H. Meier, D. Cao, *Phenothiazine-based dyes for efficient dye-sensitized solar cells*. *J. Mater. Chem. C*. **2016**, *4*, 2404-2426, DOI: 10.1039/C5TC04418A.
- [84] H. Tian, X. Yang, R. Chen, Y. Pan, L. Li, A. Hagfeldt, L. Sun, *Phenothiazine derivatives for efficient organic dye-sensitized solar cells*. *Chem. Commun.* **2007**, 3741-3743, DOI: 10.1039/B707485A.
- [85] M. A. Green, A. Ho-Baillie, H. J. Snaith, *The emergence of perovskite solar cells*. *Nat. Photonics*. **2014**, *8*, 506-514, DOI: 10.1038/nphoton.2014.134.
- [86] S. Mishra, S. Ghosh, T. Singh, *Progress in Materials Development for Flexible Perovskite Solar Cells and Future Prospects*. *ChemSusChem*. **2021**, *14*, 512-538, DOI: 10.1002/cssc.202002095.
- [87] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells*. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6050-6051, DOI: 10.1021/ja809598r.
- [88] N. Marinova, S. Valero, J. L. Delgado, *Organic and perovskite solar cells: Working principles, materials and interfaces*. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *488*, 373-389, DOI: 10.1016/j.jcis.2016.11.021.
- [89] D. Lindley, *Smart grids: The energy storage problem*. *Nature*. **2010**, *463*, 18-20, DOI: 10.1038/463018a.
- [90] M. Kolek, F. Otteny, P. Schmidt, C. Mück-Lichtenfeld, C. Einholz, J. Becking, E. Schleicher, M. Winter, P. Bieker, B. Esser, *Ultra-high cycling stability of poly(vinylphenothiazine) as a battery cathode material resulting from π - π interactions*. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 2334-2341, DOI: 10.1039/C7EE01473B.
- [91] F. Otteny, G. Studer, M. Kolek, P. Bieker, M. Winter, B. Esser, *Phenothiazine-Functionalized Poly(norbornene)s as High-Rate Cathode Materials for Organic Batteries*. *ChemSusChem*. **2020**, *13*, 2232-2238, DOI: 10.1002/cssc.201903168.
- [92] Y. Liu, Z. Niu, G. Dai, Y. Chen, H. Li, L. Huang, X. Zhang, Y. Xu, Y. Zhao, *Phenothiazine-based copolymer with redox functional backbones for organic battery cathode materials*. *Mater. Today Energy*. **2021**, *21*, 100812, DOI: 10.1016/j.mtener.2021.100812.
- [93] P. Acker, L. Rzesny, C. F. N. Marchiori, C. M. Araujo, B. Esser, *π -Conjugation Enables Ultra-High Rate Capabilities and Cycling Stabilities in Phenothiazine Copolymers as Cathode-Active Battery Materials*. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1906436, DOI: 10.1002/adfm.201906436.
- [94] J. A. Kowalski, M. D. Casselman, A. P. Kaur, J. D. Milshtein, C. F. Elliott, S. Modekrutti, N. H. Attanayake, N. Zhang, S. R. Parkin, C. Risko, F. R. Brushett, S. A. Odom, *A stable two-electron-donating phenothiazine for application in nonaqueous redox flow batteries*. *J. Mater. Chem. A*. **2017**, *5*, 24371-24379, DOI: 10.1039/C7TA05883G.

- [95] A. P. Kaur, M. D. Casselman, C. F. Elliott, S. R. Parkin, C. Risko, S. A. Odom, *Overcharge protection of lithium-ion batteries above 4 V with a perfluorinated phenothiazine derivative*. *J. Mater. Chem. A*. **2016**, *4*, 5410-5414, DOI: 10.1039/C5TA10375D.
- [96] C. Zhang, Z. Niu, S. Peng, Y. Ding, L. Zhang, X. Guo, Y. Zhao, G. Yu, *Phenothiazine-Based Organic Catholyte for High-Capacity and Long-Life Aqueous Redox Flow Batteries*. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1901052, DOI: 10.1002/adma.201901052.
- [97] K. C. Nicolau, E. J. Sorensen, *Classics in Total Synthesis: Targets, Strategies, Methods*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.
- [98] E. J. Corey, X.-M. Cheng, *The logic of chemical synthesis*, 1. Aufl., Wiley, New York, **1989**.
- [99] K. C. Nicolaou, T. Montagnon, *Molecules that changed the world*, 1. Aufl., Wiley-VCH Weinheim, **2008**.
- [100] J. B. Hendrickson, *Systematic synthesis design. IV. Numerical codification of construction reactions*. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5784-5800, DOI: 10.1021/ja00853a023.
- [101] T. Gaich, P. S. Baran, *Aiming for the Ideal Synthesis*. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4657-4673, DOI: 10.1021/jo1006812.
- [102] P. A. Wender, S. T. Handy, D. L. Wright, *Towards the ideal synthesis*. *Chem. Ind.* **1997**, 765-769,
- [103] P. A. Wender, *Toward the ideal synthesis and molecular function through synthesis-informed design*. *Journal.* **2014**, *31*, 433-440.
- [104] J. Zhu, H. Bienaymé, *Multicomponent reactions*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [105] S. Brauch, S. S. van Berkel, B. Westermann, *Higher-order multicomponent reactions: beyond four reactants*. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 4948-4962, DOI: 10.1039/C3CS35505E.
- [106] T. J. J. Müller, Relative Reactivities of Functional Groups as the Key to Multicomponent Reactions. In *Multicomponent Reactions 1*), Thieme, Stuttgart, **2014**, pp. 5-27, DOI: 10.1055/sos-SD-210-00002.
- [107] L. F. Tietze, U. Beifuss, *Sequential Transformations in Organic Chemistry: A Synthetic Strategy with a Future*. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 131-163, DOI: 10.1002/anie.199301313; *Sequentielle Transformationen in der Organischen Chemie eine Synthesestrategie mit Zukunft*. *Angew. Chem.* **1993**, *104*, 137-170, DOI: 10.1002/ange.19931050204.
- [108] T. J. J. Müller, *Palladium-Copper Catalyzed Alkyne Activation as an Entry to Multicomponent Syntheses of Heterocycles*. In *Synthesis of Heterocycles via*

- Multicomponent Reactions II*, Springer Berlin, Heidelberg, **2010**, pp. 25-94, DOI: 10.1007/7081_2010_43.
- [109] A. Strecker, *Ueber die künstliche Bildung der Milchsäure und einen neuen, dem Glycocoll homologen Körper. Liebigs Ann. Chem.* **1850**, *75*, 27-45, DOI: 10.1002/jlac.18500750103.
- [110] A. Hantzsch, *Ueber die Synthese pyridinartiger Verbindungen aus Acetessigäther und Aldehydammoniak. Liebigs Ann. Chem.* **1882**, *215*, 1-82, DOI: 10.1002/jlac.18822150102.
- [111] A. Hantzsch, *Neue Bildungsweise von Pyrrolderivaten. Chem. Ber.* **1890**, *23*, 1474-1476, DOI: 10.1002/cber.189002301243.
- [112] I. Ugi, C. Steinbrückner, *Über ein neues Kondensations-Prinzip. Angew. Chem.* **1960**, *72*, 267-268, DOI: 10.1002/ange.19600720709.
- [113] M. Passerini, L. Simone, *Sopra gli isonitrili (I). Composto del p-isonitril-azobenzolo con acetone ed acido acetico. Journal.* **1921**, *51*, 126-129.
- [114] A. Dömling, I. Ugi, *Multicomponent Reactions with Isocyanides. Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3168-3210, DOI: 10.1002/1521-3773(20000915)39; *Multikomponentenreaktionen mit Isocyaniden. Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3300-3344, DOI: 10.1002/1521-3757(20000915)112:18<3300::AID-ANGE3300>3.0.CO;2-Z.
- [115] L. A. Wessjohann, G. N. Kaluđerović, R. A. W. Neves Filho, M. C. Morejon, G. Lemanski, T. Ziegler, Further Components Carboxylic Acid and Amine (Ugi Reaction). In *Multicomponent Reactions 1*), Thieme, Stuttgart, **2014**, pp. 415-502, DOI: 10.1055/sos-SD-210-00242.
- [116] M. D. Burke, S. L. Schreiber, *A Planning Strategy for Diversity-Oriented Synthesis. Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 46-58, DOI: 10.1002/anie.200300626; *Eine Strategie für die Diversitäts-orientierte Synthese. Angew. Chem.* **2004**, *116*, 48-60, DOI: 10.1002/ange.200300626
- [117] P. Bäuerle, *Kombinatorische Chemie organischer Materialien. Nachrichten aus der Chemie.* **2004**, *52*, 19-24, DOI: 10.1002/nadc.20040520107.
- [118] T. J. J. Müller, D. M. D'Souza, *Diversity-oriented syntheses of functional π -systems by multicomponent and domino reactions. Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 609-620, DOI: 10.1351/pac200880030609.
- [119] T. J. J. Müller, *Diversity-oriented Synthesis of Chromophores by Combinatorial Strategies and Multi-component Reactions. In Functional Organic Materials: Syntheses, Strategies and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, pp. 179-223, DOI: 10.1002/9783527610266.ch5.
- [120] L. Biesen, T. J. J. Müller, *Multicomponent and One-pot Syntheses of Quinoxalines. Adv. Synth. Catal.* **2021**, *363*, 980-1006, DOI: 10.1002/adsc.202001219.

- [121] A. C. Götzinger, F. A. Theßeling, C. Hoppe, T. J. J. Müller, *One-Pot Coupling–Coupling–Cyclocondensation Synthesis of Fluorescent Pyrazoles*. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 10328-10338, DOI: 10.1021/acs.joc.6b01326.
- [122] B. Willy, T. J. J. Müller, *Rapid One-Pot, Four-Step Synthesis of Highly Fluorescent 1,3,4,5-Tetrasubstituted Pyrazoles*. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2082-2085, DOI: 10.1021/ol2004947.
- [123] B. Willy, T. J. J. Müller, *Regioselective Three-Component Synthesis of Highly Fluorescent 1,3,5-Trisubstituted Pyrazoles*. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 4157-4168, DOI: 10.1002/ejoc.200800444.
- [124] M. Denißen, N. Nirmalanathan, T. Behnke, K. Hoffmann, U. Resch-Genger, T. J. J. Müller, *3-Piperazinyl propenylidene indolone merocyanines: consecutive three-component synthesis and electronic properties of solid-state luminophores with AIE properties*. *Mater. Chem. Front.* **2017**, *1*, 2013-2026, DOI: 10.1039/C7QM00198C.
- [125] D. M. D'Souza, C. Muschelknautz, F. Rominger, T. J. J. Müller, *Unusual Solid-State Luminescent Push–Pull Indolones: A General One-Pot Three-component Approach*. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3364-3367, DOI: 10.1021/ol101165m.
- [126] M. Denißen, R. Hannen, D. Itskalov, L. Biesen, N. Nirmalanathan-Budau, K. Hoffmann, G. J. Reiss, U. Resch-Genger, T. J. J. Müller, *One-pot synthesis of a white-light emissive bichromophore operated by aggregation-induced dual emission (AIDE) and partial energy transfer*. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 7407-7410, DOI: 10.1039/D0CC03451G.
- [127] S. R. Geenen, T. Schumann, T. J. J. Müller, *Fluorescent Donor–Acceptor Psoralen Cruciforms by Consecutive Suzuki–Suzuki and Sonogashira–Sonogashira One-Pot Syntheses*. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 9737-9750, DOI: 10.1021/acs.joc.0c01059.
- [128] T. Meyer, T. J. J. Müller, *Consecutive Three-Component Synthesis of Donor-Substituted Merocyanines by a One-Pot Suzuki–Knoevenagel Condensation Sequence*. *Org. Mater.* **2020**, *02*, 064-070, DOI: 10.1055/s-0040-1702148.
- [129] A. de Meijere, F. Diederich, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, 1. Aufl. , Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [130] M. Beller, C. Bolm, *Transition Metals for Organic Synthesis: Building Blocks and Fine Chemicals*, 1. Aufl. , Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [131] G. Poli, G. Giambastiani, A. Heumann, *Palladium in Organic Synthesis: Fundamental Transformations and Domino Processes*. *Tetrahedron.* **2000**, *56*, 5959-5989, DOI: 10.1016/S0040-4020(00)00438-5.
- [132] T. Lessing, T. J. J. Müller, *Sequentially palladium-catalyzed processes in one-pot syntheses of heterocycles*. *Appl. Sci.* **2015**, *5*, 1803-1836, DOI: 10.3390/app5041803.

- [133] D. E. Fogg, E. N. dos Santos, *Tandem catalysis: a taxonomy and illustrative review*. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2365-2379, DOI: 10.1016/j.ccr.2004.05.012.
- [134] A. Ajamian, J. L. Gleason, *Two Birds with One Metallic Stone: Single-Pot Catalysis of Fundamentally Different Transformations*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3754-3760, DOI: 10.1002/anie.200301727; *Multifunktionelle Katalyse Zwei Fliegen mit einer Klappe: Katalyse völlig unterschiedlicher Transformationen im Eintopfverfahren*. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3842-3848, DOI: 10.1002/ange.200301727.
- [135] L. May, S. Daniel, T. J. J. Müller, *Diversity-oriented approach to functional thiophene dyes by Suzuki coupling-lithiation one-pot sequences*. *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 329-339, DOI: 10.1039/C9QO01318K.
- [136] E. Merkul, E. Schäfer, T. J. J. Müller, *Rapid synthesis of bis(hetero)aryls by one-pot Masuda borylation–Suzuki coupling sequence and its application to concise total syntheses of meridianins A and G*. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 3139-3141, DOI: 10.1039/C1OB05310H.
- [137] N. Miyaura, A. Suzuki, *Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds*. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483, DOI: 10.1021/cr00039a007.
- [138] C. C. C. Johansson Seechurn, M. O. Kitching, T. J. Colacot, V. Snieckus, *Palladium-Catalyzed Cross-Coupling: A Historical Contextual Perspective to the 2010 Nobel Prize*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5062-5085, DOI: 10.1002/anie.201107017; *Palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen: eine historische Perspektive im Kontext der Nobel-Preise 2010*. 5150-5175. **2012**, *124*, DOI: 10.1002/ange.201107017.
- [139] A. Suzuki, *Cross-Coupling Reactions Of Organoboranes: An Easy Way To Construct C-C Bonds (Nobel Lecture)*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6722-6737, DOI: 10.1002/anie.201101379; *Kreuzkupplungen von Organoboranen: ein einfacher Weg zum Aufbau von C-C-Bindungen (Nobel-Aufsatz)*. *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6854-6869, DOI: 10.1002/ange.201101379.
- [140] A. Suzuki, *Recent advances in the cross-coupling reactions of organoboron derivatives with organic electrophiles, 1995–1998*. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147-168, DOI: 10.1016/S0022-328X(98)01055-9.
- [141] J. Hassan, M. Sévignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Aryl–Aryl Bond Formation One Century after the Discovery of the Ullmann Reaction*. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359-1470, DOI: 10.1021/cr000664r.
- [142] A. Dumrath, C. Lübbe, M. Beller, *Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions – Industrial Applications*. In *Palladium-Catalyzed Coupling Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **2013**, pp. 445-489, DOI: 10.1002/9783527648283.ch12.

- [143] C. Torborg, M. Beller, *Recent Applications of Palladium-Catalyzed Coupling Reactions in the Pharmaceutical, Agrochemical, and Fine Chemical Industries*. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 3027-3043, DOI: 10.1002/adsc.200900587.
- [144] S. Kotha, K. Lahiri, D. Kashinath, *Recent applications of the Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction in organic synthesis*. *Tetrahedron*. **2002**, *58*, 9633-9695, DOI: 10.1016/S0040-4020(02)01188-2.
- [145] R. Dorel, C. P. Grugel, A. M. Haydl, *The Buchwald–Hartwig Amination After 25 Years*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 17118-17129, DOI: 10.1002/anie.201904795; *The Buchwald–Hartwig Amination After 25 Years*. *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 17276-17287, DOI: 10.1002/ange.201904795.
- [146] S. L. Buchwald, C. Mauger, G. Mignani, U. Scholz, *Industrial-Scale Palladium-Catalyzed Coupling of Aryl Halides and Amines –A Personal Account*. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 23-39, DOI: 10.1002/adsc.200505158.
- [147] P. Ruiz-Castillo, S. L. Buchwald, *Applications of Palladium-Catalyzed C–N Cross-Coupling Reactions*. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 12564-12649, DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00512.
- [148] M. Kosugi, M. Kameyama, T. Migita, *Palladium-catalyzed aromatic amination of aryl bromides with N,N-diethylamino-tributyltin*. *Chem Lett.* **1983**, *12*, 927-928, DOI: 10.1246/cl.1983.927.
- [149] A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *A Simple Catalytic Method for the Conversion of Aryl Bromides to Arylamines*. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1348-1350, DOI: 10.1002/anie.199513481.
- [150] J. Louie, J. F. Hartwig, *Palladium-catalyzed synthesis of arylamines from aryl halides. Mechanistic studies lead to coupling in the absence of tin reagents*. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3609-3612, DOI: 10.1016/0040-4039(95)00605-C.
- [151] C. L. McMullin, B. Rühle, M. Besora, A. G. Orpen, J. N. Harvey, N. Fey, *Computational study of PtBu₃ as ligand in the palladium-catalysed amination of phenylbromide with morpholine*. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, *324*, 48-55, DOI: 10.1016/j.molcata.2010.02.030.
- [152] K. H. Hoi, S. Çalimsiz, R. D. J. Froese, A. C. Hopkinson, M. G. Organ, *Amination with Pd–NHC Complexes: Rate and Computational Studies on the Effects of the Oxidative Addition Partner*. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3086-3090, DOI: 10.1002/chem.201002988.
- [153] K. H. Hoi, S. Çalimsiz, R. D. J. Froese, A. C. Hopkinson, M. G. Organ, *Amination with Pd–NHC Complexes: Rate and Computational Studies Involving Substituted Aniline Substrates*. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 145-151, DOI: 10.1002/chem.201102428.

- [154] J. C. Green, B. J. Herbert, R. Lonsdale, *Oxidative addition of aryl chlorides to palladium N-heterocyclic carbene complexes and their role in catalytic arylamination*. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 6054-6067, DOI: 10.1016/j.jorganchem.2005.07.117.
- [155] L. Jiang, S. L. Buchwald, *Palladium-Catalyzed Aromatic Carbon-Nitrogen Bond Formation*. In *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, pp. 699-760, DOI: 10.1002/9783527619535.ch13.
- [156] J. F. Hartwig, *Discovery and Understanding of Transition-Metal-Catalyzed Aromatic Substitution Reactions*. *Synlett.* **2006**, 2006, 1283-1294, DOI: 10.1055/s-2006-939728.
- [157] Y. Park, B. Kim, C. Lee, A. Hyun, S. Jang, J.-H. Lee, Y.-S. Gal, T. H. Kim, K.-S. Kim, J. Park, *Highly Efficient New Hole Injection Materials for OLEDs Based on Dimeric Phenothiazine and Phenoxazine Derivatives*. *J. Phys. Chem. C.* **2011**, 115, 4843-4850, DOI: 10.1021/jp108719w.
- [158] J. K. Salunke, F. L. Wong, K. Feron, S. Manzhos, M. F. Lo, D. Shinde, A. Patil, C. S. Lee, V. A. L. Roy, P. Sonar, P. P. Wadgaonkar, *Phenothiazine and carbazole substituted pyrene based electroluminescent organic semiconductors for OLED devices*. *J. Mater. Chem. C.* **2016**, 4, 1009-1018, DOI: 10.1039/C5TC03690A.
- [159] R. Grisorio, B. Roose, S. Colella, A. Listorti, G. P. Suranna, A. Abate, *Molecular Tailoring of Phenothiazine-Based Hole-Transporting Materials for High-Performing Perovskite Solar Cells*. *ACS Energy Lett.* **2017**, 2, 1029-1034, DOI: 10.1021/acsenerylett.7b00054.
- [160] R. Y.-Y. Lin, F.-L. Wu, C.-T. Li, P.-Y. Chen, K.-C. Ho, J. T. Lin, *High-Performance Aqueous/Organic Dye-Sensitized Solar Cells Based on Sensitizers Containing Triethylene Oxide Methyl Ether*. *ChemSusChem.* **2015**, 8, 2503-2513, DOI: 10.1002/cssc.201500589.
- [161] C. S. Krämer, K. Zeitler, T. J. J. Müller, *First synthesis and electronic properties of (hetero)aryl bridged and directly linked redox active phenothiazinyl dyads and triads*. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 8619-8624, DOI: 10.1016/S0040-4039(01)01848-2.
- [162] M. Hauck, R. Turdean, K. Memminger, J. Schönhaber, F. Rominger, T. J. J. Müller, *Luminescent, Redox-Active Diphenothiazine Dumbbells Expanded by Conjugated Arenes and Heteroarenes*. *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 8591-8603, DOI: 10.1021/jo101997t.
- [163] F. Speck, D. Rombach, H.-A. Wagenknecht, *N-Arylphenothiazines as strong donors for photoredox catalysis—pushing the frontiers of nucleophilic addition of alcohols to alkenes*. *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, 15, 52-59, DOI: doi: 10.3762/bjoc.15.5.
- [164] H. Tanaka, K. Shizu, H. Nakanotani, C. Adachi, *Dual Intramolecular Charge-Transfer Fluorescence Derived from a Phenothiazine-Triphenyltriazine Derivative*. *J. Phys. Chem. C.* **2014**, 118, 15985-15994, DOI: 10.1021/jp501017f.

- [165] W. E. Truce, E. M. Kreider, W. W. Brand, *The Smiles and Related Rearrangements of Aromatic Systems*. In *Organic Reactions*, **2011**, pp. 99-215, DOI: 10.1002/0471264180.or018.02.
- [166] J. Cymerman-Craig, W. P. Rogers, G. P. Warwick, *Chemical constitution and anthelmintic activity. II. Preparation of some analogues of phenothiazine*. *Aust. J. Chem.* **1955**, *8*, 252-257, DOI: 10.1071/CH9550252.
- [167] J. Sherwood, J. H. Clark, I. J. S. Fairlamb, J. M. Slattery, *Solvent effects in palladium catalysed cross-coupling reactions*. *Green Chem.* **2019**, *21*, 2164-2213, DOI: 10.1039/C9GC00617F.
- [168] Y. Sunesson, E. Limé, S. O. Nilsson Lill, R. E. Meadows, P.-O. Norrby, *Role of the Base in Buchwald–Hartwig Amination*. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 11961-11969, DOI: 10.1021/jo501817m.
- [169] D. S. Surry, S. L. Buchwald, *Dialkylbiaryl phosphines in Pd-catalyzed amination: a user's guide*. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 27-50, DOI: 10.1039/C0SC00331J.
- [170] M. R. Netherton, G. C. Fu, *Air-Stable Trialkylphosphonium Salts: Simple, Practical, and Versatile Replacements for Air-Sensitive Trialkylphosphines. Applications in Stoichiometric and Catalytic Processes*. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 4295-4298, DOI: 10.1021/ol016971g.
- [171] C.-H. Lee, T. Yamamoto, *Synthesis and characterization of a new class of liquid-crystalline, highly luminescent molecules containing a 2,4,6-triphenyl-1,3,5-triazine unit*. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 3993-3996, DOI: 10.1016/S0040-4039(01)00640-2.
- [172] H. Lee, D. Kim, H.-K. Lee, W. Qiu, N.-K. Oh, W.-C. Zin, K. Kim, *Discotic liquid crystalline materials for potential nonlinear optical applications: synthesis and liquid crystalline behavior of 1,3,5-triphenyl-2,4,6-triazine derivatives containing achiral and chiral alkyl chains at the periphery*. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 1019-1022, DOI: 10.1016/j.tetlet.2003.11.085.
- [173] W. Zhang, C. Zhu, Z. Huang, C. Gong, Q. Tang, X. Fu, *Electrochromic 2,4,6-triphenyl-1,3,5-triazine based esters with electron donor-acceptor structure*. *Org. Electron.* **2019**, *67*, 302-310, DOI: 10.1016/j.orgel.2018.12.041.
- [174] K. Do, H. Choi, K. Lim, H. Jo, J. W. Cho, M. K. Nazeeruddin, J. Ko, *Star-shaped hole transporting materials with a triazine unit for efficient perovskite solar cells*. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10971-10974, DOI: 10.1039/C4CC04550E.
- [175] D.-G. Chen, T.-C. Lin, Y.-A. Chen, Y.-H. Chen, T.-C. Lin, Y.-T. Chen, P.-T. Chou, *Revisiting Dual Intramolecular Charge-Transfer Fluorescence of Phenothiazine-triphenyltriazine Derivatives*. *J. Phys. Chem. C.* **2018**, *122*, 12215-12221, DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b04395.

- [176] I. E. Serdiuk, C. H. Ryoo, K. Kozakiewicz, M. Mońka, B. Liberek, S. Y. Park, *Twisted acceptors in the design of deep-blue TADF emitters: crucial role of excited-state relaxation in the photophysics of methyl-substituted s-triphenyltriazine derivatives*. *J. Mater. Chem. C*. **2020**, *8*, 6052-6062, DOI: 10.1039/C9TC07102D.
- [177] R. A. Gaussian 09, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian, Inc., Wallingford CT. Journal*. **2009**.
- [178] C. Adamo, V. Barone, *Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model*. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158-6170, DOI: 10.1063/1.478522.
- [179] R. B. J. S. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions*. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650-654, DOI: 10.1063/1.438955.
- [180] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters*. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165-195, DOI: 10.1021/cr00002a004.
- [181] F. London, *Théorie quantique des courants interatomiques dans les combinaisons aromatiques*. *J. Phys. Radium*. **1937**, *8*, 397-409, DOI: 10.1051/jphysrad:01937008010039700
- [182] R. Ditchfield, *Self-consistent perturbation theory of diamagnetism*. *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789-807, DOI: 10.1080/00268977400100711.
- [183] K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations*. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251-8260, DOI: 10.1021/ja00179a005.
- [184] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, **2005**.

- [185] C. Krämer, Dissertation, *Di-und Triphenothiazine-neue Modellsysteme für redoxschaltbare molekulare Drähte*. Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2003**.
- [186] A. F. Zahrt, S. V. Athavale, S. E. Denmark, *Quantitative Structure–Selectivity Relationships in Enantioselective Catalysis: Past, Present, and Future*. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 1620-1689, DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00425.
- [187] E. Rosta, A. Warshel, *Origin of Linear Free Energy Relationships: Exploring the Nature of the Off-Diagonal Coupling Elements in S_N2 Reactions*. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 3574-3585, DOI: 10.1021/ct2009329.
- [188] J. N. Brønsted, K. Pedersen, *Die katalytische Zersetzung des Nitramids und ihre physikalisch-chemische Bedeutung* *Z. Phys. Chem.* **1924**, *108U*, 185-235, DOI: 10.1515/zpch-1924-10814.
- [189] A. R. Katritzky, M. Kuanar, S. Slavov, C. D. Hall, M. Karelson, I. Kahn, D. A. Dobchev, *Quantitative Correlation of Physical and Chemical Properties with Chemical Structure: Utility for Prediction*. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 5714-5789, DOI: 10.1021/cr900238d.
- [190] O. Brüchner, T. Reichenbach, M. Sommer, M. Walter, *Substituent Correlations Characterized by Hammett Constants in the Spiropyran–Merocyanine Transition*. *J. Phys. Chem. A.* **2017**, *121*, 2683-2687, DOI: 10.1021/acs.jpca.7b01248.
- [191] L. P. Hammett, *The Effect of Structure upon the Reactions of Organic Compounds. Benzene Derivatives*. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 96-103, DOI: 10.1021/ja01280a022.
- [192] L. P. Hammett, *Linear free energy relationships in rate and equilibrium phenomena*. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1938**, *34*, 156-165, DOI: 10.1039/TF9383400156.
- [193] L. P. Hammett, *Some Relations between Reaction Rates and Equilibrium Constants*. *Chem. Rev.* **1935**, *17*, 125-136, DOI: 10.1021/cr60056a010.
- [194] R. W. Taft, *Polar and Steric Substituent Constants for Aliphatic and o-Benzoate Groups from Rates of Esterification and Hydrolysis of Esters*. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3120-3128, DOI: 10.1021/ja01132a049.
- [195] H. H. Jaffé, *A Reëxamination of the Hammett Equation*. *Chem. Rev.* **1953**, *53*, 191-261, DOI: 10.1021/cr60165a003.
- [196] J. Shorter, *Die Hammett-Gleichung–und was daraus in fünfzig Jahren wurde*. *Chem. Unserer Zeit.* **1985**, *19*, 197-208, DOI: 10.1002/ciuz.19850190604.
- [197] H. C. Brown, Y. Okamoto, *Substituent Constants for Aromatic Substitution*. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1913-1917, DOI: 10.1021/ja01565a039.
- [198] P. R. Wells, *Linear Free Energy Relationships*. *Chem. Rev.* **1963**, *63*, 171-219, DOI: 10.1021/cr60222a005.

- [199] T. Yuho, I. Toshikazu, Y. Yasuhide, *Resonance Effect in Hammett Relationship. I. The Substituent Effect in the Acid Catalyzed Decompositions of ω -Diazoacetophenones in Acetic Acid*. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1959**, 32, 960-965, DOI: 10.1246/bcsj.32.960.
- [200] C. D. Johnson, *The hammett equation*, Cambridge University Press, Cambridge, **1973**.
- [201] E. M. Kosower, D. Hofmann, K. Wallenfels, *Pyridinium Complexes. IV. The Effect of N-Substituents on the Position of the Iodide Charge-transfer Band*. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 2755-2757, DOI: 10.1021/ja00873a023.
- [202] C. Reichardt, R. Müller, *Über Pyridinium-N-phenolat-betaïne und ihre Verwendung zur Charakterisierung der Polarität von Lösungsmitteln, VIII. Der Substituenteneinfluß auf das Elektronenanregungsspektrum der Pyridinium-N-phenolat-betaïne*. *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 1976, 1937-1952, DOI: 10.1002/jlac.197619761102.
- [203] C. Reichardt, *Empirical Parameters of Solvent Polarity as Linear Free-Energy Relationships*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, 18, 98-110, DOI: 10.1002/anie.197900981; *Empirische Parameter der Lösungsmittelpolarität als lineare „Freie Enthalpie“-Beziehungen*. *Angew. Chem.* **1979**, 91, 119-131, DOI: 10.1002/ange.19790910206.
- [204] J. Heinze, *Cyclic Voltammetry—“Electrochemical Spectroscopy”*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, 23, 831-847, DOI: 10.1002/anie.198408313; *Cyclovoltammetrie — die „Spektroskopie“ des Elektrochemikers*. *Angew. Chem.* **1984**, 96, 823-840, DOI: 10.1002/ange.19840961104.
- [205] B. Speiser, *Elektroanalytische Methoden II: Cyclische Voltammetrie*. *Chem. Unserer Zeit.* **1981**, 15, 62-67, DOI: 10.1002/ciuz.19810150206.
- [206] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry*. *J. Chem. Educ.* **2018**, 95, 197-206, DOI: 10.1021/acs.jchemed.7b00361.
- [207] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [208] C. L. Bentley, A. M. Bond, A. F. Hollenkamp, P. J. Mahon, J. Zhang, *Applications of Convolution Voltammetry in Electroanalytical Chemistry*. *Anal. Chem.* **2014**, 86, 2073-2081, DOI: 10.1021/ac4036422.
- [209] M. I. Pilo, G. Sanna, R. Seeber, *Analysis of cyclic voltammetric responses by Fourier transform-based deconvolution and convolution procedures*. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 323, 103-115, DOI: 10.1016/0022-0728(92)80005-O.
- [210] J.-S. Yu, Z.-X. Zhang, *Differentiation, semidifferentiation and semi-integration of a digital signals based on Fourier transformations*. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, 403, 1-9, DOI: 10.1016/0022-0728(95)04328-4.
- [211] I. Kosuke, N. Toshio, K. Toshihiko, H. Chieko, *Experimental Studies of the Liquid Junction Potential between Electrolyte Solutions in Different Solvents. I. Water–*

- Organic Solvent Junctions. Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 783-789, DOI: 10.1246/bcsj.51.783.
- [212] R. R. Gagne, C. A. Koval, G. C. Lisensky, *Ferrocene as an internal standard for electrochemical measurements. Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2854-2855, DOI: 10.1021/ic50211a080.
- [213] P. Zanello, *Electrochemical and X-ray Structural Aspects of Transition Metal Complexes Containing Redox-Active Ferrocene Ligands*. In *Ferrocenes*, Wiley-VCH Weinheim, **2007**, pp. 317-430, DOI: 10.1002/9783527615599.ch07.
- [214] I. Noviandri, K. N. Brown, D. S. Fleming, P. T. Gulyas, P. A. Lay, A. F. Masters, L. Phillips, *The Decamethylferrocenium/Decamethylferrocene Redox Couple: A Superior Redox Standard to the Ferrocenium/Ferrocene Redox Couple for Studying Solvent Effects on the Thermodynamics of Electron Transfer. J. Phys. Chem. B.* **1999**, *103*, 6713-6722, DOI: 10.1021/jp991381+.
- [215] G. A. Mabbott, *An introduction to cyclic voltammetry. J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 697-702, DOI: 10.1021/ed060p697.
- [216] L. Michaelis, *Semiquinones, the Intermediate Steps of Reversible Organic Oxidation-Reduction. Chem. Rev.* **1935**, *16*, 243-286, DOI: 10.1021/cr60054a004.
- [217] T. J. J. Müller, *First synthesis and electronic properties of ring-alkynylated phenothiazines. Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6563-6566, DOI: 10.1016/S0040-4039(99)01402-1.
- [218] I. S. Perețeanu, T. J. J. Müller, *Synthesis and electronic properties of 3,7-dianilino substituted N-hexyl phenothiazines. Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 5127-5135, DOI: 10.1039/C3OB40815A.
- [219] D. P. Hagberg, T. Marinado, K. M. Karlsson, K. Nonomura, P. Qin, G. Boschloo, T. Brinck, A. Hagfeldt, L. Sun, *Tuning the HOMO and LUMO Energy Levels of Organic Chromophores for Dye Sensitized Solar Cells. J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9550-9556, DOI: 10.1021/jo701592x.
- [220] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, *Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency. Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789-794, DOI: 10.1002/adma.200501717.
- [221] B. W. D'Andrade, S. Datta, S. R. Forrest, P. Djurovich, E. Polikarpov, M. E. Thompson, *Relationship between the ionization and oxidation potentials of molecular organic semiconductors. Org. Electron.* **2005**, *6*, 11-20, DOI: 10.1016/j.orgel.2005.01.002.
- [222] D. D. Méndez-Hernández, P. Tarakeshwar, D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, V. Mujica, *Simple and accurate correlation of experimental redox potentials and DFT-*

- calculated HOMO/LUMO energies of polycyclic aromatic hydrocarbons. J. Mol. Model.* **2013**, *19*, 2845-2848, DOI: 10.1007/s00894-012-1694-7.
- [223] A. P. W. Schneeweis, S. T. Hauer, G. J. Reiss, T. J. J. Müller, *Bis[1]benzothieno[1,4]thiazines: Planarity, Enhanced Redox Activity and Luminescence by Thieno-Expansion of Phenothiazine. Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 3582-3590, DOI: 10.1002/chem.201805085.
- [224] A. P. W. Schneeweis, Dissertation, *Bis [1] benzothieno [1, 4] thiazine-Der Weg zum antiaromatischen anellierten 1, 4-Thiazin*. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2019**.
- [225] L. May, T. J. J. Müller, *Electron-Rich Phenothiazine Congeners and Beyond: Synthesis and Electronic Properties of Isomeric Dithieno[1,4]thiazines. Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 12111-12118, DOI: 10.1002/chem.202000137.
- [226] J. Li, C. L. Fisher, J. L. Chen, D. Bashford, L. Noodleman, *Calculation of Redox Potentials and pKa Values of Hydrated Transition Metal Cations by a Combined Density Functional and Continuum Dielectric Theory. Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4694-4702, DOI: 10.1021/ic951428f.
- [227] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. J. Phys. Chem. B.* **2009**, *113*, 6378-6396, DOI: 10.1021/jp810292n.
- [228] J. I. Seeman, *Effect of conformational change on reactivity in organic chemistry. Evaluations, applications, and extensions of Curtin-Hammett Winstein-Holness kinetics. Chem. Rev.* **1983**, *83*, 83-134, DOI: 10.1021/cr00054a001.
- [229] L. May, Dissertation, *Dithienothiazin als starker Donor in funktionellen Chromophoren-Diversitätsorientierte Synthese und physikalisch-organische Charakterisierung*. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2020**.
- [230] S. Bienz, L. Bigler, T. Fox, H. Meier, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 9. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2016**.
- [231] W. Schmidt, *Absorptionsspektrophotometrie*. In *Optische Spektroskopie*, Wiley-VCH Weinheim, **2000**, pp. 123-190, DOI: 10.1002/9783527663323.ch4.
- [232] W. Schmidt, *Lumineszenzspektrophotometrie*. In *Optische Spektroskopie*, Wiley-VCH Weinheim, **2000**, pp. 191-251, DOI: 10.1002/9783527663323.ch5.
- [233] J. R. Lakowicz, *Introduction to Fluorescence*. In *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, Boston, **2006**, pp. 1-26, DOI: 10.1007/978-0-387-46312-4_1.
- [234] Y. Tao, K. Yuan, T. Chen, P. Xu, H. Li, R. Chen, C. Zheng, L. Zhang, W. Huang, *Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials Towards the Breakthrough of Organoelectronics. Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7931-7958, DOI: 10.1002/adma.201402532.

- [235] S. Fery-Forgues, D. Lavabre, *Are Fluorescence Quantum Yields So Tricky to Measure? A Demonstration Using Familiar Stationery Products*. *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 1260, DOI: 10.1021/ed076p1260.
- [236] J. M. Dixon, M. Taniguchi, J. S. Lindsey, *PhotochemCAD 2: A Refined Program with Accompanying Spectral Databases for Photochemical Calculations*. *Photochem. Photobiol.* **2005**, *81*, 212-213, DOI: 10.1111/j.1751-1097.2005.tb01544.x.
- [237] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory*. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454-464, DOI: 10.1016/0009-2614(96)00440-X.
- [238] M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida, D. R. Salahub, *Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory: Characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold*. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 4439-4449, DOI: 10.1063/1.475855.
- [239] R. L. Martin, *Natural transition orbitals*. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 4775-4777, DOI: 10.1063/1.1558471.
- [240] T. Chen, L. Zheng, J. Yuan, Z. An, R. Chen, Y. Tao, H. Li, X. Xie, W. Huang, *Understanding the Control of Singlet-Triplet Splitting for Organic Exciton Manipulating: A Combined Theoretical and Experimental Approach*. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 10923, DOI: 10.1038/srep10923.
- [241] R. Chen, Y. Tang, Y. Wan, T. Chen, C. Zheng, Y. Qi, Y. Cheng, W. Huang, *Promoting Singlet/triplet Exciton Transformation in Organic Optoelectronic Molecules: Role of Excited State Transition Configuration*. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 6225, DOI: 10.1038/s41598-017-05339-4.
- [242] R. C. Hilborn, *Einstein coefficients, cross sections, f values, dipole moments, and all that*. *Am. J. Phys.* **1982**, *50*, 982-986, DOI: 10.1119/1.12937.
- [243] H. Haken, H. C. Wolf, *Wechselwirkung von Molekülen mit Licht: Quantentheoretische Behandlung*. In *Molekülphysik und Quantenchemie: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2003**, pp. 317-347, DOI: 10.1007/978-3-662-08826-5_16.
- [244] M. Hauck, M. Stolte, J. Schönhaber, H.-G. Kuball, T. J. J. Müller, *Synthesis, Electronic, and Electro-Optical Properties of Emissive Solvatochromic Phenothiazinyl Merocyanine Dyes*. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9984-9998, DOI: 10.1002/chem.201100592.
- [245] L. Yang, J.-K. Feng, A.-M. Ren, *Theoretical Study on Electronic Structure and Optical Properties of Phenothiazine-Containing Conjugated Oligomers and Polymers*. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5987-5996, DOI: 10.1021/jo050665p.

- [246] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, 3. Aufl., Springer, Boston, **2006**.
- [247] C. Reichardt, *Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators*. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319-2358, DOI: 10.1021/cr00032a005.
- [248] L. Onsager, *Electric Moments of Molecules in Liquids*. *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1486-1493, DOI: 10.1021/ja01299a050.
- [249] J. Jia, L. Zhu, Y. Wei, Z. Wu, H. Xu, D. Ding, R. Chen, D. Ma, W. Huang, *Triazine-phosphine oxide electron transporter for ultralow-voltage-driven sky blue PHOLEDs*. *J. Mater. Chem. C*. **2015**, *3*, 4890-4902, DOI: 10.1039/C4TC02993C.
- [250] Z. Liu, T. Lu, Q. Chen, *An sp-hybridized all-carboatomic ring, cyclo[18]carbon: Electronic structure, electronic spectrum, and optical nonlinearity*. *Carbon*. **2020**, *165*, 461-467, DOI: 10.1016/j.carbon.2020.05.023.
- [251] T. Lu, F. Chen, *Multwfn: A multifunctional wavefunction analyzer*. *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580-592, DOI: 10.1002/jcc.22885.
- [252] G. Sych, R. Pashazadeh, Y. Danyliv, O. Bezikonny, D. Volyniuk, A. Lazauskas, J. V. Grazulevicius, *Reversibly Switchable Phase-Dependent Emission of Quinoline and Phenothiazine Derivatives towards Applications in Optical Sensing and Information Multi-Coding*. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 2826-2836, DOI: 10.1002/chem.202004657.
- [253] D. Barman, R. Gogoi, K. Narang, P. K. Iyer, *Recent Developments on Multi-Functional Metal-Free Mechanochromic Luminescence and Thermally Activated Delayed Fluorescence Organic Materials*. *Front. Chem.* **2020**, *8*, DOI: 10.3389/fchem.2020.00483.
- [254] P. Data, Y. Takeda, *Recent Advancements in and the Future of Organic Emitters: TADF- and RTP-Active Multifunctional Organic Materials*. *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 1613-1636, DOI: 10.1002/asia.201801791.
- [255] L. Duan, J. Qiao, Y. Sun, Y. Qiu, *Strategies to Design Bipolar Small Molecules for OLEDs: Donor-Acceptor Structure and Non-Donor-Acceptor Structure*. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1137-1144, DOI: 10.1002/adma.201003816.
- [256] P. Ledwon, G. Wiosna-Salyga, M. Chapran, R. Motyka, *The Effect of Acceptor Structure on Emission Color Tuning in Organic Semiconductors with D- π -A- π -D Structures*. *Nanomaterials*. **2019**, *9*, 1179, DOI: 10.3390/nano9081179.
- [257] C. Poriel, J. Rault-Berthelot, S. Thiery, C. Quinton, O. Jeannin, U. Biapo, D. Tondelier, B. Geffroy, *9H-Quinolino[3,2,1-k]phenothiazine: A New Electron-Rich Fragment for Organic Electronics*. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17930-17935, DOI: 10.1002/chem.201603659.

- [258] N. Thejo Kalyani, S. J. Dhoble, *Organic light emitting diodes: Energy saving lighting technology—A review. Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, *16*, 2696-2723, DOI: 10.1016/j.rser.2012.02.021.
- [259] J.-H. Lee, C.-H. Chen, P.-H. Lee, H.-Y. Lin, M.-k. Leung, T.-L. Chiu, C.-F. Lin, *Blue organic light-emitting diodes: current status, challenges, and future outlook. J. Mater. Chem. C.* **2019**, *7*, 5874-5888, DOI: 10.1039/C9TC00204A.
- [260] J. Tang, J. Hua, W. Wu, J. Li, Z. Jin, Y. Long, H. Tian, *New starburst sensitizer with carbazole antennas for efficient and stable dye-sensitized solar cells. Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1736-1745, DOI: 10.1039/C0EE00008F.
- [261] A. Mishra, M. K. R. Fischer, P. Bäuerle, *Metal-Free Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: From Structure: Property Relationships to Design Rules. Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2474-2499, DOI: 10.1002/anie.200804709; *Metallfreie organische Farbstoffe für farbstoffsensibilisierte Solarzellen – von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zu Designregeln. Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2510-2536, DOI: 10.1002/ange.200804709.
- [262] M. Liang, J. Chen, *Arylamine organic dyes for dye-sensitized solar cells. Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3453-3488, DOI: 10.1039/C3CS35372A.
- [263] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Dye-Sensitized Solar Cells. Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595-6663, DOI: 10.1021/cr900356p.
- [264] J. Salunke, X. Guo, Z. Lin, J. R. Vale, N. R. Candeias, M. Nyman, S. Dahlström, R. Österbacka, A. Priimagi, J. Chang, P. Vivo, *Phenothiazine-Based Hole-Transporting Materials toward Eco-friendly Perovskite Solar Cells. ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 3021-3027, DOI: 10.1021/acsaem.9b00408.
- [265] S. Benhattab, A.-N. Cho, R. Nakar, N. Berton, F. Tran-Van, N.-G. Park, B. Schmaltz, *Simply designed carbazole-based hole transporting materials for efficient perovskite solar cells. Org. Electron.* **2018**, *56*, 27-30, DOI: 10.1016/j.orgel.2017.12.031.
- [266] B. Huang, W.-C. Chen, Z. Li, J. Zhang, W. Zhao, Y. Feng, B. Z. Tang, C.-S. Lee, *Manipulation of Molecular Aggregation States to Realize Polymorphism, AIE, MCL, and TADF in a Single Molecule. Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12473-12477, DOI: 10.1002/anie.201806800; *Manipulation of Molecular Aggregation States to Realize Polymorphism, AIE, MCL, and TADF in a Single Molecule. Angew. Chem.* **2018**, *130*, 12653-12657, DOI: 10.1002/ange.201806800.
- [267] I. Hladka, D. Volyniuk, O. Bezikonnyi, V. Kinzhybalo, T. J. Bednarchuk, Y. Danyliv, R. Lytvyn, A. Lazauskas, J. V. Grazulevicius, *Polymorphism of derivatives of tert-butyl substituted acridan and perfluorobiphenyl as sky-blue OLED emitters exhibiting aggregation induced thermally activated delayed fluorescence. J. Mater. Chem. C.* **2018**, *6*, 13179-13189, DOI: 10.1039/C8TC04867C.

- [268] S. Xu, T. Liu, Y. Mu, Y.-F. Wang, Z. Chi, C.-C. Lo, S. Liu, Y. Zhang, A. Lien, J. Xu, *An Organic Molecule with Asymmetric Structure Exhibiting Aggregation-Induced Emission, Delayed Fluorescence, and Mechanoluminescence*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 874-878, DOI: 10.1002/anie.201409767; *An Organic Molecule with Asymmetric Structure Exhibiting Aggregation-Induced Emission, Delayed Fluorescence, and Mechanoluminescence*. *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 888-892, DOI: 10.1002/ange.201409767.
- [269] H. Li, Y. Zhi, Y. Dai, Y. Jiang, Q. Yang, M. Li, P. Li, Y. Tao, H. Li, W. Huang, R. Chen, *Asymmetric Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials With Aggregation-Induced Emission for High-Efficiency Organic Light-Emitting Diodes*. *Front. Chem.* **2020**, *8*, DOI: 10.3389/fchem.2020.00049.
- [270] B. Li, Z. Yang, W. Gong, X. Chen, D. W. Bruce, S. Wang, H. Ma, Y. Liu, W. Zhu, Z. Chi, Y. Wang, *Intramolecular Through-Space Charge Transfer Based TADF-Active Multifunctional Emitters for High Efficiency Solution-Processed OLED*. *Adv. Optical Mater.*, *9*, 2100180, DOI: 10.1002/adom.202100180.
- [271] J. Mei, N. L. C. Leung, R. T. K. Kwok, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Aggregation-Induced Emission: Together We Shine, United We Soar!* *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11718-11940, DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00263.
- [272] Z. Zhao, H. Zhang, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Aggregation-Induced Emission: New Vistas at the Aggregate Level*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 9888-9907, DOI: 10.1002/anie.201916729; *Aggregationsinduzierte Emission: Einblicke auf Aggregatebene*. *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 9972-9993, DOI: 10.1002/ange.201916729.
- [273] Y. Chen, J. W. Y. Lam, R. T. K. Kwok, B. Liu, B. Z. Tang, *Aggregation-induced emission: fundamental understanding and future developments*. *Mater. Horiz.* **2019**, *6*, 428-433, DOI: 10.1039/C8MH01331D.
- [274] J. Chan, S. C. Dodani, C. J. Chang, *Reaction-based small-molecule fluorescent probes for chemoselective bioimaging*. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 973-984, DOI: 10.1038/nchem.1500.
- [275] M. Vendrell, D. Zhai, J. C. Er, Y.-T. Chang, *Combinatorial Strategies in Fluorescent Probe Development*. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4391-4420, DOI: 10.1021/cr200355j.
- [276] M. Schäferling, *The Art of Fluorescence Imaging with Chemical Sensors*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3532-3554, DOI: 10.1002/anie.201105459; *Fluoreszenzbildgebung mit chemischen Sensoren*. *Angew. Chem.* **2021**, *124*, 3590-3614,
- [277] T. Förster, K. Kasper, *Ein Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz*. *Z. Phys. Chem.* **1954**, *1*, 275-277, DOI: 10.1524/zpch.1954.1.5_6.275.

- [278] J. Luo, Z. Xie, J. W. Y. Lam, L. Cheng, H. Chen, C. Qiu, H. S. Kwok, X. Zhan, Y. Liu, D. Zhu, B. Z. Tang, *Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole*. *Chem. Commun.* **2001**, 1740-1741, DOI: 10.1039/B105159H.
- [279] G. G. Stokes, *On the Change of Refrangibility of Light*. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **1852**, 142, 463-562, DOI: 10.1098/rstl.1852.0022.
- [280] Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Aggregation-induced emission*. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 5361-5388, DOI: 10.1039/C1CS15113D.
- [281] J. Mei, Y. Hong, J. W. Y. Lam, A. Qin, Y. Tang, B. Z. Tang, *Aggregation-Induced Emission: The Whole Is More Brilliant than the Parts*. *Adv. Mater.* **2014**, 26, 5429-5479, DOI: 10.1002/adma.201401356.
- [282] C. Zhu, R. T. K. Kwok, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Aggregation-Induced Emission: A Trailblazing Journey to the Field of Biomedicine*. *ACS Appl. Bio Mater.* **2018**, 1, 1768-1786, DOI: 10.1021/acsabm.8b00600.
- [283] H. Zhang, Z. Zhao, P. R. McGonigal, R. Ye, S. Liu, J. W. Y. Lam, R. T. K. Kwok, W. Z. Yuan, J. Xie, A. L. Rogach, B. Z. Tang, *Clusterization-triggered emission: Uncommon luminescence from common materials*. *Mater. Today*. **2020**, 32, 275-292, DOI: 10.1016/j.mattod.2019.08.010.
- [284] B. He, B. Situ, Z. Zhao, L. Zheng, *Promising Applications of AIEgens in Animal Models*. *Small Methods*. **2020**, 4, 1900583, DOI: 10.1002/smtd.201900583.
- [285] J. Li, J. Wang, H. Li, N. Song, D. Wang, B. Z. Tang, *Supramolecular materials based on AIE luminogens (AIEgens): construction and applications*. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, 49, 1144-1172, DOI: 10.1039/C9CS00495E.
- [286] Z. Chi, X. Zhang, B. Xu, X. Zhou, C. Ma, Y. Zhang, S. Liu, J. Xu, *Recent advances in organic mechanofluorochromic materials*. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 3878-3896, DOI: 10.1039/C2CS35016E.
- [287] Y. Q. Dong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Mechanochromic Luminescence of Aggregation-Induced Emission Luminogens*. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, 6, 3429-3436, DOI: 10.1021/acs.jpcllett.5b01090.
- [288] Y. Sagara, T. Kato, *Mechanically induced luminescence changes in molecular assemblies*. *Nat. Chem.* **2009**, 1, 605-610, DOI: 10.1038/nchem.411.
- [289] J. I. Zink, *Triboluminescence*. *Acc. Chem. Res.* **1978**, 11, 289-295, DOI: 10.1021/ar50128a001.
- [290] Z. Yang, Z. Chi, Z. Mao, Y. Zhang, S. Liu, J. Zhao, M. P. Aldred, Z. Chi, *Recent advances in mechano-responsive luminescence of tetraphenylethylene derivatives with aggregation-induced emission properties*. *Mater. Chem. Front.* **2018**, 2, 861-890, DOI: 10.1039/C8QM00062J.

- [291] L. Wang, L. Liu, B. Xu, W. Tian, *Recent Advances in Mechanism of AIE Mechanochromic Materials*. *Chem. Res. Chin. Univ.* **2021**, *37*, 100-109, DOI: 10.1007/s40242-021-0431-0.
- [292] Y. Sagara, S. Yamane, M. Mitani, C. Weder, T. Kato, *Mechanoresponsive Luminescent Molecular Assemblies: An Emerging Class of Materials*. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 1073-1095, DOI: 10.1002/adma.201502589.
- [293] J. Xu, Z. Chi, *Mechanofluorochromism: An Overview*. In *Mechanochromic Fluorescent Materials: Phenomena, Materials and Applications* Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2014**, pp. 1-6, DOI: 10.1039/9781782623229.
- [294] Z. Ma, Z. Wang, M. Teng, Z. Xu, X. Jia, *Mechanically Induced Multicolor Change of Luminescent Materials*. *ChemPhysChem.* **2015**, *16*, 1811-1828, DOI: 10.1002/cphc.201500181.
- [295] Y. Liu, C. Li, Z. Ren, S. Yan, M. R. Bryce, *All-organic thermally activated delayed fluorescence materials for organic light-emitting diodes*. *Nat. Rev. Mater.* **2018**, *3*, 18020, DOI: 10.1038/natrevmats.2018.20.
- [296] Z. Yang, Z. Mao, Z. Xie, Y. Zhang, S. Liu, J. Zhao, J. Xu, Z. Chi, M. P. Aldred, *Recent advances in organic thermally activated delayed fluorescence materials*. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 915-1016, DOI: 10.1039/C6CS00368K.
- [297] Y. Xu, P. Xu, D. Hu, Y. Ma, *Recent progress in hot exciton materials for organic light-emitting diodes*. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 1030-1069, DOI: 10.1039/D0CS00391C.
- [298] R. Ishimatsu, S. Matsunami, T. Kasahara, J. Mizuno, T. Edura, C. Adachi, K. Nakano, T. Imato, *Electrogenerated Chemiluminescence of Donor–Acceptor Molecules with Thermally Activated Delayed Fluorescence*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6993-6996, DOI: 10.1002/anie.201402615; *Electrogenerated Chemiluminescence of Donor–Acceptor Molecules with Thermally Activated Delayed Fluorescence*. *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7113-7116, DOI: 10.1002/ange.201402615.
- [299] Z. Zeng, P. Huang, Y. Kong, L. Tong, B. Zhang, Y. Luo, L. Chen, Y. Zhang, D. Han, L. Niu, *Nanoencapsulation strategy: enabling electrochemiluminescence of thermally activated delayed fluorescence (TADF) emitters in aqueous media*. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 5262-5265, DOI: 10.1039/D1CC01705E.
- [300] P. Huang, B. Zhang, Q. Hu, B. Zhao, Y. Zhu, Y. Zhang, Y. Kong, Z. Zeng, Y. Bao, W. Wang, Y. Cheng, L. Niu, *Polymer Electrochemiluminescence Featuring Thermally Activated Delayed Fluorescence*. *ChemPhysChem.* **2021**, *22*, 726-732, DOI: 10.1002/cphc.202100076.
- [301] X. Xiong, F. Song, J. Wang, Y. Zhang, Y. Xue, L. Sun, N. Jiang, P. Gao, L. Tian, X. Peng, *Thermally Activated Delayed Fluorescence of Fluorescein Derivative for Time-*

- Resolved and Confocal Fluorescence Imaging. J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9590-9597, DOI: 10.1021/ja502292p.
- [302] F. Ni, N. Li, L. Zhan, C. Yang, *Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Time-Resolved Luminescence Imaging and Sensing. Adv. Optical Mater.* **2020**, *8*, 1902187, DOI: 10.1002/adom.201902187.
- [303] M. A. Bryden, E. Zysman-Colman, *Organic thermally activated delayed fluorescence (TADF) compounds used in photocatalysis. Chem. Soc. Rev.* **2021**, DOI: 10.1039/D1CS00198A.
- [304] A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel, S. A. Jenekhe, *Electron Transport Materials for Organic Light-Emitting Diodes. Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4556-4573, DOI: 10.1021/cm049473l.
- [305] G. Hughes, M. R. Bryce, *Electron-transporting materials for organic electroluminescent and electrophosphorescent devices. J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 94-107, DOI: 10.1039/B413249C.
- [306] L. S. Hung, C. H. Chen, *Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices. Mater. Sci. Eng. R Rep.* **2002**, *39*, 143-222, DOI: 10.1016/S0927-796X(02)00093-1.
- [307] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. D. Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund, W. R. Salaneck, *Electroluminescence in conjugated polymers. Nature.* **1999**, *397*, 121-128, DOI: 10.1038/16393.
- [308] L. J. Rothberg, A. J. Lovinger, *Status of and prospects for organic electroluminescence. J. Mater. Res.* **1996**, *11*, 3174-3187, DOI: 10.1557/JMR.1996.0403.
- [309] C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device. J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 5048-5051, DOI: 10.1063/1.1409582.
- [310] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. Nature.* **1998**, *395*, 151-154, DOI: 10.1038/25954.
- [311] X. Yin, Y. He, X. Wang, Z. Wu, E. Pang, J. Xu, J.-a. Wang, *Recent Advances in Thermally Activated Delayed Fluorescent Polymer—Molecular Designing Strategies. Front. Chem.* **2020**, *8*, DOI: 10.3389/fchem.2020.00725.
- [312] C. A. Parker, C. G. Hatchard, *Triplet-singlet emission in fluid solutions. Phosphorescence of eosin. J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1961**, *57*, 1894-1904, DOI: 10.1039/TF9615701894.

- [313] A. Endo, K. Sato, K. Yoshimura, T. Kai, A. Kawada, H. Miyazaki, C. Adachi, *Efficient up-conversion of triplet excitons into a singlet state and its application for organic light emitting diodes*. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 083302, DOI: 10.1063/1.3558906.
- [314] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence*. *Nature*. **2012**, *492*, 234-238, DOI: 10.1038/nature11687.
- [315] Y.-F. Shen, M. Li, W.-L. Zhao, Y.-F. Wang, H.-Y. Lu, C.-F. Chen, *Quinoline-based TADF emitters exhibiting aggregation-induced emission for efficient non-doped organic light-emitting diodes*. *Mater. Chem. Front.* **2021**, *5*, 834-842, DOI: 10.1039/D0QM00628A.
- [316] T. Nishimoto, T. Yasuda, S. Y. Lee, R. Kondo, C. Adachi, *A six-carbazole-decorated cyclophosphazene as a host with high triplet energy to realize efficient delayed-fluorescence OLEDs*. *Mater. Horiz.* **2014**, *1*, 264-269, DOI: 10.1039/C3MH00079F.
- [317] J. Guo, Z. Zhao, B. Z. Tang, *Purely Organic Materials with Aggregation-Induced Delayed Fluorescence for Efficient Nondoped OLEDs*. *Adv. Optical Mater.* **2018**, *6*, 1800264, DOI: 10.1002/adom.201800264.
- [318] M. R. Bryce, *Aggregation-induced delayed fluorescence (AIDF) materials: a new breakthrough for nondoped OLEDs*. *Sci. China Chem.* **2017**, *60*, 1561-1562, DOI: 10.1007/s11426-017-9161-4.
- [319] X. Liang, Z.-L. Tu, Y.-X. Zheng, *Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials: Towards Realization of High Efficiency through Strategic Small Molecular Design*. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 5623-5642, DOI: 10.1002/chem.201805952.
- [320] S. Gan, W. Luo, B. He, L. Chen, H. Nie, R. Hu, A. Qin, Z. Zhao, B. Z. Tang, *Integration of aggregation-induced emission and delayed fluorescence into electronic donor-acceptor conjugates*. *J. Mater. Chem. C.* **2016**, *4*, 3705-3708, DOI: 10.1039/C5TC03588K.
- [321] J. Huang, H. Nie, J. Zeng, Z. Zhuang, S. Gan, Y. Cai, J. Guo, S.-J. Su, Z. Zhao, B. Z. Tang, *Highly Efficient Nondoped OLEDs with Negligible Efficiency Roll-Off Fabricated from Aggregation-Induced Delayed Fluorescence Luminogens*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 12971-12976, DOI: 10.1002/anie.201706752; *Highly Efficient Nondoped OLEDs with Negligible Efficiency Roll-Off Fabricated from Aggregation-Induced Delayed Fluorescence Luminogens*. *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 13151-13156, DOI: 10.1002/ange.201706752.
- [322] N. Aizawa, C.-J. Tsou, I. S. Park, T. Yasuda, *Aggregation-induced delayed fluorescence from phenothiazine-containing donor-acceptor molecules for high-efficiency non-doped organic light-emitting diodes*. *Polymer J.* **2017**, *49*, 197-202, DOI: 10.1038/pj.2016.82.

- [323] Z. Xie, C. Chen, S. Xu, J. Li, Y. Zhang, S. Liu, J. Xu, Z. Chi, *White-Light Emission Strategy of a Single Organic Compound with Aggregation-Induced Emission and Delayed Fluorescence Properties*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7181-7184, DOI: 10.1002/anie.201502180; *White-Light Emission Strategy of a Single Organic Compound with Aggregation-Induced Emission and Delayed Fluorescence Properties*. *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7287-7290, DOI: 10.1002/ange.201502180.
- [324] J. Yang, J. Qin, P. Geng, J. Wang, M. Fang, Z. Li, *Molecular Conformation-Dependent Mechanoluminescence: Same Mechanical Stimulus but Different Emissive Color over Time*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14174-14178, DOI: 10.1002/anie.201809463; *Molecular Conformation-Dependent Mechanoluminescence: Same Mechanical Stimulus but Different Emissive Color over Time*. *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 14370-14374, DOI: 10.1002/ange.201809463.
- [325] M. Okazaki, Y. Takeda, P. Data, P. Pander, H. Higginbotham, A. P. Monkman, S. Minakata, *Thermally activated delayed fluorescent phenothiazine–dibenzo[a,j]phenazine–phenothiazine triads exhibiting tricolor-changing mechanochromic luminescence*. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 2677-2686, DOI: 10.1039/C6SC04863C.
- [326] A. Ekbote, S. M. Mobin, R. Misra, *Stimuli-responsive phenothiazine-based donor–acceptor isomers: AIE, mechanochromism and polymorphism*. *J. Mater. Chem. C.* **2020**, *8*, 3589-3602, DOI: 10.1039/C9TC05192A.
- [327] K. Zheng, H. Yang, F. Ni, Z. Chen, S. Gong, Z. Lu, C. Yang, *Multifunctional Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters and Insight into Multicolor-Mechanochromism Promoted by Weak Intra- and Intermolecular Interactions*. *Adv. Optical Mater.* **2019**, *7*, 1900727, DOI: 10.1002/adom.201900727.
- [328] C. Wang, W. Chi, Q. Qiao, D. Tan, Z. Xu, X. Liu, *Twisted intramolecular charge transfer (TICT) and twists beyond TICT: from mechanisms to rational designs of bright and sensitive fluorophores*. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 12656-12678, DOI: 10.1039/D1CS00239B.
- [329] G. Zhang, J. Sun, P. Xue, Z. Zhang, P. Gong, J. Peng, R. Lu, *Phenothiazine modified triphenylacrylonitrile derivatives: AIE and mechanochromism tuned by molecular conformation*. *J. Mater. Chem. C.* **2015**, *3*, 2925-2932, DOI: 10.1039/C4TC02925A.
- [330] B. H. Jhun, D. Y. Jeong, S. Nah, S. Y. Park, Y. You, *Novel anti-Kasha fluorophores exhibiting dual emission with thermally activated delayed fluorescence through detouring triplet manifolds*. *J. Mater. Chem. C.* **2021**, *9*, 7083-7093, DOI: 10.1039/D1TC00660F.

- [331] T. Jadhav, B. Dhokale, S. M. Mobin, R. Misra, *Aggregation induced emission and mechanochromism in pyrenoimidazoles*. *J. Mater. Chem. C*. **2015**, *3*, 9981-9988, DOI: 10.1039/C5TC02181B.
- [332] K. Wang, Y.-Z. Shi, C.-J. Zheng, W. Liu, K. Liang, X. Li, M. Zhang, H. Lin, S.-L. Tao, C.-S. Lee, X.-M. Ou, X.-H. Zhang, *Control of Dual Conformations: Developing Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters for Highly Efficient Single-Emitter White Organic Light-Emitting Diodes*. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2018**, *10*, 31515-31525, DOI: 10.1021/acsami.8b08083.
- [333] M. K. Etherington, F. Franchello, J. Gibson, T. Northey, J. Santos, J. S. Ward, H. F. Higginbotham, P. Data, A. Kurowska, P. L. Dos Santos, D. R. Graves, A. S. Batsanov, F. B. Dias, M. R. Bryce, T. J. Penfold, A. P. Monkman, *Regio- and conformational isomerization critical to design of efficient thermally-activated delayed fluorescence emitters*. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14987, DOI: 10.1038/ncomms14987.
- [334] M. Gao, Y. Tian, J. Yang, X. Li, M. Fang, Z. Li, *The same molecule but a different molecular conformation results in a different room temperature phosphorescence in phenothiazine derivatives*. *J. Mater. Chem. C*. **2021**, *9*, 15375-15380, DOI: 10.1039/D1TC03460J.
- [335] N. A. Kukhta, R. Huang, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, F. B. Dias, *Achieving Conformational Control in Room-Temperature Phosphorescence and Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters by Functionalization of the Central Core*. *J. Phys. Chem. C*. **2019**, *123*, 26536-26546, DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b08238.
- [336] D. de Sa Pereira, D. R. Lee, N. A. Kukhta, K. H. Lee, C. L. Kim, A. S. Batsanov, J. Y. Lee, A. P. Monkman, *The effect of a heavy atom on the radiative pathways of an emitter with dual conformation, thermally-activated delayed fluorescence and room temperature phosphorescence*. *J. Mater. Chem. C*. **2019**, *7*, 10481-10490, DOI: 10.1039/C9TC02477H.
- [337] C. Bodea, M. Raileanu, *Über Phenthiazone, III Brom-phenthiazine und Brom-phenthiazone*. *Liebigs Ann. Chem.* **1960**, *631*, 194-198, DOI: 10.1002/jlac.19606310124.
- [338] P. Beak, C.-W. Chen, *Relative rates of deprotonation and of bromine-lithium exchange by organolithium reagents: interpretation of some deceptive results*. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 4979-4980, DOI: 10.1016/S0040-4039(01)80830-3.
- [339] L. Levi, Dissertation, *Synthese und Eigenschaften von Phenothiazinyl-Merocyaninen mit konjugierten und nichtkonjugierten Donoren für neuartige DSSC-Farbstoffe*. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2016**.
- [340] T. Eicher, S. Hauptmann, A. Speicher, *The chemistry of heterocycles: structures, reactions, synthesis, and applications*, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.

- [341] A. R. Katritzky, C. A. Ramsden, J. A. Joule, V. V. Zhdankin, *Handbook of heterocyclic chemistry*, 3. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **2010**.
- [342] C. Lamberth, J. Dinges, *The Significance of Heterocycles for Pharmaceuticals and Agrochemicals*. In *Bioactive Heterocyclic Compound Classes: Pharmaceuticals*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, pp. 1-20, DOI: 10.1002/9783527664450.ch1.
- [343] D. M. Sedgwick, R. Román, P. Barrio, A. A. Trabanco, S. Fustero, *Biorelevant fluorine-containing N-heterocycles*. In *Fluorine in Life Sciences: Pharmaceuticals, Medicinal Diagnostics, and Agrochemicals*, Academic Press, **2019**, pp. 575-606, DOI: 10.1016/B978-0-12-812733-9.00016-7.
- [344] E. Vitaku, D. T. Smith, J. T. Njardarson, *Analysis of the Structural Diversity, Substitution Patterns, and Frequency of Nitrogen Heterocycles among U.S. FDA Approved Pharmaceuticals*. *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 10257-10274, DOI: 10.1021/jm501100b.
- [345] M. M. Heravi, V. Zadsirjan, *Prescribed drugs containing nitrogen heterocycles: an overview*. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 44247-44311, DOI: 10.1039/D0RA09198G.
- [346] Y. Özkay, İ. Işıksığ, Z. İncesu, G. Akalın, *Synthesis of 2-substituted-N-[4-(1-methyl-4,5-diphenyl-1H-imidazole-2-yl)phenyl]acetamide derivatives and evaluation of their anticancer activity*. *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, *45*, 3320-3328, DOI: 10.1016/j.ejmech.2010.04.015.
- [347] H.-C. Zhang, C. K. Derian, D. F. McComsey, K. B. White, H. Ye, L. R. Hecker, J. Li, M. F. Addo, D. Croll, A. J. Eckardt, C. E. Smith, Q. Li, W.-M. Cheung, B. R. Conway, S. Emanuel, K. T. Demarest, P. Andrade-Gordon, B. P. Damiano, B. E. Maryanoff, *Novel Indolylindazolylmaleimides as Inhibitors of Protein Kinase C- β : Synthesis, Biological Activity, and Cardiovascular Safety*. *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 1725-1728, DOI: 10.1021/jm049478u.
- [348] P. D. Davis, C. H. Hill, G. Lawton, J. S. Nixon, S. E. Wilkinson, S. A. Hurst, E. Keech, S. E. Turner, *Inhibitors of protein kinase C. 1. 2,3-bisarylmalimides*. *J. Med. Chem.* **1992**, *35*, 177-184, DOI: 10.1021/jm00079a024.
- [349] M. E. Hom, A. E. Ondrus, T. Sakata-Kato, P. G. Rack, J. K. Chen, *Bicyclic Imidazolium Inhibitors of Gli Transcription Factor Activity*. *ChemMedChem.* **2020**, *15*, 1044-1049, DOI: 10.1002/cmdc.202000169.
- [350] T. Bzeih, D. Lamaa, G. Frison, A. Hachem, N. Jaber, J. Bignon, P. Retailleau, M. Alami, A. Hamze, *Csp²-Csp² and Csp²-N Bond Formation in a One-Pot Reaction between N-Tosylhydrazones and Bromonitrobenzenes: An Unexpected Cyclization to Substituted Indole Derivatives*. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 6700-6703, DOI: 10.1021/acs.orglett.7b03422.

- [351] P. Saha, D. Panda, D. Müller, A. Maity, H. Schwalbe, J. Dash, *In situ formation of transcriptional modulators using non-canonical DNA i-motifs*. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 2058-2067, DOI: 10.1039/D0SC00514B.
- [352] Y. Tao, C. Yang, J. Qin, *Organic host materials for phosphorescent organic light-emitting diodes*. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2943-2970, DOI: 10.1039/C0CS00160K.
- [353] K. Nozaki, K. Takahashi, K. Nakano, T. Hiyama, H.-Z. Tang, M. Fujiki, S. Yamaguchi, K. Tamao, *The Double N-Arylation of Primary Amines: Toward Multisubstituted Carbazoles with Unique Optical Properties*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2051-2053, DOI: 10.1002/anie.200250648; *The Double N-Arylation of Primary Amines: Toward Multisubstituted Carbazoles with Unique Optical Properties*. *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2097-2099, DOI: 10.1002/ange.200250648.
- [354] S. Maddala, C.-L. Chung, S.-Y. Wang, K. Kollimalayan, H.-L. Hsu, P. Venkatakrishnan, C.-P. Chen, Y. J. Chang, *Forming a Metal-Free Oxidatively Coupled Agent, Bicarbazole, as a Defect Passivation for HTM and an Interfacial Layer in a p-i-n Perovskite Solar Cell Exhibits Nearly 20% Efficiency*. *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 127-138, DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b02720.
- [355] K. Muneuchi, M. Sasaki, H. Sasabe, C. Adachi, *3,6-Diarylcarbazole Derivatives as a Host Material in Organic Electrophosphorescent Diodes*. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2010**, *49*, 080208, DOI: 10.1143/jjap.49.080208.
- [356] X. Zhao, M. Wang, *Organic hole-transporting materials for efficient perovskite solar cells*. *Mater. Today Energy.* **2018**, *7*, 208-220, DOI: 10.1016/j.mtener.2017.09.011.
- [357] X. Chen, J. Mihalic, P. Fan, L. Liang, M. Lindstrom, S. Wong, Q. Ye, Y. Fu, J. Jaen, J.-L. Chen, K. Dai, L. Li, *Discovery and characterization of a potent and selective antagonist of melanin-concentrating hormone receptor 2*. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2012**, *22*, 363-366, DOI: 10.1016/j.bmcl.2011.10.125.
- [358] M. Majchrzak, M. Grzelak, B. Marciniak, *Synthesis of novel styryl-N-isopropyl-9H-carbazoles for designing trans-conjugated regular silicon hybrid materials*. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 9406-9415, DOI: 10.1039/C6OB01560C.
- [359] M. Watanabe, M. Nishiyama, T. Yamamoto, Y. Koie, *Palladium/P(t-Bu)₃-catalyzed synthesis of N-aryl azoles and application to the synthesis of 4,4',4''-tris(N-azoly)triphenylamines*. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 481-483, DOI: 10.1016/S0040-4039(99)02096-1.
- [360] D. B. G. Williams, M. Lawton, *Drying of Organic Solvents: Quantitative Evaluation of the Efficiency of Several Desiccants*. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8351-8354, DOI: 10.1021/jo101589h.

- [361] G. Jones, W. R. Jackson, C. Y. Choi, W. R. Bergmark, *Solvent effects on emission yield and lifetime for coumarin laser dyes. Requirements for a rotatory decay mechanism. J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 294-300, DOI: 10.1021/j100248a024.
- [362] N. Leventis, M. Chen, C. Sotiriou-Leventis, *Synthesis of Substituted Phenothiazines Analogous to Methylene Blue by Electrophilic and Nucleophilic Aromatic Substitutions in Tandem. A Mechanistic Perspective. Tetrahedron.* **1997**, *53*, 10083-10092, DOI: 10.1016/S0040-4020(97)00349-9.
- [363] Z. H. Li, M. S. Wong, *Synthesis and Functional Properties of End-Dendronized Oligo(9,9-diphenyl)fluorenes. Org. Lett.* **2006**, *8*, 1499-1502, DOI: 10.1021/ol0604062.
- [364] S. Seifert, D. Schmidt, K. Shoyama, F. Würthner, *Base-Selective Five- versus Six-Membered Ring Annulation in Palladium-Catalyzed C–C Coupling Cascade Reactions: New Access to Electron-Poor Polycyclic Aromatic Dicarboximides. Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7595-7600, DOI: 10.1002/anie.201702889; *Base-Selective Five- versus Six-Membered Ring Annulation in Palladium-Catalyzed C–C Coupling Cascade Reactions: New Access to Electron-Poor Polycyclic Aromatic Dicarboximides. Angew. Chem.* **2017**, *129*, 7703-7708, DOI: 10.1002/ange.201702889.
- [365] G. Trippé-Allard, J.-C. Lacroix, *Synthesis of nitro- and amino-functionalized π -conjugated oligomers incorporating 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) units. Tetrahedron.* **2013**, *69*, 861-866, DOI: 10.1016/j.tet.2012.10.088.
- [366] H. Tanaka, K. Shizu, H. Nakanotani, C. Adachi, *Twisted Intramolecular Charge Transfer State for Long-Wavelength Thermally Activated Delayed Fluorescence. Chem. Mater.* **2013**, *25*, 3766-3771, DOI: 10.1021/cm402428a.
- [367] M. Sailer, A. W. Franz, T. J. J. Müller, *Synthesis and Electronic Properties of Monodisperse Oligophenothiazines. Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2602-2614, DOI: 10.1002/chem.200701341.
- [368] T. Okamoto, M. Kuratsu, M. Kozaki, K. Hirotsu, A. Ichimura, T. Matsushita, K. Okada, *Remarkable Structure Deformation in Phenothiazine Trimer Radical Cation. Org. Lett.* **2004**, *6*, 3493-3496, DOI: 10.1021/ol048698z.
- [369] M. Sailer, R.-A. Gropeanu, T. J. J. Müller, *Practical Synthesis of Iodo Phenothiazines. A Facile Access to Electrophore Building Blocks. J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7509-7512, DOI: 10.1021/jo034555z.
- [370] W.-J. Yoo, T. Tsukamoto, S. Kobayashi, *Visible Light-Mediated Ullmann-Type C–N Coupling Reactions of Carbazole Derivatives and Aryl Iodides. Org. Lett.* **2015**, *17*, 3640-3642, DOI: 10.1021/acs.orglett.5b01645.
- [371] P. Xu, E.-U. Würthwein, C. G. Daniliuc, A. Studer, *Transition-Metal-Free Ring-Opening Silylation of Indoles and Benzofurans with (Diphenyl-tert-butylsilyl)lithium. Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 13872-13875, DOI: 10.1002/anie.201707309;

Übergangsmetallfreie ringöffnende Silylierung von Indolen und Benzofuranen mit (Diphenyl-tert-butylsilyl)lithium. *Angew. Chem.* **2017**, 129, 14060-14063, DOI: 10.1002/ange.201707309.

